

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543

**ТИГЕЛЬНЫЙ АТОМИЗАТОР С ФУНКЦИЕЙ ОТДЕЛЕНИЯ
МАТРИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ****Валентин Николаевич Орешкин¹, Григорий Ильич Цизин²**¹ Институт фундаментальных проблем биологии РАН ФИЦ ПНЦБИ РАН² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии**Автор, ответственный за переписку:** Григорий Ильич Цизин, tsisin@analyt.chem.msu.ru

Аннотация. Предложена конструкция тигельного электротермического атомизатора с вертикальным расположением зон испарения, конденсации и атомизации в графитовых цилиндрических блоках с поперечным нагревом. В такой цилиндрической колонке проводили термообработку – испарение твердого образца и конденсацию паров, а затем испарение конденсата в зону атомизации, в которой происходит фильтрация паров через пористую среду графитового фильтра в аналитическую зону. Благодаря отделению матричных компонентов и уменьшению помех улучшены метрологические характеристики определения элементов в твердых органоминеральных образцах.

Ключевые слова: электротермический атомно-абсорбционный анализ, тигельный атомизатор, подавление помех, определение следов элементов, анализ природных объектов

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-3-256-264

Финансирование. Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки № 122041200035-2 и темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7.

Для цитирования: Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Тигельный атомизатор с функцией отделения матричных компонентов для атомно-абсорбционного определения элементов в твердых образцах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 3. С. 256–264.

ORIGINAL ARTICLE

**CRUCIBLE ATOMIZER WITH THE FUNCTION OF SEPARATING
MATRIX COMPONENTS FOR ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION
OF ELEMENTS IN SOLID SAMPLES****Valentin N. Oreshkin¹, Grigory I. Tsysin²**¹ Institute of Basic Biological Problems RAS² Division of analytical Chemistry, Moscow State University**Corresponding author:** Grigory I. Tsysin, tsisin@analyt.chem.msu.ru

Abstract. A design is proposed for a crucible electrothermal atomizer with a vertical arrangement of evaporation, condensation, and atomization zones in graphite cylindrical blocks with transverse heating. In such a cylindrical column, heat treatment was carried out – the evaporation of a solid sample and the condensation of vapors, and then the evaporation of the condensate into the atomization

zone, in which vapors are filtered through the porous medium of the graphite filter into the analytical zone. Due to the separation of matrix components and the reduction of interference, the metrological characteristics of the determination of elements in solid organomineral samples are improved.

Keywords: electrothermal atomic absorption analysis, crucible atomizer, interference suppression, determination of trace elements, analysis of natural objects

Financial Support. The work was carried out within the framework of the Ministry of Education and Science project No. 122041200035-2 and the topic of the state task AAAA21-121011990021-7.

For citation: Oreshkin V.N., Tsysin G.I. Crucible Atomizer with the Function of Separating Matrix Components for Atomic Absorption Determination of Elements in Solid Samples // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2023. T. 64. № 3. S. 256–264.

При проведении экологического контроля и в геохимии для решения современных научных и практических задач важно определять редкие и рассеянные элементы (Ag, Cd, Hg, Pb, Tl и др.) в объектах окружающей среды и геологических образцах. Часто применяют высокочувствительные методы аналитической спектроскопии, в частности, электротермический атомно-абсорбционный (АА) анализ. Этот метод позволяет напрямую определять элементы в твердых образцах и концентратах с использованием графитовых электротермических атомизаторов. Следовательно, можно исключить трудоемкие стадии химической пробоподготовки, упростить аналитический цикл, уменьшить риски потерь элементов или внесения загрязнений (существенная проблема при определении следового количества элементов) [1, 2]. Прямой АА-анализ твердых образцов и концентратов имеет длительную историю развития [3, 4] и, судя по обзорным публикациям после 2000 г., неизменно продолжает оставаться актуальным направлением и в практической реализации последовательных одноэлементных определений, и в перспективных разработках одновременного многоэлементного анализа [1, 4–16].

