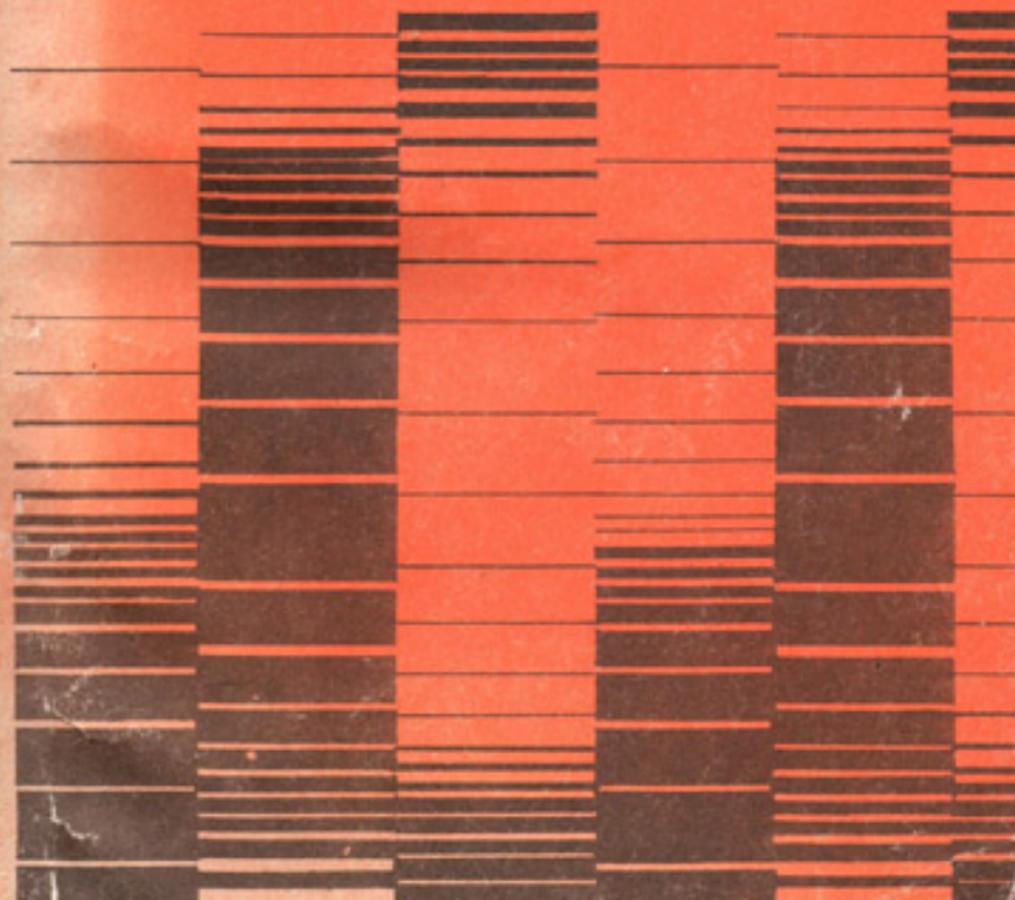


А.МИЦУИКЕ

**МЕТОДЫ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
в неорганическом
анализе**



ATSUSHI MIZUIKE

**Enrichment
Techniques
for Inorganic
Trace Analysis**

Springer Verlag 1983

А.МИЦУИКЕ

**МЕТОДЫ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ
анализе**

Перевод с английского

канд. хим. наук Н.В. ТРОФИМОВА
и В.А. ТРОФИМОВОЙ

Под редакцией д-ра хим. наук проф. Н.М. КУЗЬМИНА



Москва · Химия · 1986

УДК 543.064 : 542.61

Мицуике А.

Рецензент — чл.-корр. АН СССР Ю. А. Золотов

УДК 543.064 : 542.61

Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ./— М.: Химия, 1986.—152 с.

