

УДК 543.421

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В СУСПЕНЗИЯХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

© 2019 г. М. Ю. Бурялин^а, *, К. А. Романовский^б, З. А. Темердашев^а, Е. Ф. Галай^а

^аКубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

^бКубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина,
факультет агрохимии и защиты растений
ул. Калинина, 13, Краснодар, 350044 Россия

*e-mail: burylin@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 15.07.2019 г.

Методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) определено содержание ртути в суспензиях донных отложений с использованием оригинального химического модификатора (ХМ) на основе активного углерода, модифицированного формиатом железа(II). Изучена эффективность химических модификаторов на основе активного углерода, модифицированного также соединениями Ag(I), Au(III), Pd(II), Co(II) и Ni(II). Установлены оптимальные режимы температурно-временной программы атомизатора, предотвращающие потери ртути на стадии высушивания суспензий пробы, а также исключают спектральные влияния при атомизации и измерении аналитических сигналов. Наименьшая характеристическая масса ртути (52 пг) достигнута при использовании железосодержащего химического модификатора на основе активного углерода. Режимы ЭТААС-анализа с использованием данного ХМ апробированы на стандартных образцах донных отложений и пробе, отобранной в районе порта г. Темрюк (Азовское море). Предел обнаружения по 3s-критерию составил 0.05 мг/кг, а значение относительного стандартного отклонения – 0.05 при содержании ртути в пробе 149 мг/кг.

Ключевые слова: электротермическое атомно-абсорбционное определение ртути, донные отложения, техника дозирования суспензий, химические модификаторы.

DOI: 10.1134/S004445021912003X

В экологическом мониторинге водных объектов практически всегда оценивают содержание тяжелых металлов в донных отложениях [1], при этом одним из наиболее токсичных металлов является ртуть [2]. Контроль содержания ртути требует применения высокочувствительных аналитических методов. Наиболее распространенные методы [3] – атомно-спектральные и активационные, электрохимические и спектрофотометрические. Последние две группы методов, как правило, требуют предварительного концентрирования аналита [4]. Популярным методом определения ртути является атомно-абсорбционная спектроскопия [5], в которой широко используют различные способы генерации паров ртути [6], в частности, метод холодного пара. В сочетании с концентрированием аналита на сорбентах, содержащих благородные металлы, или в графитовой печи электротермического атомизатора [7], эти приемы позволяют достичь низких пределов обнаружения ртути в растворе на уровне нг/л. Однако

при этом возникает ряд проблем, главная из которых – трудоемкая пробоподготовка, необходимая для перевода элемента в раствор. Кислотная [8] или щелочная экстракция [9] при нагревании могут привести к потере аналита или вызвать загрязнение образца. Генерация паров из суспензий анализируемого материала [10], как правило, включает достаточно продолжительный этап кислотной экстракции и не всегда способна обеспечить полноту извлечения ртути. Описано прямое определение элемента в донных отложениях с пиролизом проб [8], однако при этом необходимо использование специального оборудования [11].

При атомно-абсорбционных измерениях уникальные свойства ртути затрудняют ее определение [12]. С использованием атомизации в пламени чувствительность определения невысока, а при электротермическом способе атомизации ртуть, как правило, теряется на этапах высушивания и пиролиза температурно-временной программы (ТВП) атомизатора. Для прямого

ЭТААС-анализа с дозированием суспензий или навесок исследуемого материала [13–15] необходим тщательный подбор химических модификаторов и режимов ТВП электротермического атомизатора. Термостабилизация ртути может быть обеспечена ХМ, содержащими благородные металлы, органические вещества, а также растворами хлорид- и сульфид-ионов, селена, теллура, перманганата калия, бихромата калия, пероксида водорода [16, 17]. Ртуть при этом образует устойчивые амальгамы, малорастворимые соединения и/или в присутствии сильных окислителей предотвращается образование легколетучей элементарной формы элемента. С другой стороны, описана [18] атомизация ртути по ускоренной ТВП без стадии пиролиза. Этот прием существенно сокращает продолжительность измерений; требуется только предотвратить потери ртути на стадии высушивания пробы в графитовой печи.

Ранее нами предложены смешанные ХМ, представляющие собой активный углерод, пропитанный соединениями металлов (Pd, Ni, Co, Fe) [15, 19, 20]. Они хорошо зарекомендовали себя при атомно-абсорбционном определении Cd, Pb [21], As, Sb и Te [22] в суспензиях различных материалов. Эффективность действия этих ХМ в отношении легколетучих элементов во многом обеспечена высокими восстановительными свойствами углеродной основы, способствующими низкотемпературному (практически на стадии высушивания проб) взаимодействию металломодификаторов и аналитов с образованием термостойких соединений.