При определении элементов в твердых образцах сложного состава (горные породы, почвы, донные осадки, концентраты и взвеси природных вод и др.) необходимо уменьшать влияние состава вследствие поступления в аналитическую зону электротермического атомизатора газовой фазы образца, содержащей и матричные элементы, и частицы. В АА-анализе для термообработки и атомизации твердых образцов предложены одноступенчатые (одностадийные) и двухступенчатые (двухстадийные, с

независимым отдельным нагревом нескольких зон) графитовые кюветы, печи, тигли, стержни, капсулы и другие устройства [3, 4, 8–12, 14, 17–32]. Конструкции атомизаторов постоянно совершенствовались в целях более эффективного уменьшения неселективных помех и матричных влияний, используя разные подходы и, прежде всего, оптимизацию стадий термического разложения – озоления и атомизации твердого образца с испарением в нагретую изотермическую аналитическую зону. В экспериментальных моделях атомизаторов нередко отделяют матричные компоненты (концентрируют аналиты), используя давний приоритетный опыт исследований в атомно-эмиссионном (АЭ) анализе [17], например, включают в аналитический цикл способ фильтрации (диффузии) паров образца через графит или способ селективного фракционного испарения образца – конденсации паров на специальной поверхности для последующего анализа конденсата. При этом эффективность двухстадийных атомизаторов признана (по крайней мере для определения ряда летучих-среднелетучих редких элементов), но эти модели не являются обычными в практике рутинного анализа [4, 8, 9, 12, 14, 22–24]. В графитовой кювете Б.В. Львова, первом электротермическом атомизаторе, образец помещают на независимо нагреваемый электрод и испаряют в изотермическую аналитическую зону. Обстоятельства замены кюветы на одноступенчатую, одностадийную неизотермическую печь Массмана известны (замены могло и не быть): «Эта “модернизация” графитовой кюветы оказалась в какой-то степени роковой в дальнейшей судьбе ЭТА» [4]. Действительно, велики многолетние усилия аналитиков по «спасению» графито-

вой печи [4–11, 14]. Опираясь на опыт авторов, можно заключить, что двухстадийные атомизаторы не являются сложными устройствами (2–3 графитовых блока с независимым нагревом) с учетом современных технологий изготовления и возможности автоматизированного управления режимом нагрева с минимальным участием оператора. Однако по сравнению с одностадийными атомизаторами они имеют более сложную конструкцию, а кроме того, при их использовании возрастают длительность процедуры анализа и требования к квалификации персонала. Однако все это компенсируется возможностью прямого определения следов редких элементов в больших навесках твердых образцов без химической пробоподготовки. Продолжение работ по усовершенствованию конструкции электротермических атомизаторов, позволяющих «чисто» (без растворения) отделять матричные компоненты (концентрировать аналиты в рабочем объеме), важно для укрепления позиций в последовательном одноэлементном АА анализе твердых образцов, в частности, в целях экологических и геохимических исследований [12] и для перспектив развития вариантов одновременного определения аналитов [14, 15]. Здесь особо следует выделить обширный обзор [14] (публикации с начала развития ЭТА), содержащий разделы «Атомизаторы», «Альтернативные атомизаторы...». Автор [14] придает большое значение дальнейшей разработке систем атомизации с отделением матрицы и эффективной реализации прямого анализа твердых образцов. В работе [25] успешно проведено одновременное АА-определение трех элементов (Cd, Pb, Hg) в твердых образцах речной и морской взвеси с применением стадий фракционного концентрирования в двухстадийных тигельных атомизаторах. Позднее на базе графитового тигля (и стержня) был предложен блочно-модульный принцип конструирования двухстадийных атомизаторов твердых образцов с несколькими вертикально расположенными графитовыми блоками (зонами) с независимым поперечным нагревом [12]. Простые модели графитового цилиндрического тигля с поперечным нагревом, как известно, изначально были специализированы в АА-анализе, а ранее в АЭ-методе [17] именно для испарения – атомизации больших навесок твердых образцов (до 30–50 мг и более), что обеспечивает дополнительные возможности для снижения пределов обнаружения элементов. Благодаря «идеальной» форме тигли

особенно пригодны для конструирования двухстадийных атомизаторов, они часто являлись составной частью систем «испаритель – приемник» для предварительной фракционной конденсации паров образца на вспомогательной ненагреваемой или нагреваемой в определенном режиме поверхности [17, 20, 21, 28, 30]. В тигельных атомизаторах проводили также фильтрацию паров образцов через пористое дно или пористые графитовые диафрагмы [3, 12, 17, 19].

Однако эти способы, применяемые порознь, не всегда достаточны для необходимого подавления помех и решения аналитических задач. Соответственно, возникает вопрос о конструировании атомизатора для использования двух способов в одном аналитическом цикле при определении следов элементов в твердых образцах сложного состава. В настоящем сообщении предложена подходящая для этого модель тигельного двухстадийного атомизатора.