Руководство по методам концентрирования микроэлементов, используемых при анализе природных, промышленных и биологических материалов. Рассмотрены важнейшие источники потерь и загрязнений пробы, способы снижения уровня загрязнений, описано устройство специальных лабораторий, предназначенных для определения микроэлементов. Кратко рассмотрены теоретические основы методов концентрирования, детально описано практическое применение наиболее эффективных методов концентрирования: испарение, жидкостная экстракция, селективное растворение, осаждение, электрохимические методы концентрирования, сорбция, ионный обмен, жидкостная хроматография, флотация, кристаллизация, зонная плавка. Специальные разделы книги посвящены методам концентрирования микроэлементов при анализе воды и газов.

Предназначена для химиков-аналитиков, работающих в научно-исследовательских и промышленных лабораториях, может быть полезна радиохимикам и технологам, а также студентам, аспирантам и преподавателям химических вузов и факультетов.

Табл. 46. Ил. 41. Библиогр. список 785 назв.

М 180-400000-143 2-87
050(01)-86

© Springer-Verlag 1983

© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1986 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения и сокращения	8
Предисловие редактора	10
Предисловие автора	12
1. Введение	13
1.1. Роль микроэлементов в науке и технике	13
1.2. Значение методов концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе	14
2. Общая характеристика методов концентрирования	17
2.1. Степень извлечения	17
2.2. Коэффициент концентрирования	18
2.3. Загрязнение пробы	18
2.4. Концентрирование	19
2.5. Масса пробы	20
3. Контроль потерь микроэлементов и загрязнения пробы	20
3.1. Загрязнения из воздуха	21
3.1.1. Чистые комнаты	21
3.1.2. Чистые вытяжные шкафы и столы	23
3.1.3. Устройства для снижения загрязнения пробы из воздуха	24
3.2. Загрязнения проб и потери микроэлементов, вызванные взаимодействием с материалами химической посуды и аппаратуры	24
3.2.1. Выбор материалов посуды и аппаратуры	25
3.2.2. Обработка поверхности посуды	27
3.2.3. Очистка посуды	28
3.3. Загрязнения из реагентов	29
3.3.1. Выбор реагентов, выпускаемых промышленностью	29
3.3.2. Получение реагентов высокой чистоты в аналитических лабораториях	29
3.4. Другие источники загрязнения пробы и потерь микроэлементов	32
4. ИСПАРЕНИЕ	33
4.1. Испарение из растворов	34
4.1.1. Испарение микроэлементов из растворов	34
4.1.2. Испарение матрицы из растворов	34
4.2. Отгонка из твердых веществ расплавов	38
4.2.1. Отгонка микроэлементов из твердых веществ и расплавов	38
4.2.2. Отгонка матрицы из твердых веществ и расплавов	39
5. ЭКСТРАКЦИЯ	41
5.1. Техника экстракционного концентрирования	42
5.1.1. Периодическая экстракция	42
5.1.2. Непрерывная экстракция	43
5.1.3. Противоточная экстракция и экстракционная хроматография	44
5.1.4. Промывание экстракта	45

5.1.5. Перевод микроэлементов из органической фазы в водную	45
5.2. Экстракция хелатов металлов	46
5.2.1. Хелатные экстракционные системы	46
5.2.2. Равновесия в хелатных экстракционных системах	46
5.2.3. Маскирование	50
5.2.4. Синергизм	51
5.2.5. Соэкстракция	51
5.2.6. Скорость экстракции	52
5.2.7. Экстракция микроэлементов в виде хелатов	52
5.2.8. Экстракция матрицы в виде хелатов	55
5.3. Экстракция ионных ассоциатов	55
5.3.1. Системы ионных ассоциатов	55
5.3.2. Экстракция микроэлементов в виде ионных ассоциатов	57
5.3.3. Экстракция матрицы в виде ионных ассоциатов	57
5.4. Другие виды экстракции	57
5.4.1. Трехфазная экстракция	57
5.4.2. Гомогенная экстракция	57
5.4.3. Экстракция расплавами органических соединений	60
5.4.4. Экстракция микроэлементов из неводных образцов	60
6. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ	60
6.1. Селективное растворение матрицы	61
6.2. Селективное растворение микроэлементов	62
7. ОСАЖДЕНИЕ	64
7.1. Осаждение матрицы	64
7.1.1. Соосаждение	66
7.1.2. Примеры осаждения матрицы	68
7.2. Осаждение и соосаждение микроэлементов	69
7.2.1. Соосаждение микроэлементов с коллектором	70
7.2.2. Применение соосаждения микроэлементов с коллектором в неорганическом анализе	73
8. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ	74
8.1. Электровыделение на твердых электродах	74
8.2. Электровыделение на ртутном катоде	77
8.2.1. Выделение микроэлементов	79
8.2.2. Выделение матрицы	81
8.3. Цементация	82
8.4. Анодное растворение	82
9. СОРБЦИЯ, ИОННЫЙ ОБМЕН И ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	83
9.1. Техника концентрирования	83
9.1.1. Концентрирование в статических условиях	83
9.1.2. Фильтрация через пористый диск сорбента	84
9.1.3. Колоночная хроматография	84
9.2. Разделение и концентрирование с использованием синтетических ионитов	87
9.2.1. Синтетические иониты	87
9.2.2. Реакции ионного обмена и равновесия	89
9.2.3. Сорбция микроэлементов	90
9.2.4. Сорбция матрицы	95
9.2.5. Сорбция матрицы и микроэлементов ионитами с их последующим разделением электролитом	95
9.3. Разделение на ионообменной бумаге	95
9.4. Разделение с помощью пенополиуретана	97

