

УДК 543.421

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ ПОСЛЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ, ОТГОНКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЕГО ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

© 2020 г. М. Ю. Бурьлин^{а, *}, К. А. Романовский^а, Е. А. Кайгородова^б

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

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

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

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 21.04.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Реализована высокочувствительная схема электротермического атомно-абсорбционного определения селена в питьевой (водопроводной) воде с on-line концентрированием в графитовой печи (ГП) газообразных соединений элемента, полученных УФ-обработкой анализируемого раствора. Использован фотохимический генератор оригинальной конструкции типа “УФ-лампа внутри полого цилиндрического реактора”. Оптимизированы условия фотохимической генерации и сорбции газообразных соединений селена. Проведена оценка эффективности ряда перманентных сорбентов-модификаторов на стадии сорбции в ГП: металлического иридия, карбидов вольфрама и циркония, смеси карбидов вольфрама и циркония с активированным углем. Наибольшие аналитические сигналы селена зарегистрированы с использованием графитовых трубок, обработанных иридием. Аналитическая схема проверена методом введено–найдено, степень извлечения добавки элемента составила 90%. Достигнут предел обнаружения Se(IV) 4.1 нг/л, относительное стандартное отклонение результатов параллельных определений не превышает 4.0% при концентрации Se(IV) в пробе воды 0.1 мкг/л.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия, перманентные модификаторы, фотохимическая генерация паров, селен, водопроводная вода.

DOI: 10.31857/S0044450220110043

В современных методах атомной спектрометрии широкое распространение получил прием, при котором определяемые элементы поступают в систему ввода проб в виде газообразных соединений [1]. Такая техника позволяет повысить чувствительность определений и отделить матричные компоненты. При этом возможно провести концентрирование элементов на жидкой или твердой фазе [2–4], а также нехроматографическое определение их различных химических форм [5]. На сегодняшний день большинство коммерчески доступных спектрометров укомплектованы ртутно-гидридными приставками для генерации паров ртути по способу “холодного пара” и газообразных гидридов As, Se, Bi, Te, Sn, Sb, Ge, Pb, а также некоторых переходных [6] и благородных металлов [7]. Данные способы химической генерации летучих производных аналитов хорошо изучены и характеризуются высоким выходом продуктов, а

также быстротой протекания реакции [8, 9]. При этом существенно снижаются пределы обнаружения элементов.

Параллельно развиваются альтернативные подходы генерации газообразных соединений определяемых элементов, одним из которых является фотохимическая генерация [10]. Фотохимические реакции протекают при ультрафиолетовом облучении анализируемого раствора в присутствии низкомолекулярных органических соединений (НМОС) [11]. По сравнению с традиционными способами, такая аналитическая схема проще и имеет, как правило, более низкий фоновый сигнал [12]. Кроме того, число элементов, которые могут образовывать летучие соединения, максимально среди всех способов и достигает 24 [13].

С использованием техники фотохимической генерации (ФХГ) летучие производные аналита определяют методами атомной спектрометрии:

атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и микроволновой плазмой, атомно-флуоресцентной спектроскопии (АФС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а также атомно-абсорбционной спектроскопии. Наиболее низкие значения пределов обнаружения на уровне 0.01 мкг/л достигнуты с использованием методов МС-ИСП и АФС. С применением сорбционного концентрирования, например селена наночастицами TiO_2 при ФХГ из суспензии сорбента, предел обнаружения составил 8×10^{-4} мкг/л Se(IV) [14]. Для методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии средние пределы обнаружения, как правило, на порядок выше. Атомно-абсорбционную спектроскопию длительное время широко используют в сочетании с борогидридной генерацией и методом “холодного пара” [15]. Кроме того, при электротермической атомизации сорбцию летучих производных удобно проводить в графитовой печи спектрометров [16, 17]. При этом предел обнаружения, например Se(IV) , составил 4.1 нг/л [17]. Чтобы обеспечить высокую эффективность сорбции требуется обработка графитовых печей специальными сорбентами-модификаторами, желательными термостойкими (перманентными), чтобы не тратить время на обработку графитовой трубки перед каждым циклом сорбции-атомизации. Одними из эффективных перманентных сорбентов-модификаторов при определении гидридообразующих элементов являются карбиды циркония и вольфрама [18], а также металлический иридий [19]. Характеристики ряда сорбентов-модификаторов изучены для случая фотохимической генерации и концентрирования летучих производных мышьяка и паров элементарной ртути [20, 21]. Наилучшую эффективность при определении мышьяка проявил смешанный сорбент-модификатор из карбида вольфрама и активированного угля (АУ), а для определения ртути – золото.