В настоящем исследовании рассмотрена возможность использования металлосодержащих модификаторов на основе активного углерода для ЭТААС-определения ртути в донных отложениях на основе способа дозирования суспензий. Химические модификаторы применяли для термической стабилизации ртути на стадии высушивания и последующей термической обработки, а атомизацию и измерение аналитического сигнала (АС) проводили при температуре, обеспечивающей наилучшую чувствительность измерений (наименьшее значение характеристической массы) при эффективной коррекции фонового сигнала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование. Использовали атомно-абсорбционный спектрометр AA-6800 с блоком электротермической атомизации GFA-EX7, автодозатором ASC-6100 (Shimadzu, Япония). Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом на ртуть (Hamamatsu Photonics, Япония). Использовали графитовые печи с пиропокрытием (Schunk Carbon Technology, Германия). Режимы работы спектрометра: одноручевая схема с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения, длина волны резонансного излучения 253.65 нм, ток лампы 4 мА, ширина щели 1.0 нм, измерение интегральной абсорбции.

Активированный уголь и донные отложения измельчали в яшмовой ступке. Размеры полученных частиц определяли на лазерном анализаторе частиц Ласка-2К (ГК “Люмекс”, Россия). Суспензии гомогенизировали в ультразвуковой ванне УЗВ 35-40 (ООО “Град-Технолоджи”, Россия). Для ручного перемешивания подготовленных суспензий перед дозированием в графитовую печь спектрометра использовали ручной дозатор объемом 100 мкл.

Реактивы и материалы. Стандартные растворы ртути готовили последовательным разбавлением деионизированной водой (18 М Ω /см) государственных стандартных образцов состава раствора ионов ртути с концентрацией 1000 мг/л 7343-96 (ООО “Экоаналитика”, Россия). Модификаторы готовили из кокосового активированного угля PJ1240W-60 (Филиппины) и государственных стандартных образцов состава ионов металлов: кобальта 7784-2000 (ООО “Экоаналитика”, Россия), никеля 8001-93, (ООО “Вектон”, Россия), серебра 9727-2010 (ООО “Эколан”, Россия). Кроме того, использовали растворы, приготовленные из тетрахлоораурата водорода (ТУ 2612-025-00205067-2003), нитрата палладия(II) (ТУ 2625-031-00205067-2003, ОАО “Аурат”, Россия) и формиата железа(II) (ООО “Вектон”, Россия). Для стабилизации суспензий вводили Тритон X-100 (Компонент реактив, Россия) и азотную кислоту (Компонент реактив, Россия). Концентрированные кислоты – азотную и соляную (Компонент реактив, Россия) – использовали для кислотной экстракции аналита. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже х. ч.

Правильность ЭТААС-определений контролировали анализом стандартных образцов донных отложений ERM-CC580 “Estuarine sediment” (аттестованное содержание ртути 132 ± 3 мг/кг) и NCS DC 70311 “Tibet Sediment” (аттестованное содержание ртути 0.07 ± 0.04 мг/кг) и проб, отобранных в Азовском море в районе порта г. Темрюк. Образец ERM-CC020 “Trace elements in contaminated river sediment” (аттестованное содержание кислоторастворимой ртути 27.4 ± 0.6 мг/кг) применяли для проверки разработанной схемы ЭТААС-определения ртути в растворах после кислотной экстракции элемента по методике [23]. Стандартные образцы, согласно рекомендации фирмы-изготовителя, хранили в герметичной упаковке в холодильнике при температуре не выше 4°C. Перед приготовлением суспензий образцы дополнительно не высушивали. Содержание элемента представляли в пересчете на абсолютно сухое вещество. Для этого навески донных