9.5. Разделение с помощью других сорбентов	98
9.6. Разделение на активном угле	100
9.7. Разделение на неорганических ионитах	100
10. ФЛОТАЦИЯ	102
10.1. Техника концентрирования	102
10.2. Осаждение на коллекторе с последующей флотацией	103
10.2.1. Факторы, влияющие на концентрирование	103
10.2.2. Применение в неорганическом анализе	105
10.3. Ионная флотация	106
10.3.1. Факторы, влияющие на концентрирование	106
10.3.2. Применение в неорганическом анализе	107
11. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЗОННАЯ ПЛАВКА	107
11.1. Концентрирование кристаллизацией из разбавленных водных растворов	108
11.2. Концентрирование примесей в твердых веществах зонной плавкой	108
12. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОДЫ	109
12.1. Физические методы концентрирования	110
12.1.1. Фильтрация и ультрафильтрация	110
12.1.2. Диализ	111
12.1.3. Гель-хроматография	111
12.1.4. Центрифугирование	111
12.2. Методы концентрирования с использованием химических реакций	111
12.2.1. Отделение и концентрирование микроэлементов в виде летучих соединений	111
12.2.2. Экстракция	113
12.2.3. Соосаждение с коллектором	113
12.2.4. Электровыделение микроэлементов	114
12.2.5. Сорбционные методы	114
13. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ГАЗОВ	115
13.1. Концентрирование твердых частиц	115
13.2. Концентрирование микроэлементов	116
<i>Приложение 1. Растворители</i>	117
<i>Приложение 2. Маскирующие реагенты для катионов</i>	118
<i>Приложение 3. Ионный обмен</i>	120
<i>Библиографический список</i>	134

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

A	значение результата анализа; константа
B	значение величины поправки контрольного опыта; полуширина полосы; константа
c	концентрация примесей
c_0	$c_{m,0}$ при $r = 0$; исходная концентрация примесей
c_L	концентрация примесей в жидкой фазе
c_{max}	максимальная концентрация элемента
$c_{m,p}$	концентрация элемента в подвижной фазе тарелки p
c_r	общая концентрация хелата в водной фазе
c_S	концентрация примесей в твердой фазе
$c_{s,p}$	концентрация элемента в неподвижной фазе тарелки p
D	коэффициент распределения; коэффициент кристаллизации; константа диффузии
D_{lim}	предельное значение коэффициента распределения
D_r	объемный коэффициент распределения
E	процент экстракции
F	коэффициент концентрирования
f	скорость образования твердой фазы
K	равновесный коэффициент распределения
k	константа; коэффициент распределения
K, K', K_n	константы ступенчатого комплексообразования
K_{ex}	константа экстракции
K_H^M	коэффициент селективности элемента M по отношению к иону водорода
L	маскирующий реагент; длина пробы
l	толщина зоны плавления
M	матрица; металл
N	общее число теоретических тарелок в колонке
n	число
p	порядковый номер тарелки
P_c	константа распределения хелата
$pH_{1,2}$	значение pH, при котором коэффициент распределения равен 1
P_r	константа распределения реагента
Q	количество элемента
Q_0	исходное количество элемента
Q_M^0	количество матрицы до концентрирования
Q_M	количество матрицы после концентрирования
Q_T^0	количество микроэлемента в пробе
Q_T	количество микроэлемента в концентрате
R	реагент
R_M	степень извлечения матрицы
R_T	степень извлечения микроэлементов
r_+, r_-	радиус катиона и аниона
s_A, s_B	стандартные отклонения для значений величин A и B
$T_{n,r}$	доля растворенного вещества в системе трубок $L_r - U_{n,r}$
t	время
V	объем водной фазы; объем элюата или элюента
v	$V/(V_m + D_r V_s)$
V_c	общий объем неподвижной фазы в колонке
V_k	свободный объем колонки
V_m	объем подвижной фазы в тарелке
V_o	объем органической фазы
V_e	объем элюата
V_s	объем неподвижной фазы в тарелке
X	галогенид
x	расстояние
z_+, z_-	электрические заряды катиона и аниона
z	вспомогательный коэффициент