Экспериментальная часть

Оборудование. В работе использовали, как и ранее, АА-спектрофотометр «Сатурн-2» и экспериментальную АА-, АФ-установку [12, 20, 32]. Приборы оснащены модификациями блока атомизации, рассмотренного в работе [20] с 2–3 парами сменных охлаждаемых графитовых держателей-электроконтактов [8], между которыми помещали усовершенствованные экспериментальные модели графитовых атомизаторов типа тигель-цилиндр-цилиндр (рис. 1, 2). Независимые контакты обеспечивают отдельный нагрев тигля и двух цилиндров от источников питания. Блоки атомизатора изготовлены из мелкозернистого газопроницаемого графита типа МПГ [33]. Тигли и цилиндры могут быть выполнены с пиролитическим покрытием для уменьшения диффузионных потерь элементов. В экспериментах использовали тигли и цилиндры высотой ≤ 12 мм; внутренний диаметр тигля и цилиндров составлял 3–5 и 3,5–6,0 мм соответственно. Внешний и внутренний диаметры трубки составляли соответственно 3–5 и 2–4 мм. Блоки атомизатора обжигали при температуре не менее 2000 °С для удаления возможных загрязняющих компонентов.

Образцы. Анализировали более 100 образцов почв, донных осадков, концентратов и взвесей природных вод, полученных при проведении экологических работ в районе Приокско-террасного государственного заповедника (пойма р. Ока), а также коллекционные образ-

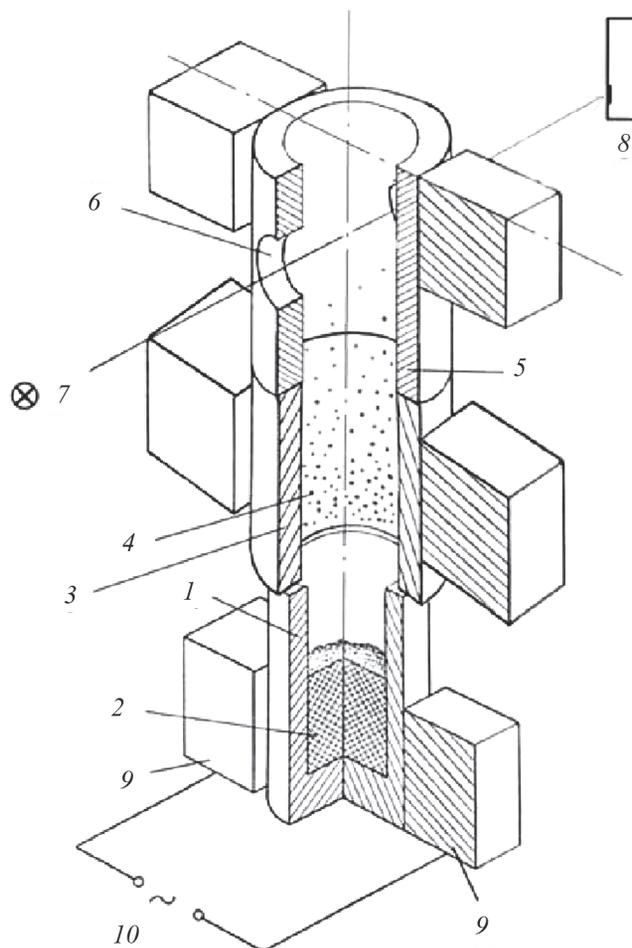


Рис. 1. Графитовый тигельный электротермический атомизатор твердых образцов и концентратов для проведения стадии отделения матричных компонентов фракционной конденсацией (1 – тигель, 2 – твердый образец, 3 – первый цилиндр, 4 – зона конденсации, 5 – второй цилиндр, 6 – аналитическая зона, 7 – источник излучения, 8 – спектрофотометр, 9 – независимые графитовые держатели – электроконтакты, 10 – источник питания)

цы морских осадков и взвесей [32]. Подготовка нефiltroванных и фильтрованных образцов речной воды заключалась в концентрировании элементов на ДЭТАТА-сорбенте в статических и динамических (в тигле-микроколоне) условиях из растворов без добавок и с добавками определяемых элементов) [34].