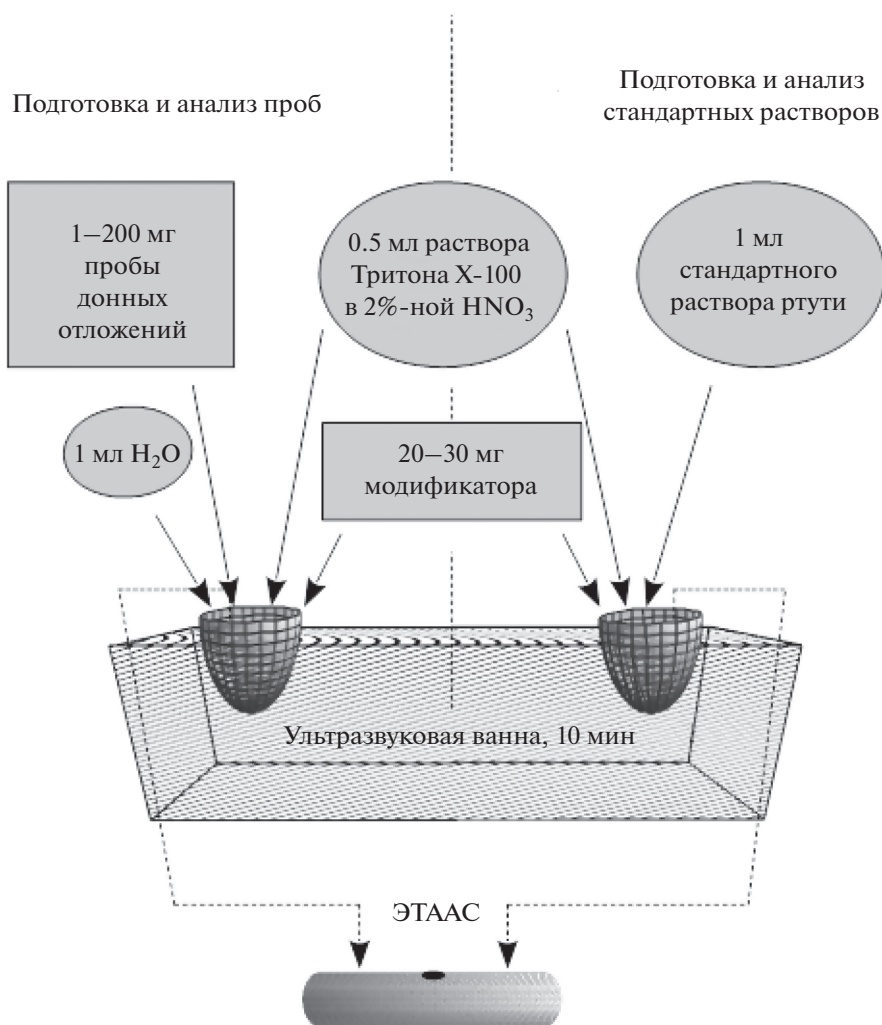


Рис. 1. Схема подготовки проб донных отложений для ЭТААС-измерений с дозированием суспензий.

отложений высушивали в сушильном шкафу при $105 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч в соответствии с рекомендациями сертификата на стандартный образец. Отобранный в Азовском море образец донных отложений транспортировали в испытательную лабораторию в герметичной упаковке при 4°C .

Приготовление модификаторов. Металлсодержащие сорбенты-модификаторы готовили аналогично процедуре, описанной в работе [22]. К навеске активированного угля прибавляли соответствующие растворы нитратов Co, Ni, Ag, Pd, формиата железа, тетрахлоораурата водорода в количествах, обеспечивающих содержание металлов в расчете на сухую массу 1 мас. %. Полученную смесь высушивали на воздухе при $110\text{--}115^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Приготовление суспензии. Для стабилизации суспензии измельченных частиц часто применяют детергент Тритон X-100 [24], а для гомогениза-

ции пробы – ультразвуковую обработку [25]. Изучали влияние обоих факторов на метрологические характеристики результатов измерений. В качестве оптимальных выбрали условия, обеспечивающие минимальный разброс измеренных АС ртути.

Оптимизированная процедура подготовки суспензий: в вials автодозатора вносили предварительно измельченные в яшмовой ступке точные навески донных отложений (от 1 до 200 мг) и ХМ (от 20 до 30 мг), затем приливали 1.5 мл раствора, содержащего 0.1% Тритона X-100, 2% HNO₃. Суспензии для градуировки готовили смешиванием навески используемого ХМ с 1.5 мл стандартного раствора ртути с выбранной концентрацией, содержащего 0.1% Тритона X-100, 2% HNO₃. Гомогенизацию суспензий проводили обработкой в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Схематично процедуры приготовления суспензий изображены на рис. 1.

Таблица 1. Температурная программа работы электротермического атомизатора

Стадия	Продолжительность, с	Температура, °С	Расход защитного газа, л/мин
Высушивание	12*	95, 80**	0.1
Термическая обработка	14	Оптимизация в диапазоне 80–400	0.1
Атомизация	7–16	Оптимизация в диапазоне 400–900	0
Очистка печи	8	2500	1.5

* Время сушки увеличено до 120 с при 80°С.

** При термической обработке 80°С.

Кислотная экстракция элемента. Для оценки применимости углеродсодержащих ХМ для ЭТААС-определения ртути в растворах использовали процедуру кислотной экстракции аналита из донных отложений [23]. Для этого к навеске пробы (1.5 г) добавляли 4.5 мл конц. HNO_3 и 11.5 мл конц. HCl , оставляли на 16 ч, а затем кипятили в течение 2 ч с использованием холодильника Димрота.

Исследование закономерностей формирования аналитического сигнала ртути. Необходимый объем суспензии переносили в графитовую печь автодозатором спектрометра. Далее проводили нагрев по температурной программе, представленной в табл. 1, с измерением интегральной абсорбции на стадии атомизации.