Качество и требования безопасности питьевой воды в России регламентированы нормативным документом [22], который устанавливает допустимое содержание селена в водопроводной воде не более 10 мкг/л и рекомендует флуоресцентный метод определения его концентрации [23]. Предел обнаружения элемента составляет при этом 100 нг/л, диапазон определяемых содержаний от 0.1 до 5 мкг/л. Кроме того, имеются официально утвержденные методики прямого электротермического атомно-абсорбционного (2–50 мкг/л Se) [24] и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (5–10000 мкг/л Se) [25] определения селена. Перечисленные методы анализа используют в основном для контроля превышения содержания селена в питьевых водах с целью предотвращения его токсичного воздействия. С другой стороны, известен факт отрицательного

влияния дефицита селена на организм человека. Для контроля подобных ситуаций необходимы методики, позволяющие определять селен в продуктах питания, в том числе в питьевой воде, на уровне на 2–3 порядка ниже установленных значений [22].

Цель настоящей работы – разработка условий определения селена методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) в питьевой (водопроводной) воде после фотохимической генерации/отгонки летучих производных элемента и концентрирования их в графитовой печи атомизатора перманентными сорбентами-модификаторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр AA-6800 с блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-6100 (Shimadzu, Япония); источник резонансного излучения – лампу с полым катодом на селен (Hamamatsu Photonics, Япония); графитовые печи с пиропокрытием (Schunk Carbon Technology, Германия). Применяли режимы работы спектрометра, рекомендованные производителем оборудования: длина волны 196.0 нм, ширина спектральной щели 0.5 нм, рабочий ток ламп с полым катодом 15 мА. Измеряемой величиной во всех экспериментах была интегральная абсорбция.

Режимы работы электротермического атомизатора приведены в табл. 1. Температуру концентрирования выбирали путем построения температурных зависимостей аналитических сигналов (АС) элементов в диапазоне 20–700°C. При температуре выше 700°C происходит деформация кварцевого дозирующего капилляра. Температуру атомизации выбирали по температурной зависимости АС элементов в диапазоне 1700–2600°C. Для иридиевого сорбента-модификатора максимальная температура на стадиях атомизации и очистки графитовой печи не превышала 2150°C, так как при более высокой температуре происходит интенсивное испарение иридия [26].

Подробное описание схемы электротермического атомно-абсорбционного определения элементов с фотохимической генерацией их газообразных соединений и концентрированием сорбентами-модификаторами в графитовой печи (рис. 1) приведено в работах [20, 21]. Анализируемый раствор с добавкой НМОС прокачивали через фотохимический генератор, в котором под воздействием ультрафиолетового излучения происходило образование летучих производных аналита. На выходе из генератора после газожидкостного сепаратора газовую фазу направляли в модифицированную графитовую печь для кон-

Таблица 1. Температурная программа электротермического атомизатора

Стадия	Температура, °С	Продолжительность стадии, с	Поток защитного газа, л/мин
Накопление	20–700	5–180	min
Пиролиз	20–700	10	min
Атомизация	1700–2600*	3	0
Очистка	2600*	2	1.5

* Верхняя граница диапазона 2150°С для иридиевого модификатора.