β	- $K_1 K_2 \dots K$
δ	- толщина диффузионного слоя
ϵ	- диэлектрическая постоянная
λ	- константа логарифмического распределения
ρ	- плотность
ААС	- атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС	- атомно-эмиссионная спектрометрия
ВА	- вольтамперометрия
ВЭЖХ	- высокоэффективная жидкостная хроматография
ДДТК	- диэтилдитиокарбаминат
ИВА	- инверсионная вольтамперометрия
МИБК	- метилизобутилкетон
МСВИ	- масс-спектрометрия вторичных ионов
НАА	- нейтронно-активационный анализ
П	- полярография
ПАН	- 1-(2-пиридин-азо)-2-нафтол
ПДТКА	- пирролидиндитиокарбаминат аммония
рзэ	- редкоземельные элементы
РФА	- рентгено-флуоресцентный анализ
Т	- титриметрический анализ
Тб	- турбидиметрия
ТБФ	- трибутилфосфат
ТОФО	- триоктилфосфиноксид
ТТА	- теноилтрифторацетон
Ф	- фотометрия
Фл	- флуориметрия
АЭС	- ИСП – атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Последние два-три десятилетия требования к нижним границам определяемых содержаний элементов в объектах различной природы и назначения постоянно ужесточались. Для решения данной проблемы химико-аналитики мобилизовали разные силы и средства, привлекали идеи и методы других наук. Результатом этого труда явилось внедрение в аналитические лаборатории исследовательского и прикладного профиля таких высокочувствительных методов, как радиоактивационный анализ, различные варианты масс-спектрометрии, атомно-абсорбционной, атомно-флуоресцентной и рентгенофлуоресцентной спектрометрии, наконец, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и др. Казалось бы, прямым инструментальным методам все по плечу. Но опыт свидетельствовал: велики матричные эффекты и эффекты взаимного влияния элементов вообще, нередко проба без соответствующей обработки просто непригодна для анализа, невозможно найти стандартные образцы состава на все случаи жизни, а новые приборы не всегда и не всем доступны. И здесь исследователи привлекли методы концентрирования микроэлементов, которые позволили в значительной мере ликвидировать сложные ситуации. Более того, в ряде случаев концентрирование расширило пределы применимости инструментальных методов, не обделив при этом и другие методы определения.

Теперь, уже как само собой разумеющееся, мы выделяем методы концентрирования и разделения в отдельный раздел аналитической химии. Мы вынуждены считаться и с тем, что сочетание методов концентрирования и методов последующего определения породило еще один раздел аналитической химии — комбинированные и гибридные методы.