Условия термической обработки суспензий используемых ХМ в стандартных растворах ртути оптимизировали при фиксированных времени (16 с) и температуре атомизации ртути (600°С). Использовали максимально допустимые температуры термической обработки для каждого из ХМ при оптимизации стадии атомизации аналита. По зависимости АС от содержания ртути установили диапазон линейности градуировочного графика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация процедуры подготовки суспензий. Техника ЭТААС-анализа суспензий предполагает тщательное измельчение анализируемого образца для обеспечения беспрепятственной работы дозирующего инструмента, достижения необходимой однородности суспензий и повторяемости дозирования [25]. Кроме того, установлено [24], что для полной атомизации ртути из донных отложений размер частиц образца не должен превышать 20 мкм. Измельчение активированного угля и образцов донных отложений в яшмовой ступке позволило достичь следующих размеров, мкм: ERM-CC580 – 22 ± 3 ; NCS DS 70311 – 3.3 ± 0.4 ; донные отложения Азовского моря – 2.9 ± 0.4 ; активный углерод – от 14 до 16.

Результаты измерения АС ртути при дозировании суспензий стандартного образца ERM-CC580, гомогенизированного различными способами, характеризуются различными значениями относительного стандартного отклонения (s_r) при шести параллельных измерениях. Ручное перемешивание водной суспензии приводит к неудовлетворительному значению s_r – 39%. Ультразвуковая обработка в течение 10 мин или добавление детергента (до его концентрации в растворе 0.03 об. %) улучшили повторяемость измерений до 10 и 8% соответственно. Одновременное применение ультразвука и Тритона X-100 позволило достичь наилучшей повторяемости, значение s_r составило 5%. В дальнейших исследованиях использовали последний вариант гомогенизации суспензий.

Термическая стабильность аналита. Данные о термической стабилизации ртути при температурах до 400°С в присутствии палладийсодержащего активного углерода (рис. 2) аналогичны результатам исследований с внесением в графитовую печь палладия в форме хлоридного [26], нитратного [24] раствора или его нанесением на платформу электрохимическим методом [27]. Термическая устойчивость ртути для систем, содержащих Ag, Fe и Ni, сохранялась до 200°С, а в присутствии кобальт- и золотосодержащего активного углерода потери элемента наблюдаются, начиная со 150 и 100°С соответственно (табл. 2). При этих максимально допустимых температурах стадии термической обработки оптимизировали условия этапа атомизации.

Стадия атомизации. Максимальные значения интегральной абсорбции ртути зарегистрированы при 600°С в присутствии модификаторов, содержащих Au, Ag, Fe, Co и Ni (рис. 2, табл. 2). Аналитические сигналы при более низких температурах растянуты по времени до 14 с (рис. 3, на примере железосодержащего модификатора). Кроме того, они характеризуются очень низкой повторяемостью (s_r на уровне 0.3) и не коррелируют с массой аналита в графитовой трубке. Такой АС, несмотря на его большое значение, не может служить количественной оценкой содержания элемента в