центрирования, затем для атомизации и измерения АС аналита. Летучие производные элемента получали при помощи фотохимического генератора оригинальной конструкции типа “лампа внутри полого цилиндра” [27] (рис. 1). В генераторе происходит облучение тонкого слоя раствора, протекающего между стенками колбы лампы-излучателя и цилиндра, в который помещена лампа. Диаметр полости цилиндра на 1–1.5 мм больше диаметра колбы лампы, что позволяет облучать тонкий слой раствора и достигать высокой эффективности процесса. В графитовую печь пары подаются через кварцевый дозировочный капилляр, который перемещается с помощью специального устройства, закрепленного на корпусе спектрометра и позволяющего опускать капилляр точно в дозировочное отверстие на необходимую глубину в ходе концентрирования и затем извлекать его перед стадией атомизации.

Реактивы и материалы. Растворы известной концентрации селена готовили последовательным разбавлением ГСО состава Se(IV) 7340-96 (ООО “Центр стандартных образцов и высокочистых веществ”, Санкт-Петербург). Концентрация селена в растворе, используемом для оптимизации режимов фотохимической генерации/отгонки газообразных соединений аналита, всегда составляла 0.5 мкг/л.

Для модифицирования графитовых печей использовали растворы гексахлориридиевой кислоты H_2IrCl_6 ч., ТУ 2625-022-00205067 (ОАО “Аурат”, Россия); вольфрамата натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ч. д. а., ГОСТ 18289-78, (ЗАО “Реактив”, Россия); циркония хлороксида, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ х. ч., (АО “Ленреактив”, Санкт-Петербург); а также суспензии кокосового активированного угля PJ1240W-60 (Филлиппины).

Низкомолекулярные органические соединения для фотохимической генерации летучих производных селена: ледяная уксусная кислота квалификации ACS (J.T. Baker, США) и муравьиная кислота квалификации ACS (Sigma-Aldrich, США).

В качестве защитного газа спектрометра, а также транспортного газа для ФХГ использовали аргон повышенной чистоты 99.998%, ТУ 2114-007-05761821-2002 (ЗАО “Кубаньтехгаз”, Россия).

Разработанный подход апробировали способом введено–найдено с использованием водопроводной воды.

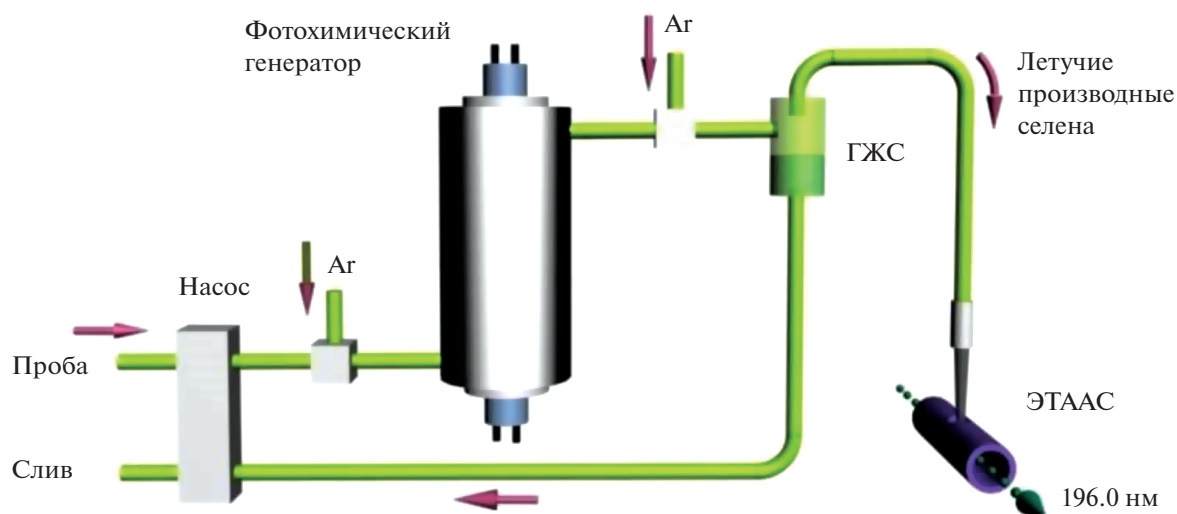


Рис. 1. Схема измерений методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с фотохимической генерацией и концентрированием летучих производных селена [21].