Нельзя не отметить, что методы концентрирования микроэлементов продолжают интенсивно развиваться. Вот некоторые из достижений последних лет. Рациональным совмещением во времени и пространстве стадий разложения пробы, концентрирования, а при необходимости и разделения удается минимизировать систематические погрешности и улучшить метрологические характеристики методик. Интересны работы, посвященные прямому вводу в источник возбуждения атомно-эмиссионной спектрометрии либо атомизатор атомно-абсорбционной спектрометрии сорбентов и осадков — концентратов микроэлементов. Получает право на жизнь и такое сочетание, как непосредственное фотометрирование сорбентов после концентрирования. Большие возможности открывает создание автоматизированных комплексов, охватывающих все стадии анализа — от отбора пробы до выдачи результатов — применительно к большой серии однородных объектов, например к природным и сточным водам или атмосферному воздуху. Важно развитие приемов проведения концентрирования в микромасштабе с активным привлечением техники ультрамикрoанализа.

Итак, методы концентрирования важны и нужны, поэтому появление новой, переведенной с английского языка книги известного японского аналитика А. Мицуикэ можно только приветствовать. Ведь книг, посвященных концентрированию микроэлементов, крайне мало (см.: Золотов

Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982; Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1982; Jercan E. Metode de separaro in chimia analitica. București: Tehnica, 1983).

Теперь об особенностях настоящей книги.

Роли и значению концентрирования при определении микроэлементов, а также основным характеристикам концентрирования посвящены первая и вторая главы. В третьей главе содержится интересная и практически ценная информация о контроле загрязнений и потерь, об уменьшении влияния этих факторов на результаты определения микроэлементов. Автор ориентирует читателя на важность контроля и минимизации потерь и загрязнений.

В последующих восьми главах А. Мицуике рассматривает в основном прикладные аспекты наиболее популярных методов концентрирования микроэлементов: дистилляционных методов, экстракции, селективного растворения, осаждения и соосаждения, электровыделения, сорбции, флотации и управляемой кристаллизации. Конечно, не все эти главы равнозначны. Однако несомненно, что химики-аналитики – исследователи и практики, преподаватели, аспиранты и студенты – получают в свое распоряжение массу полезной, корректно обработанной и логически увязанной информации о концентрировании микроэлементов.

В главах 12 и 13 рассмотрено применение методов концентрирования для определения микроэлементов в водах и газовых средах.

Пожалуй, наибольший творческий успех автора – это глава о флотационном концентрировании. Здесь А. Мицуике – лидеру данного направления, равных пока нет.

Приходится, к сожалению, отметить недостаточное внимание автора к работам советских аналитиков, но работы эти хорошо известны и читатель без особого труда может восполнить недостающую информацию.

Безусловно, книга А. Мицуике будет с интересом встречена широким кругом читателей и будет способствовать дальнейшему развитию теории и практики методов концентрирования микроэлементов.

Н. М. Кузьмин

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Микроэлементы, содержащиеся в промышленных, геологических, биологических материалах, объектах окружающей среды на уровне мкг/г (10^{-6} г/г), нг/г (10^{-9} г/г) и пг/г (10^{-12} г/г) приобретают в науке и технике все возрастающее значение. Для обнаружения и определения микроэлементов обычно используют современные спектроскопические, электрохимические и ядерно-физические методы анализа. Однако несмотря на их высокую чувствительность и селективность для снижения предела обнаружения, повышения воспроизводимости и правильности аналитических результатов и расширения области применения методов необходимо проводить предварительное концентрирование микроэлементов. Почти двадцать лет назад вышла книга «Trace Analysis: Physical Methods»/Ed. Prof. G. H. Morrison. New York: Wiley-Interscience, 1965*, в которой я написал главу «Разделение и предварительное концентрирование». С тех пор в этой области достигнут значительный прогресс.

Настоящая монография представляет собой практическое руководство, однако она не является так называемой «поваренной книгой», в которой приведено подробное описание методик. Я надеюсь, что эта книга будет полезной всем аналитикам, занимающимся определением микроэлементов и критически оценивающим возможности и ограничения методов концентрирования, используемых в сочетании с инструментальными методами анализа.

В трех вводных главах приведена общая характеристика методов концентрирования, обсуждаются вопросы контроля загрязнения пробы и потерь микроэлементов. В следующих восьми главах рассмотрены такие методы концентрирования, как дистилляционные испарением, экстракция, селективное растворение, осаждение и соосаждение, электроосаждение и электровыделение, сорбционные методы, флотация, кристаллизация и зонная плавка. Две последние главы посвящены методам концентрирования, используемым при определении микроэлементов в природных водах и газах.