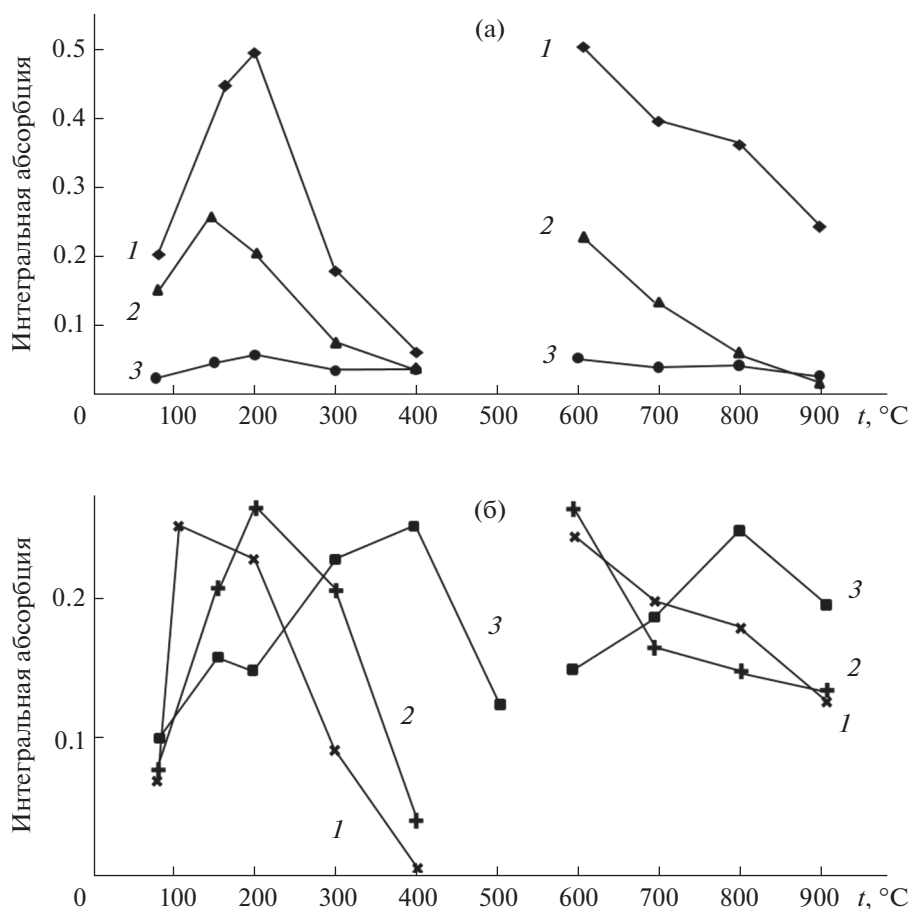


Рис. 2. Зависимости интегральной абсорбции ртути от температур термической обработки и атомизации с дозированием суспензий (объем дозирования 10 мкл) химических модификаторов (20 мг/мл) в стандартном растворе элемента (600 нг/мл). (а) Химические модификаторы из переходных металлов (1 мас. %) и активного углерода: 1 – Fe, 2 – Co, 3 – Ni. (б) Химические модификаторы из благородных металлов и активного углерода: 1 – Au, 2 – Ag, 3 – Pd.

анализируемой пробе. По-видимому, в ходе его формирования протекают многократные процессы испарения и конденсации ртути. Таким образом, в дальнейших исследованиях не использовали температуры атомизации ниже 600°C. При температуре атомизации выше 600°C АС уменьшаются, а неселективный сигнал возрастает. Ато-

мизация пробы суспензии при температурах выше 700°C не позволяет корректно измерить АС ртути, так как значения фонового сигнала превышают возможности используемого в работе дейтериевого корректора. Источником, формирующим фоновый сигнал, вероятнее всего, являются продукты термического разложения матрицы

Таблица 2. Оптимальные условия измерений аналитического сигнала ртути методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с дозированием стандартного раствора элемента в присутствии металлсодержащих химических модификаторов на основе активного углерода

Параметр	Металл в составе химического модификатора на основе активного углерода						
	без металла	Ni	Au	Pd	Ag	Co	Fe
Температура стабилизации, °C	<100	200	100	400	200	150	200
Температура атомизации, °C	600	600	600	800	600	600	600
Характеристическая масса m_0 , пг	468	460	105	101	92	102	52

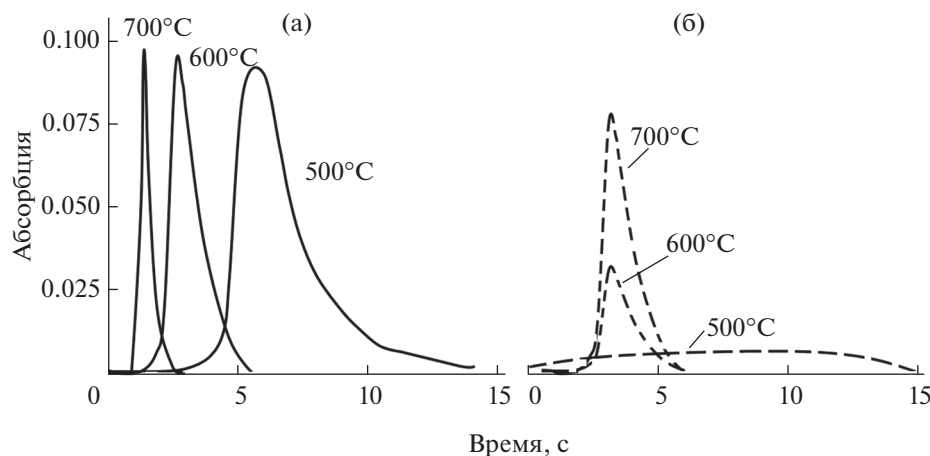


Рис. 3. Зависимость абсорбции ртути от температуры атомизации при дозировании суспензий железосодержащего химического модификатора в стандартном растворе элемента (объем дозировки всегда 10 мкл, концентрация химического модификатора 25 мг/мл, $c_{\text{Hg}} = 200$ нг/мл): (а) – селективный сигнал, (б) – фоновый сигнал.

проб донных отложений и химического модификатора на основе активного углерода. Максимальное значение интегральной абсорбции зарегистрировано при 600°C в присутствии железосодержащего ХМ. Время выхода сигнала составило около 6–7 с (рис. 3).