В тигли помещали порошкообразные образцы и концентраты (5–50 мг) без подготовки или чаще разбавленные графитовым порошком (1:1, 1:5). Образцы сравнения готовили введением растворов элементов в графитовый порошок и в реальные выбранные образцы разного состава. Эти образцы также смешивали в разных соотношениях с графитовым порошком и минеральным стандартом состава G-2 с известными содержаниями элементов (для получения дополнительной информации о структурных особенностях сигналов абсорбции).

Определение элементов. Соотношение органических и минеральных фаз в образцах сильно изменялось, поэтому режим работы атомизатора оптимизировали на двух стадиях в некоторых пределах. В табл. 1, 2 приведены результаты определения элементов в отдельных образцах и указаны конкретные значения температуры и длительность стадии. На первой стадии (озоление и фракционное испарение твердого образца – конденсация паров) температуру тигля с образцом постепенно (15–30 с) увеличивали до 1700–2100 °С. На второй стадии (испарение – атомизация конденсата) импульсно нагревали (3–8 с) первый и с некоторым опережением второй цилиндр до 1600–1900 °С при выдерживании нагрева тигля. Пары конденсата за счет фильтрации (диффузии) через поры графитовой трубки поступали в ее внутренний объем (аналитическую зону). Для накопления конденсата

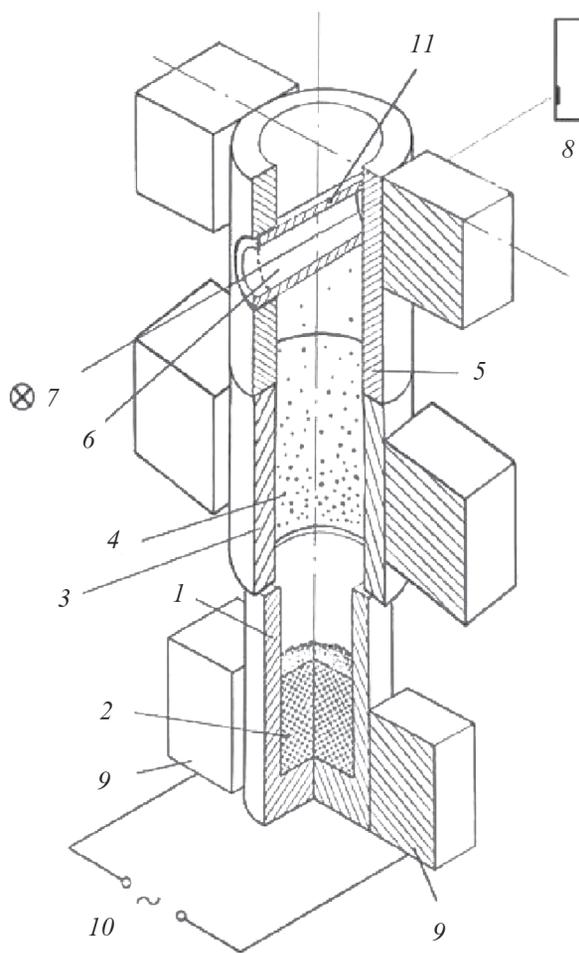


Рис. 2. Графитовый тигельный электротермический атомизатор твердых образцов и концентратов для проведения двух стадий отделения матричных компонентов (фракционная конденсация – фильтрация) (1 – тигель, 2 – твердый образец, 3 – первый цилиндр, 4 – зона конденсации, 5 – второй цилиндр, 6 – графитовая трубка с аналитической зоной, 7 – источник излучения, 8 – спектрофотометр, 9 – независимые графитовые держатели – электроконтакты, 10 – источник питания, 11 – графитовая пористая трубка)

Т а б л и ц а 1

Отношение сигнала абсорбции элемента к сигналу абсорбции неселективного поглощения при анализе твердого образца донного осадка

Элемент	Одна стадия фракционного испарения*	Две стадии фракционного испарения*	Фракционное испарение – фильтрация, данная работа
Ag	0,42	1,23	5,9
Cd	0,53	1,75	9,4
Pb	<0,2	0,64	3,8

*Данные взяты из работы [32].