Сорбенты-модификаторы. Подготовку сорбентов-модификаторов в ГП спектрометра осуществляли термической обработкой растворов металлов с добавкой [28] и без добавки [20] активированного угля. Для этого пятикратно дозировали в ГП по 100 мкл растворов/суспензий соединений циркония, вольфрама, иридия. Концентрации этих растворов подбирали таким образом, чтобы конечные массы металлов составляли 250–500 мкг. Были подготовлены графитовые трубки, обработанные раствором иридия (сорбент-модификатор металлический иридий), растворами циркония (ZrC) и вольфрама (WC), суспензией активированного угля в растворах циркония (ZrC + АУ) и вольфрама (WC + АУ). Активированный уголь перед использованием предварительно измельчали на мельнице и просеивали через сито с размером ячеек менее 0.12 мм. Для гомогенизации суспензий использовали механическое перемешивание. Массу активированного угля в графитовой печи составляла 1–2.5 мг. Затем ГП нагревали в соответствии с температурными программами, приведенными в работе [28].

Оптимизация режимов работы фотохимического генератора и схемы концентрирования/атомизации. Процедура оптимизации режимов фотохимической генерации летучих производных селена включала этапы, аналогичные описанным в работах [20, 21, 27]:

- обоснование выбора необходимого НМОС и его концентрации;
- определение зависимости АС селена от скорости потока пробы;
- определение зависимости АС селена от скорости потока газа-носителя (аргон), подаваемого в фотохимический реактор.

На данном этапе использовали графитовую трубку, обработанную иридием. Продолжительность этапа концентрирования так же, как и в работе [17], составила 60 с. Предварительные данные по оптимизации условий генерации/отгонки газообразных соединений селена были получены в работе [27] с использованием нового фотохимического генератора паров для МС-ИСП-определения элементов (в том числе и Se), который применен в настоящей работе.

Значение каждого из исследуемых параметров выбирали, ориентируясь на максимальное значение АС селена.

Оптимизированные таким образом режимы фотохимической генерации и отгонки газообразных соединений селена далее применили для изучения эффективности используемых сорбентов-модификаторов и при апробации схемы анализа.

В качестве НМОС использовали водные растворы муравьиной и уксусной кислот. Известно [29], что при фотохимической обработке растворов селена(IV) в присутствии муравьиной кисло-

ты образуются гидрид и карбонил селена, а при использовании уксусной кислоты – диметилселен. Содержание НМОС варьировали в диапазоне от 0.1 до 60 об. %. Продолжительность воздействия УФ-излучения варьировали, изменяя скорость потока пробы в диапазоне от 0.8 до 9.0 мл/мин. Для этого устанавливали необходимую скорость вращения перистальтического насоса. Скорость потока инертного газа варьировали при помощи ротаметров в диапазоне 0–300 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация низкомолекулярных органических соединений. Оптимальная концентрация реагента зависит от типа используемого реактора. Как правило, она выше для систем, где происходит облучение тонких слоев анализируемого раствора [30], и ниже для “batch-систем” (статического типа) [31]. По-видимому, в последнем случае, интенсивное поглощение УФ-излучения молекулами НМОС препятствует протеканию реакции в толще раствора. По этой причине предпочитают использовать меньшие концентрации фотохимических реагентов. В тонкопленочном реакторе, который использован в наших исследованиях, возможно применение более высоких концентраций НМОС, что повышает выход летучих производных определяемых элементов. Зависимости аналитического сигнала селена от концентрации фотохимических реагентов иллюстрируют максимальный выход газообразных соединений элемента из раствора на основе бидистиллированной воды в присутствии используемых НМОС с концентрацией 1 об. %. При этом наибольший выход наблюдается для фотохимического реагента на основе муравьиной кислоты (рис. 2, кривая 1). Для пробы водопроводной воды это соотношение изменяется, максимальный АС селена достигнут в присутствии уксусной кислоты с концентрацией 15 об. % (рис. 2, кривые 2 и 4). Такое увеличение концентрации фотохимического реагента, по-видимому, необходимо для устранения негативного влияния посторонних веществ в пробе воды. В дальнейшем в качестве фотохимического реагента использовали уксусную кислоту с концентрацией 15 об. %.