Характеристическая масса элемента при дозировании в графитовую печь стандартных растворов аналита без применения ХМ составила 505 пг. В присутствии активного углерода значение характеристической массы составило 468 пг (табл. 2). Наличие никеля также не способствует улучшению чувствительности. Остальные модификаторы, содержащие Au, Pd, Ag и Co, обеспечили повышение чувствительности определений аналита более чем в 4 раза. Наилучшая чувствительность

измерений достигнута при использовании железосодержащего модификатора. Достигнутое значение характеристической массы (52 пг) близко к теоретически рассчитанной величине (54 пг) [28], что позволяет сделать вывод о 100%-ной стабилизации ртути на этапе высушивания. Результаты измерений показали, что даже при увеличении продолжительности этой стадии до 120 с потери элемента отсутствуют.

Линейность зависимости аналитического сигнала ртути от ее концентрации с применением железосодержащего химического модификатора в оптимизированных условиях атомно-абсорбционных измерений, как показали наши экспериментальные исследования, сохраняется до 350 нг/мл.

Диапазон допустимых навесок пробы донных отложений для приготовления суспензий. Строили зависимости аналитического сигнала ртути от массы анализируемой пробы (суспензия донных отложений Азовского моря) в стандартном растворе с концентрацией ртути 200 нг/мл (рис. 4). Показано, что возможно корректное измерение аналитического сигнала элемента в суспензиях с массой анализируемой пробы донных отложений вплоть до 200 мг. Аналитические сигналы (рис. 5) характеризуются приемлемым уровнем фонового поглощения, которое может быть учтено дейтериевым корректором спектрометра. При больших навесках невозможно провести корректное дозирование в графитовую печь (суспензия часто не поступает в капилляр автодозатора и не выходит из него).

При определении ртути в суспензиях стандартного образца донных отложений ERM-CC580 с применением железосодержащего модификатора достигнута аналогичная чувствительность измерений – характеристическая масса со-

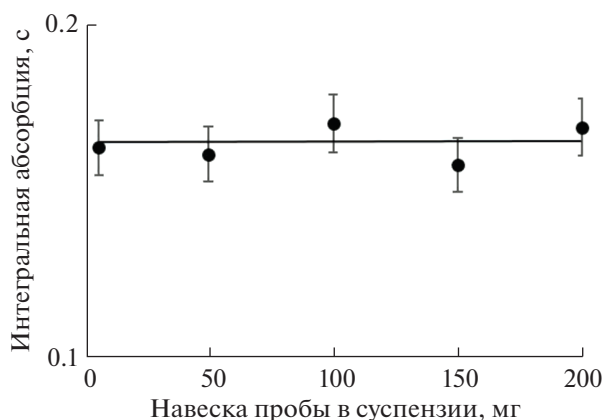


Рис. 4. Зависимость значения аналитического сигнала ртути от массы навески пробы донных отложений в дозируемой суспензии (жидкая фаза суспензии – 1.5 мл стандартного раствора элемента с концентрацией 200 нг/мл, содержащего 0.1% Тритона X-100 и 2% HNO_3 ; объем дозировки 10 мкл).

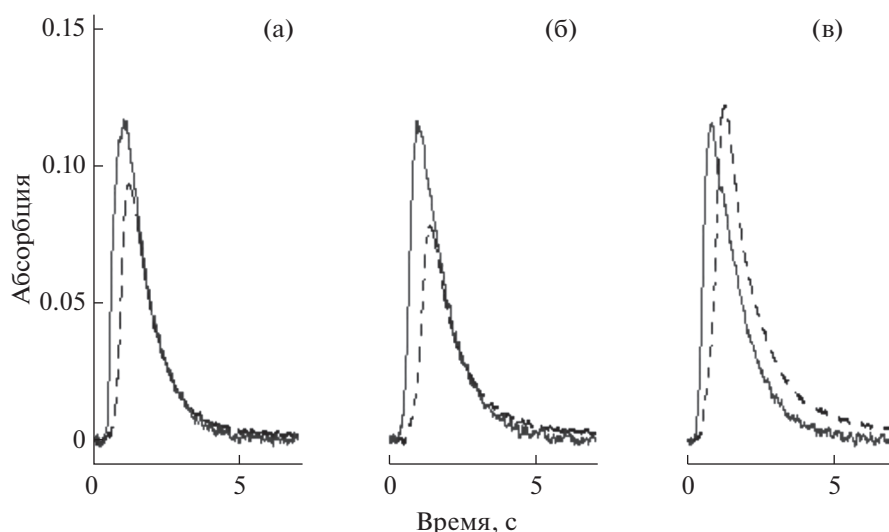


Рис. 5. Аналитические сигналы ртути (сплошная линия – селективный, пунктирная – фоновый) при дозировании суспензий донных отложений в стандартных растворах ртути ($c_{\text{Hg}} = 200$ нг/мл, масса железосодержащего химического модификатора 30 мг, объем дозировки 10 мкл) для масс пробы в суспензиях, мг: (а) – 5, (б) – 100, (в) – 200.