Т а б л и ц а 2

Результаты определения элементов природных объектов (р. Ока, район Приокско-террасного государственного заповедника)

Элемент, мг, кг/л	Концентрат речной воды (ДЭТАГА-сорбент+взвесь), ppm			Донный осадок, ppm			Аллювиальная пойменная почва, ppm			Стандарт G-2 (гранит), ppm	
	фракционное испарение – фильтрация	фракционное испарение	сорбционный AA-метод	фракционное испарение – фильтрация	фракционное испарение	сорбционный AA-метод	фракционное испарение – фильтрация	фракционное испарение	сорбционный AA-метод	фракционное испарение – фильтрация	литературные данные
Ag	0	0,08±0,01	0,075±0,010	0,11±0,03	0,10±0,02	0,10	0,09±0,01	<0,2	0,085	0,035	0,040
	0,1	0,17±0,03	0,13±0,05	0,25±0,05	0,20±0,03	0,22	0,20±0,05	<0,2			
Cd	0	0,30±0,07	0,31±0,08	0,17±0,04	0,23	0,22	0,15±0,03	<0,1	0,12	0,23	0,16
	0,5	0,92±0,15	0,87±0,06	0,7±0,1			0,55±0,05				
Tl	0	0,71±0,10	0,8±0,1	1,3±0,2	≤1	1,1	0,47±0,06	<1	0,7	1,0	0,91
	0,5	1,1±0,2	<1	1,7±0,3	1,7±0,2		0,9±0,1	<1			

П р и м е ч а н и е. Длительность стадии термообработки и фракционного испарения при постепенном увеличении температуры - 25 с (концентрат, почва), 15 с (донный осадок, стандарт), конечная температура (1900 °С, Ag, 1700 °С, Cd, Tl); длительность стадии атомизации конденсата - 7 с, температура 1900 °С Ag, 1800 °С, Cd, Tl). Стенка фильтра толщиной 0,4 мм (концентрат, почва), 0,3 мм (донный осадок, стандарт).

после первой стадии прекращали нагрев и устанавливали тигель с новой навеской образца, т.е. увеличивали анализируемую массу (обеспечивали представительность пробы). Использовали интегральный (предпочтительно) и импульсный способы расчета аналитических сигналов (Ag 328,1 нм, Cd 228,8 нм, Tl 276,8 нм).

Результаты и их обсуждение

Подход к конструированию. Необходимо выделить некоторые обстоятельства, вытекающие из предыдущих экспериментов: 1) достаточная простота реализации способов отделения матричных компонентов в тигельных атомизаторах, 2) недостатки, существующие при анализе больших навесок твердых образцов сложного состава (органические породы, почвы, донные осадки, концентраты и взвеси природных вод). Так, при нагревании и испарении образцов (масса 5–50 мг) в открытом или закрытом тонкой графитовой диафрагмой тигле часто наблюдается интенсивное (взрывное) термическое разложение органических и минеральных компонентов при бурном выделении газообразных продуктов совместно с крупными и мелкими аэрозольными частицами с выбросом из зоны испарения. Как следствие, изменяется степень атомизации компонентов, условия и эффективность фильтрации паров через дно тигля или пористую среду диафрагмы с возможными ее деформациями, что резко ухудшает воспроизводимость определения элементов ($s_r > 0,3–0,5$) [21, 27]. Стадию фракционного испарения в тигле проводят обычно при медленном нарастании температуры, выбирая оптимальный режим озоления органического вещества, разложения минеральных фаз и уменьшая выброс частиц. Так, были предложены две стадии фракционного испарения, включающие низкотемпературное и высокотемпературное термическое разложение органических образцов с конденсацией паров в двух зонах [25, 32]. Варианты фракционного испарения могут быть разными, но поверхности (зоны) конденсации всегда находятся в облаке паров образца, и частичная конденсация матричных компонентов, особенно неиспарившихся частиц, увеличивает помехи в аналитической зоне при определении следов элементов.

Таким образом, оба способа тигельной пробоподготовки с отделением матричных компонентов показывают недостатки, ухудшающие метрологические характеристики прямого АА-определения элементов в образцах сложного со-

става. Дальнейшее развитие может заключаться в использовании сразу двух способов в одном аналитическом цикле. Ранее одновременно фильтровали пары образца и конденсировали в системах испаритель – приемник типа тигель-стержень или тигель-цилиндр-ячейка [12, 21]. В результате для последующего анализа получали конденсат фильтрованных паров образца. Однако анализ больших навесок органо-минеральных образцов оказался малоуспешным из-за отмеченных выше эффектов на стадии фильтрации паров при термическом разложении компонентов. Но возможно и другое решение, которое состоит в раздельном независимом применении способов, причем на первой стадии фракционной конденсации паров образца. Таким подходом и обусловлены конструктивные особенности модели тигельного атомизатора с функцией двухстадийного отделения матричных компонентов.