Скорость потока транспортного газа. Инертный газ (Ar) подается внутрь фотохимического реактора (рис. 1) и служит для барботирования реакционной смеси и транспортировки образующихся газообразных продуктов в графитовую печь. При этом он занимает в реакторе определенный объем, который увеличивается с ростом скорости потока. Как следствие, изменяется время нахождения раствора в генераторе и время фотохимической реакции. В целом на характер зависимости АС от скорости потока инертного газа влияет эф-

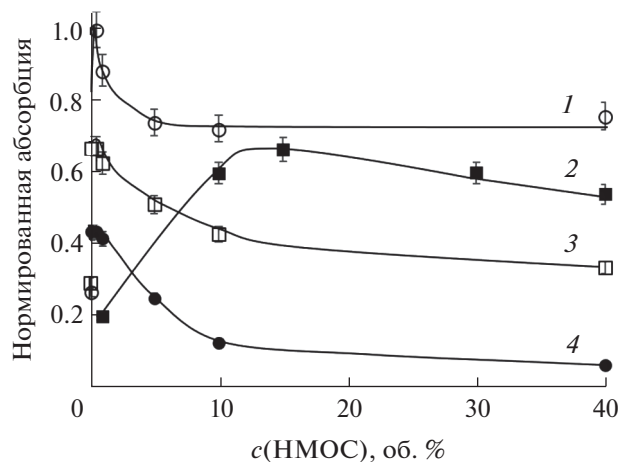


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала элемента от концентрации низкомолекулярных органических соединений: 1 – водный раствор Se(IV) с муравьиной кислотой, 2 – Se(IV) в пробе водопроводной воды с уксусной кислотой, 3 – водный раствор Se(IV) с уксусной кислотой, 4 – Se(IV) в пробе водопроводной воды с муравьиной кислотой.

эффективность нескольких процессов: барботирования, транспортировки и времени контакта летучих производных элементов при динамической сорбции сорбентами-модификаторами. Ранее показано, что эффективность транспортировки и сорбции паров элементов практически не изменяются в исследуемом диапазоне потоков инертного газа [21]. Таким образом, вкладом двух последних факторов можно пренебречь. С увеличением потока газа в этом случае происходит ожидаемый рост АС селена, связанный с увеличением эффективности барботирования раствора, до 120 мл/мин (рис. 3). При дальнейшем увеличении скорости потока инертного газа на первый план выходит фактор времени фотохимической реакции, которое при скорости выше 120 мл/мин оказывается недостаточным. Таким образом, для дальнейшей работы использовали скорость потока транспортного газа 100 мл/мин.

Скорость потока пробы. Для проточных систем время воздействия УФ-излучения изменяют путем варьирования длины реакционной зоны [25], остановки потока на определенное время [14], либо с помощью управления скоростью потока пробы [16]. В последнем случае зависимость АС от варьируемого параметра оказывается сложной, так как определяется двумя факторами: собственно временем облучения, а также изменением количества аналита, поступающего в реактор в единицу времени. Как видно из рис. 4, при увеличении скорости потока на начальном участке зависимости аналитический сигнал повышается и достигает максимума при потоке пробы 10 мл/мин. При дальнейшем увеличении этого параметра величина

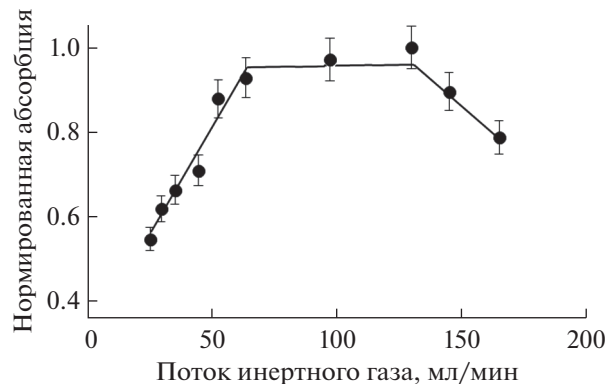


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала селена от скорости потока инертного газа, подаваемого в фотохимический реактор (скорость потока пробы 10 мл/мин).