ставила 52 пг. При этом градуировочную зависимость строили с использованием серии суспензий железосодержащего активного углерода в 1.5 мл стандартного раствора ртути с концентрацией элемента в диапазоне от 30 до 350 нг/мл, содержащего 0.1% Тритона X-100 и 2% HNO_3 .

Пределы обнаружения, рассчитанные по 3 σ -критерию, при объеме дозировки 20 мкл и максимальной навеске донных отложений (200 мг) составили 6 мкг/л в растворе и 0.05 мг/кг в донных отложениях.

Для оценки правильности результатов ЭТААС-определения ртути в суспензиях проб донных отложений с применением железосодержащего ХМ на основе активного углерода использовали сертифицированные образцы донных отложений ERM-CC580, NCS DC 70311 и образец донных отложений Азовского моря, отобранный в районе порта г. Темрюк Краснодарского края (табл. 3). Как видно, полученные результаты определения ртути удовлетворительно согласу-

ются с аттестованными значениями. Проверка способом введено – найдено также подтверждает удовлетворительную правильность результатов ЭТААС-анализа. Относительное стандартное отклонение результатов определения ртути в стандартном образце ERM-CC580 не превышает 0.05–0.06. Результаты анализа сертифицированного образца донных отложений ERM-CC020 после кислотной экстракции элемента свидетельствуют о возможности применения железосодержащего активного углерода в качестве ХМ для атомно-абсорбционного определения ртути с дозированием растворов.

* * *

Таким образом, реализовано атомно-абсорбционное определение ртути в донных отложениях с дозированием суспензий проб и химического модификатора на основе активного углерода. Ввиду высокой летучести паров ртути АС аналита измеряют до начала испарения более термостой-

Таблица 3. Результаты (мг/кг) определения ртути в образцах донных отложений с использованием железосодержащего химического модификатора ($n = 6$, $P = 0.95$)

Исследуемый образец	Аттестовано	Найдено
ERM-CC580	132 ± 3	149 ± 8
NCS DC 70311	0.07 ± 0.04	0.05 ± 0.02
ERM-CC020*	27.4 ± 0.6	27 ± 1.8
Донные отложения Азовского моря	0**	0
	0.20^{**}	0.23 ± 0.01

* Дозирование жидкой пробы после кислотной экстракции.

** Введено.

кой основы проб донных отложений. Оптимальные условия ЭТААС-определения обеспечены применением химического модификатора на основе активного углерода с добавкой 1 мас. % железа в виде формиата железа(II). Термостабилизирующая эффективность данного ХМ почти в два раза уступает палладиевому, однако в присутствии железосодержащего компонента в активном углероде условия атомизации ртути и формирования ее АС предпочтительнее. Достигнутая характеристическая масса при этом практически совпадает с теоретически рассчитанным значением [28]. Предположительно, высокая восстановительная способность активного углерода способствует наиболее быстрому образованию металлического железа из железа(II) и связыванию ртути на стадии высушивания и термической обработки пробы [20]. При атомизации и измерении АС определяемого элемента оптимальная температура составила всего 600°C, при этом матричные компоненты проб донных осадков не препятствуют выходу паров аналита в газовую фазу. Предложенный подход к ЭТААС-определению ртути характеризуется простотой, экспрессностью и доступностью используемых материалов.