Особенности конструкции атомизатора.

На базе двухкамерных тигельных атомизаторов твердых образцов с независимым нагревом зоны испарения и зоны атомизации типа тигель-ячейка [12, 20] конструировали сначала атомизатор с дополнительной зоной для фракционной конденсации паров образца (рис. 1). Эта модель усовершенствована для проведения двух стадий отделения матричных компонентов: с фракционной конденсацией паров образца и с последующей фильтрацией паров конденсата через пористый графитовый фильтр в аналитическую зону (рис. 2). Атомизатор состоит из графитового тигля (зона испарения), первого цилиндра (зона конденсации), второго цилиндра (зона атомизации) и пористой графитовой трубки, установленной в отверстиях, проходящих через стенки. Внутренний объем трубки является просвечиваемой аналитической зоной. Эта модель отличается от предыдущей (рис. 1) только наличием в зоне атомизации графитовой трубки. Первый цилиндр расположен над тиглем с небольшим теплоизолирующим зазором (0,5–2,0 мм). Второй цилиндр зафиксирован над первым без зазора, внешний диаметр трубки несколько меньше внутреннего диаметра цилиндра, поэтому возможен выход газообразных продуктов из зоны атомизации. В такой тигельной цилиндрической колонке с несколькими нагреваемыми зонами можно последовательно осуществлять сначала термообработку – испарение исходного твердого образца и фракционную конденсацию компонентов на графитовой

поверхности при диффузионно-конвективном переносе паров в рабочем объеме, а затем испарение конденсата (более простой по составу твердой термомодифицированной матрицы малой массы) в нагреваемую с опережением изотермическую зону атомизации, в которой происходит вторая стадия отделения – фильтрация паров конденсата через пористую среду графитовой трубки в аналитическую зону, защищенную от попадания частиц, создающих основные помехи. Следовательно, атомизатор обеспечивает последовательное применение в его рабочем объеме двух известных в аналитической спектроскопии и эффективных способов увеличения степени атомизации компонентов твердых образцов, подавления матричных влияний и устранения высокого уровня неселективных помех. Новый двухстадийный прием отделения матричных компонентов, как показали эксперименты, позволяет улучшать метрологические характеристики прямого АА-определения элементов в природных объектах.

Результаты определения элементов в твердых образцах. Элементы (Ag, Cd, Tl) определяли в органо-минеральных образцах почв, донных осадков, концентратов и взвесей природных вод, отличающихся матричными влияниями и значительным неселективным поглощением ($>0,5$ – $1,0$ ед.). Величина отношения сигнала абсорбции элемента к сигналу абсорбции неселективного поглощения нередко составляла $\ll 1$ и применение только стадий фракционной конденсации часто было недостаточным при определении следов элементов [12, 32].

В работе продолжили анализ образца донного осадка, который содержит биогенные, хемогенно-гидрогенные и литогенные компоненты и отличается интенсивным испарением основы. Ранее [32] при определении элементов в этом образце применяли одну или две стадии фракционного концентрирования в специализированном двухстадийном тигельном атомизаторе и оценивали значения отношений сигнала абсорбции элемента к сигналу абсорбции неселективного поглощения (табл. 1). Аналитический цикл в предложенной модели атомизатора включал две последовательные стадии отделения матричных компонентов двумя способами (фракционная конденсация и фильтрация), ряд задач мог быть решен благодаря более эффективному устранению мешающих влияний (табл. 1, 2). В табл. 2 приведены некоторые результаты определения элементов в природных объектах

с применением экспериментальной модели атомизатора лабораторного изготовления. Проверку правильности определения проводили разными способами, включая анализ стандартного образца состава горной породы G-2 (гранит). Этот образец относится к числу немногих, которые имеют оценки содержания элементов по результатам многочисленных определений в лабораториях разных стран [35]. Вопрос об особенностях подготовки этого стандартного образца и длительного хранения рассмотрен в [32]. Достигнуто снижение пределов обнаружения в органоинеральных образцах (навески массой 5–50 мг) в 3–8 раз (до 0,001–0,005 ppm, Cd, Ag; 0,01–0,03 ppm, Tl)

по сравнению с вариантом анализа, включающим лишь стадию фракционной конденсации. Относительное стандартное отклонение обычно не превышало 0,20 на уровне концентрации в 3–5 раз превышающий предел обнаружения (т.е. кларковые, фоновые значения), что вполне приемлемо для применения в экологии и геохимии.