АС уменьшается из-за недостаточного времени фотохимической реакции.

Эффективность сорбентов-модификаторов. Модифицирование графитовой печи спектрометра в значительной степени изменяет температурные характеристики протекающих в них процессов – сорбции и атомизации аналитов. Результаты оптимизации температурных режимов этих стадий (табл. 2) показали одинаковые оптимальные температуры сорбции всех летучих производных селена и последующей атомизации для графитовых трубок, модифицированных иридием (Ir): 200 и 2150°C соответственно. Образующийся в присутствии уксусной кислоты диметилселен наиболее эффективно сорбируется всеми использованными сорбентами-модификаторами при 700°C. Гидрид и карбонил селена в максимальной степени сорбируются при комнатной

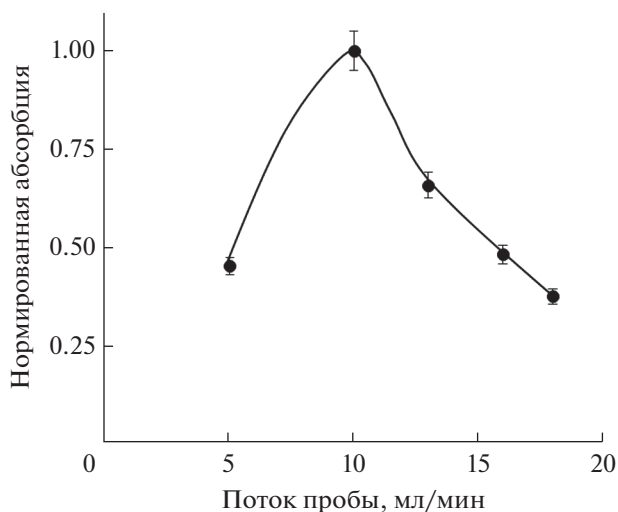


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала селена от скорости потока пробы.

Таблица 2. Оптимальные температуры концентрирования и атомизации (°C) газообразных соединений селена

Соединение	Сорбент-модификатор				
	ZrC	ZrC + AY	WC	WC + AY	Ir
SeH ₂ , SeCO	20/2600	400/2600	700/2300	20/2400	200/2150
Se(CH ₃) ₂	700/2600	700/2600	700/2300	700/2400	200/2150

температуре графитовыми трубками с ZrC и WC + AY; при 700°C сорбентом-модификатором из WC; графитовой трубкой, обработанной смесью ZrC + AY, при 400°C.

Сопоставление эффективностей исследуемых сорбентов-модификаторов (рис. 5) для ЭТААС-определения селена с on-line концентрированием в графитовой печи газообразных соединений аналита, полученных фотохимической генерацией, показало преимущество графитовых трубок, обработанных иридием. Во всех случаях эффективность концентрирования выше при сорбции/атомизации диметилселена, образующегося в присутствии фотохимического реагента уксусной кислоты.

Определение селена в водопроводной воде, метрологические характеристики схемы анализа. Селен определяли в пробе водопроводной воды сразу после ее отбора. Для построения градуировочной зависимости использовали стандартные растворы селена в бидистиллированной воде с концентрациями от 0.015 до 0.200 мкг/л (уравнение регрессии: $A = 1.4778c + 0.002$; коэффициент корреляции 0.997). Концентрация НМОС (уксусной кислоты) в них составляла 1 об. %. Режимы работы фотохимического генератора на стадии концентрирования газообразных соединений селена из проб воды следующие: концентрация фотохимического реагента – уксусной кислоты 15%, скорость потока транспортного газа – 100 мл/мин,

скорость потока пробы – 10 мл/мин, модификатор ГП – 500 мкг Ir, время концентрирования 60 с.