Я благодарен моим коллегам за помощь, оказанную при подготовке этой книги, особенно доктору Масатака Хирайде за обзор литературы, чтение корректуры и обсуждение материала, Ацуми Като за перепечатку рукописи, а также Томокацу Танака за подготовку рисунков. Без их помощи эта книга не была бы издана.

31 августа 1982 г.
Нагоя, Япония

А. Мицусе

* Русское издание: Физические методы анализа следов элементов. Пер. с англ. Под ред. академика И. П. Алимарина. — М.: Мир, 1967. 416 с. — Прям. перев.

1. ВВЕДЕНИЕ

Под микроэлементами подразумевают элементы, содержащиеся в неорганических и органических материалах, в концентрациях менее 100 мкг/г. В настоящее время микроэлементы даже на уровне нг/г (10^{-9} г/г) и пг/г (10^{-12} г/г) могут быть определены с удовлетворительной правильностью и воспроизводимостью при использовании подходящих методов анализа. Однако это сопряжено с рядом трудностей, которые вызваны, главным образом, экстремально низкими концентрациями микроэлементов (но не их абсолютным содержанием) в различных материалах.

1.1. РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

В целях получения важной информации для геохимических и космохимических исследований всесторонне были проанализированы материалы земного (атмосфера, почвы, твердые вещества, минералы, руды, речная, озерная и морская воды) и космического (метеориты, твердые вещества, лунный грунт) происхождения с целью определения микроэлементов. Роль микроэлементов в биологических системах очень сложна. У растений и животных существует множество необходимых, вредных и токсичных микроэлементов. Оптимальные области концентраций микроэлементов, наиболее необходимых растениям и животным, достаточно узкие. Недостаток микроэлементов вызывает различные заболевания, а их избыточные количества – токсичны. Поэтому при проведении биологических, агрохимических и медицинских исследований, связанных с проблемами окружающей среды, часто необходимо определять микроэлементы в атмосфере, питьевой воде, твердых веществах, растениях, пище, крови человека и животных, моче и биологических тканях. Микроэлементы имеют очень большое значение в физических науках и промышленности. Загрязнения микроэлементами металлов высокой чистоты, полупроводниковых материалов и стекол оказывает существенное влияние на электрические, магнитные, механические, ядерные, оптические свойства материалов и их химическую стойкость. Микроэлементы, содержащиеся в сырьевых материалах (нефть, руды), могут отрицательно влиять на технологические процессы, например, отравлять катализаторы, снижать эффективность производства. Промышленные газовые выбросы и сточные воды, содержащие некоторые микроэлементы, являются источниками загрязнения окружающей среды. Микроэлементы также играют большую роль в криминалистике и археологии.

При изучении материалов высокой чистоты, объектов окружающей среды, биологических и других систем для максимального изменения концентрации микроэлементов необходимо выполнять их определение. Для этих целей наиболее удобны многоэлементные методы анализа, высокопроизводительные при минимальном расходе проб и реагентов. Часто необходимо знать, в каких химических формах распределен микроэлемент в пробе. Определение химических форм микроколичеств тяжелых металлов в природных водах важно при геохимических иссле-

дованиях, контроле окружающей среды, изучении биологического действия микроэлементов и при очистке воды.

1.2. ЗНАЧЕНИЕ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Общая схема анализа материалов при определении в них микроэлементов приведена на рис. 1. Для обеспечения воспроизводимости и правильности аналитических результатов большое внимание следует уделять снижению потерь определяемых микроэлементов и уменьшению загрязнений пробы со стороны внешних источников на всех стадиях анализа от пробоотбора до детектирования [1]. Причиной искажения аналитических результатов также могут служить присутствующие в пробе, но не учитываемые при выполнении анализа незначительные количества неорганических и органических веществ, которые мешают определению микроэлементов. В большинстве случаев эти проблемы возникают при определении микроэлементов, содержащихся в пробе в концентрациях менее 1 мкг/г.