В заключение отметим, что в работе получил дальнейшее развитие весьма простой в реализации блочно-модульный принцип конструирования [12] специализированных тигельных атомизаторов твердых образцов с вертикальным расположением зон испарения, конденсации и атомизации в графитовых цилиндрических блоках с поперечным нагревом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М., 2007. 320 с.
2. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М., 2003. 243 с.
3. L'vov B.V. // *Talanta*. 1976. Vol. 23. N 2. P. 109.
4. Львов Б.В. // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 4. С. 434.
5. Большов М.А. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2004. Т. 70. № 3. С. 3.
6. Vale M. G.R., Oleszczur N., Santos W.N.L. // *Applied Spectroscopy reviews*. 2006. Vol. 41. N 4. P. 377.
7. Welz B., Vale M.G.R., Borges D.L.G., Heitmann V. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 389. N. 7–8. P. 2085.
8. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ М., 2009. 784 с.
9. Волинский А.Б. // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 11. С. 1164.
10. Evans E.H., Pisonero J., Smith C.M.M. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. Vol. 28 P. 779.
11. Kurfurst V. Solid sample analysis: Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETA-ICP. Berlin springer. 2013. 427 pp.
12. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 3. С. 307.
13. Resano M., Aramendia M., Belarra M.A. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. Vol. 29. N 12. P. 2229.
14. Кацков Д.А. // *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22. № 4. С. 350.
15. Кацков Д.А. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. С. 5.
16. Филатова Д.Г., Еськина В.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 5. С. 387.
17. Спектральный анализ чистых веществ. Л., 1971. Под ред. Х.И. Зильберштейна. 416 с.
18. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Таций Ю.Г., Внуковская Г.Л. Электротермический атомизатор для непламенного атомно-абсорбционного анализа. Авт. св. СССР № 86493930.
19. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Копейкин В.А., Васильева В.А., Штепан А.М. Тигельный электротермический атомизатор для атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа. Авт. св. СССР № 1448231.
20. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Внуковская Г.Л. // *Заводская лаборатория*. 1990. Т. 56. № 2. С. 50.
21. Орешкин В.Н., Внуковская Г.Н., Цизин Г.И. // *Геохимия*. 1998. Т. 36. № 1. С. 108.
22. Frech W., Handgu N., Henrikssn D., Radzuik B., Rödel G., Tamm R. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. Vol. 55. № 5. P. 461.
23. Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. // *Spectrochim. Acta*. 2001. Vol. 56B. P. 261.
24. Herman G., Trein A., Matz R., Gafurov M., Gilmudtinov A. Kh., Nagulin K.Y., Frech W., Bjorn E., Grinshtein I.L., Vasilieva L.A. // *Spectrochim. Acta*. 2004. Vol. 59 B. № 5. P. 737.
25. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. № 17. С. 1251.
26. Katskov D.A., Sadagov Y.M. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2011. Vol. 66. P. 456.
27. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 10. С. 1069.
28. Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю. Способ элементного анализа вещества и устройства его реализующие. Пат. России. № 2370755.
29. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Лысогорский Ю.В., Староверов А.Е. // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 8. С. 790.
30. Нагулин К.Ю., Цивильский И.В., Назмиев П.И., Гильмутдинов А.Х. // *Оптический журнал*. 2012. Т. 79. № 12. С. 46.

31. Орешкин В.Н. Электротермический двухстадийный атомизатор для аналитической спектроскопии. Пат. России № 199394.
32. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 3. С. 147.
33. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. Под ред. В.П. Соседова. М., 1975. 336 с.
34. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 9. С. 923.
35. Gtovindaraju K. // Geostand. Newslet. 1989. Vol. 13. P. 1.

Информация об авторах

Валентин Николаевич Орешкин – вед. науч. сотр. Института фундаментальных проблем биологии РАН, г. Пущино, канд. хим. наук;

Григорий Ильич Цизин – глав. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, tsisin@analyt.chem.msu.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.12.2022;
одобрена после рецензирования 12.01.2023;
принята к публикации 14.01.2023.