Результаты определения селена в пробе водопроводной воды, а также в искусственно загрязненной пробе водопроводной воды приведены в табл. 3. Значения пределов обнаружения и определения вычисляли в соответствии с рекомендациями IUPAC [32].

Следует отметить, что применение УФ-обработки анализируемой пробы воды для генерации газообразных соединений элементов и последующее концентрирование их в графитовой печи для электротермического атомно-абсорбционного определения позволяет существенно повысить чувствительность анализа. С использованием фотохимического генератора оригинальной конструкции полученные результаты определения характеризуются приемлемой сходимостью, высокой степенью извлечения элемента и весьма низкими пределами обнаружения. По-видимому, эффективность стадии фотохимической генерации/отгонки может быть существенно улучшена введением в анализируемый раствор специальных добавок и фотокатализаторов. Наиболее эффективным на этапе концентрирования при определении селена оказался сорбент-модификатор из металлического иридия. При определении мышьяка [21] более предпочтительной оказалась смесь из карбида вольфрама и активированного угля. Вероятно, выбор сорбента-модификатора является специфичным для каждого аналита, по-

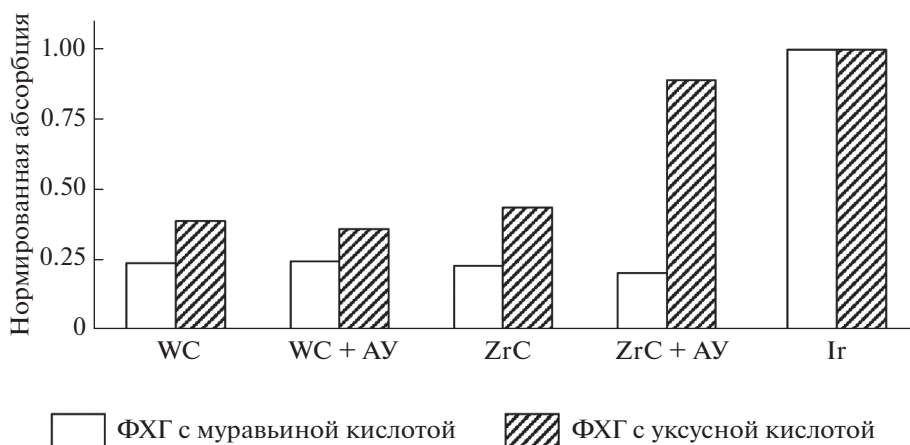
**Рис. 5.** Соотношение эффективностей сорбентов-модификаторов.

Таблица 3. Метрологические характеристики результатов определения Se(IV) в воде ($n = 5$, $P = 0.95$)

Параметр	Значение
Найдено в пробе, мкг/л	<ПО
Найдено в пробе с добавкой 0.100 мкг/л Se(IV)	0.090 мкг/л
Степень извлечения, %	~90
Предел обнаружения концентрационный, нг/л	4.1
Предел определения концентрационный, нг/л	14
Предел обнаружения абсолютный, пг	41
Предел определения абсолютный, пг	140
s_r при содержании в пробе воды 0.100 мкг/л Se(IV)	0.04
Значение характеристической массы, пг	29