Исследования проводили в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-03-00181 а) и проекта Минобрнауки РФ (№ 4.2612.2017/ПЧ), и с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gworek B., Bemowska-Kačabun O., Kijeńska M., Wrzosek-Jakubowska J. Mercury in marine and oceanic waters – A review // *Water, Air, Soil Pollut.* 2016. V. 227. P. 371.
2. Horowitz A.J. A Primer on Sediment-trace Element Chemistry. CRC Press, 1991. P. 144.
3. Amde M., Yin Y., Zhang D., Liu J. Methods and recent advances in speciation analysis of mercury chemical species in environmental samples: a review // *Chem. Spec. Bioavailab.* 2016. V. 28. P. 51.
4. Naik R.M., Agarwal A., Prasad S. Determination of trace amounts of mercury (II) in water samples using a novel kinetic catalytic ligand substitution reaction of hexacyanoruthenate (II) // *Spectrochim. Acta A.* 2009. V. 74. P. 887.
5. Bansal N., Vaughan J., Boulemant A., Leong T. The determination of trace mercury in environmental samples: a review / *Chemeca 2013: Challenging Tomorrow / Barton: ACT, 2013. P. 771.*
6. Wu P., He L., Zheng C., Hou X., Sturgeon R.E. Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1217.
7. Matusiewicz H., Sturgeon R. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace // *Spectrochim. Acta B.* 1996. V. 51. P. 377.
8. Biester H., Nehrke G. Quantification of mercury in soils and sediments – acid digestion versus pyrolysis // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 1997. V. 358. P. 446.
9. Almeida I.L.S., Oliveira M.D.R., Silva J.B.B., Coelho N.M.M. Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique // *Microchem. J.* 2016. V. 124. P. 326.
10. Matusiewicz H., Sturgeon R.E. Chemical vapor generation with slurry sampling: a review of applications to atomic and mass spectrometry // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2012. V. 47. P. 41.
11. Coufal P., Kom J. The use of thermal desorption in the speciation analysis of mercury in soil, sediments and tailings // *J. Analyt. Chem.* 2014. V. 69. P. 1123.
12. Clevenger W.L., Smith B.W., Winefordner J.D. Trace determination of mercury: A review // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1997. V. 27. P. 1.
13. Ferreira S.L.C., Miró M., da Silva E.G.P., Matos G.D., dos Reis P.S., Brandao G.C., dos Santos W.N.L., Duarte A.T., Vale M.G.R., Araujo R.G.O. Slurry sampling – an analytical strategy for the determination of metals and metalloids by spectroanalytical techniques // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010. V. 45. P. 44.
14. Sardans J., Montes F., Peñuelas J. Electrothermal atomic absorption spectrometry to determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in soils and sediments: a review and perspectives // *Soil Sediment Contam.* 2011. V. 20. P. 447.
15. Бурьлин М.Ю., Пупышев А.А. Развитие метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в 2005–2016 гг. // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 9. С. 801. (Burylin M.Yu., Pupyshov A.A. Development of electrothermal atomic absorption spectrometry in 2005–2016 // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 61. № 9. P. 935.)
16. Bulska E., Kandler W., Hulanicki A. Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 1996. V. 51. P. 1263.
17. da Silva A.F., Welz B., Curtius A.J. Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials // *Spectrochim. Acta B.* 2002. V. 57. P. 2031.
18. Lopez-Garcia I., Sanchez-Merlos M., Hernandez-Cordoba M. Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling // *Spectrochim. Acta B.* 1997. V. 52. P. 2085.
19. Бурьлин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. Обоснование эффективности кобальтсодержащего модификатора матрицы на основе активного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 4. С. 457. (Burylin M.Yu., Malykhin S.E., Galai E.F. Efficiency of a cobalt containing matrix modifier based on activated carbon for the electrothermal atomic absorption determination of

- the highly volatile elements // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. № 4. P. 380.)
20. *Burylin M. Yu., Malykhin S. E., Galai E. F.* Development and properties of iron-containing chemical modifier based on activated carbon for electrothermal atomic absorption determination of volatile elements // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 14. P. 1383.
21. *Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Бурылин С.Ю.* Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 1. С. 42. (*Burylin M. Yu., Temerdashev Z. A., Burylin S. Yu.* Determination of lead and cadmium by atomic absorption spectrometry coupled with slurry sampling of carbonized samples: use of palladium-bearing activated carbon as a matrix modifier // *J. Analyt. Chem.* 2006. V. 61. № 1. P. 37.)
22. *Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Пупышев А.А., Каунова А.А., Обогрелова С.А.* Термодинамическое моделирование термостабилизирующей эффективности металлосодержащих модификаторов на основе активированного угля в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. прикл. спектроск.* 2006. Т. 73. № 5. С. 676. (*Burylin M. Yu., Temerdashev Z. A., Kaunova A. A., Pupyshv A. A., Obogrelova S. A.* Thermodynamic modeling of the thermal stabilizing effectiveness of metal-containing modifiers in an activated carbon matrix for electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Appl. Spectrosc.* 2006. V. 73. № 5. P. 760.)
23. ISO 11466:1995. Soil quality-extraction of trace elements in aqua regia. 1995. <https://www.iso.org/standard/19418.html> (24.02.2019).
24. *Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñero J., Moreda-Piñero A., Bermejo-Barrera A.* Palladium as a chemical modifier for the determination of mercury in marine sediment slurries by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 296. P. 181.
25. *Cal-Prieto M. J., Felipe-Sotelo M., Carlosena A., Andrade J. M., López-Mahía P., Muniategui S., Prada D.* Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000 // *Talanta.* 2002. V. 56. P. 1.
26. *Karadjova I., Mandjukov P., Tsakovsky S., Stratis J. A., Zachariadis G. A.* Determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry using different chemical modifiers or a slurry technique // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 1065.
27. *Zelinková H., Červenka R., Komárek J.* Stabilizing agents for calibration in the determination of mercury using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry // *Sci. World J.* V. 2012. Article ID 439875. 7 p.
28. *Lvov B. V., Nikolaev V. G., Norman E. A., Polzik L. K., Mojica M.* Theoretical calculation of the characteristic mass in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 1986. V. 418. № 1978. P. 1043.