сколькo определяется природой образующихся газообразных соединений и особенностями их взаимодействия с материалом сорбента-модификатора на стадиях концентрирования и атомизации. В дальнейших исследованиях мы планируем уделить внимание влиянию посторонних компонентов водных проб более сложного состава на эффективность фотохимической генерации, а также разработке методов устранения этих влияний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00181_a) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans E.H., Pisonero J., Smith C.M.M., Taylor R.N.* Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. № 5. P. 803.
2. *Cases M.V., Aranzana S.C., Rodríguez R.L.* Analytical microextraction techniques. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2017. 430 p.
3. *Ataman O.Y.* Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level // *Spectrochim. Acta B.* 2008. V. 63. № 8. P. 825.
4. *Machado I., Vanek D., Musil S., Piston M., Dedina J., Kratzer J.* Modular design of a trap-and-atomizer device with a gold absorber for selenium collection after hydride generation // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. № 1. P. 107.
5. *Kumar A.R., Riyazuddin P.* Non-chromatographic hydride generation atomic spectrometric techniques for the speciation analysis of arsenic, antimony, selenium, and tellurium in water samples – A review // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2007. V. 87. № 7. P. 469.
6. *Matousek T.* The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 388. № 4. P. 763.
7. *Pohl P., Prusisz B.* Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 388. № 4. P. 753.
8. *Long Z., Chen Ch., Hou X., Zheng C.* Recent advance of hydride generation—analytical atomic spectrometry: Part I – technique development // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2012. V. 47. № 5. P. 382.
9. *Long Z., Chen Ch., Hou X., Zheng C.* Recent advance of hydride generation—analytical atomic spectrometry: Part II – analysis of real samples // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2012. V. 47. № 7. P. 495.
10. *Sturgeon R.E.* Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. № 12. P. 2319.
11. *Leonori D., Sturgeon R.E.* A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. № 4. P. 636.
12. *Ślachciński M.* Modern chemical and photochemical vapor generators for use in optical emission and mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. № 2. P. 257.
13. *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. № 8. P. 1217.
14. *Yang W., Gao Y., Wu L., Hou X.* Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO₂ nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry // *Microchim. Acta.* 2014. V. 181. № 1–2. P. 197.
15. *Yan X., Ni Z.* Vapour generation atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 291. № 1–2. P. 89.
16. *da Luz Potes M., Nakadi F.V., Frois C.F.G., Vale M.G.R., da Silva M.M.* Investigation of the conditions for selenium determination by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchem. J.* 2019. V. 147. № 3. P. 324.
17. *Rybinova M., Cerveny V., Rychlovsky P.* UV-photochemical vapour generation with in-situ trapping in a graphite tube atomizer for ultratrace determination of selenium // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. № 8. P. 1752.
18. *Volynsky A.B.* Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects. // *Spectrochim. Acta B.* 1998. V. 53. № 12. P. 1607.
19. *Volynsky A.B.* Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2004. V. 59. № 12. P. 1799.
20. *Бурьлин М.Ю., Романовский К.А., Григорьева Д.А.* Электротермическое атомно-абсорбционное определение ртути в природных водах и донных отложениях с фотохимической генерацией паров аналита // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.* 2015. № 7. С. 21.
21. *Бурьлин М.Ю., Романовский К.А., Княгиничев А.В.* Перманентные сорбенты-модификаторы для

- электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка с фотохимической генерацией паров аналита // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 12.
22. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М.: Минздрав России, 2002. 62 с.
23. ГОСТ 19413-89. Метод определения массовой концентрации селена. М.: Стандартинформ, 2010. 5 с.
24. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определения содержания элементов методами атомной спектроскопии. М.: Госстандарт России, 1999. 19 с.
25. ГОСТ Р 57165-2016 (ИСО 11885:2007). Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2016. 30 с.
26. *Tsalev D.L., D'Ulivo A., Lampugnani L., di Marco M., Zamboni R.* Thermally stabilized iridium on an integrated carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part I. Optimization studies // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. № 11. P. 1003.
27. *Romanovskiy K.A., Bolshov M.A., Münz A.V., Temerdashev Z.A., Burylin M.Y., Sirota K.A.* A novel photochemical vapor generator for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te // *Talanta.* 2018. V. 187. № 9. P. 370.
28. *Бурьлин М.Ю., Темердашев З.А., Велигодский И.М.* Новый перманентный цирконий–иридиевый модификатор на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // *Перспективные материалы.* 2009. № 5. С. 91.
29. *Guo X., Sturgeon R.E., Mester Z., Gardner G.J.* UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 9. P. 2092.
30. *Zheng C., Sturgeon R.E., Brophy C., Hou X.* Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. № 7. P. 3086.
31. *Guo X., Sturgeon R.E., Mester Z., Gardner G.J.* Vapor Generation by UV Irradiation for Sample Introduction with Atomic Spectrometry // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. № 8. P. 2401.
32. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994 г.) // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 9. С. 999.