Так как в материалах микроэлементы присутствуют в малых концентрациях (небольших абсолютных количествах), то для их определения обычно применяют высокочувствительные и селективные методы анализа (табл. 1). Абсолютный и относительный предел обнаружения (выраженный в абсолютном количестве элемента или его концентрации), а также селективность каждого метода значительно изменяются в зависимости от определяемого элемента, матрицы, аналитических приборов, применяемых реагентов и условий эксперимента. Для большинства методов, приведенных в табл. 1, при достаточной их селективности, абсолютный предел обнаружения многих элементов находится на нано- (10^{-9}) или пико- (10^{-12}) граммовом уровне. В оптимальных условиях для некоторых элементов он снижается до уровня фемтограммов (10^{-15} г) и ниже.

Однако непосредственно определить микроэлементы этими методами часто оказывается невозможно, трудно или даже нежелательно по следующим причинам: 1) концентрации определяемых микроэлементов ниже относительного предела обнаружения метода; 2) в пробе присутствуют вещества, мешающие определению; 3) проба является высокотоксичной, радиоактивной или дорогой; 4) определяемые микроэлементы неоднородно распределены в пробе; 5) отсутствует необходимый стандартный образец для градуирования приборов; 6) химическое или физическое состояние пробы не позволяет провести прямое определение микроэлементов.

Разложение пробы [2-4] и (или) концентрирование микроэлементов перед их

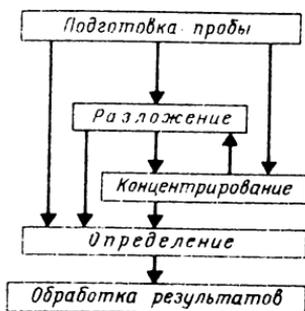


Рис. 1. Схема определения микроэлементов

Таблица 1. Методы, используемые для определения микроэлементов

Метод	Условия и разновидности метода
Спектрофотометрия	В ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области
Люминесцентный анализ	В ультрафиолетовой области (флуориметрия). Рентгенофлуоресцентный анализ
Фотоакустическая спектроскопия	Пламенная. Электротермическая. В холодных парах
Атомно-абсорбционная спектроскопия	
Атомно-флуоресцентная спектроскопия	Пламя. Дуга постоянного тока. Искра. Индуктивно связанная плазма. Микроволновая плазма
Атомно-эмиссионная спектрометрия	
Рентгеновская спектроскопия	Флуоресценция. Электронный зонд. Применение индуцированных частиц
Масс-спектрометрия	Искровая. Ионный зонд. Изотопное разбавление
Активационный анализ	Нейтронный. Фотонный. С применением заряженных частиц
Субстехиометрический анализ методом изотопного разбавления	Постоянноточковая. Переменноточковая. С линейной разверткой. Квадратно-волновая. Импульсная полярография. Анодная. Катодная
Полярография	
Инверсионная вольтамперометрия	
Электрохимические титриметрические методы	
Ионометрия	
Методы газового анализа	
Газовая хроматография	
Жидкостная хроматография высокого давления	
Каталитические методы	

определением позволяет преодолеть эти трудности, снизить абсолютный и относительный предел обнаружения, повысить воспроизводимость и правильность аналитических результатов, расширить возможности методов определения. Для разложения неорганических твердых материалов используют растворение в минеральных или органических кислотах, растворах гидроксидов щелочных металлов и др., сплавление или спекание с карбонатами или гидроксидами щелочных металлов, пероксидом натрия, дисульфатами щелочных металлов и др., обработку газами (кислородом, хлором и фтороводородом), анодное (электролитическое) растворение. Для разложения органических материалов используют сухое озонение на воздухе, в кислороде или кислородной плазме, мокрое окисление минеральными кислотами, окислительное сплавление с нитратами щелочных металлов. Методы концентрирования приведены в табл. 2.

Иногда разложение пробы и концентрирование микроэлементов объединены в одну стадию, например, при сухом озонении органических материалов.

Концентрирование представляет собой процесс, в результате которо-

Таблица 2. Методы концентрирования микроэлементов

Физическое состояние пробы	Отделяемые вещества	Методы концентрирования
Твердые вещества или расплавы	Частицы диаметром > 0,5 мкм	Ручной отбор под микроскопом. Просеивание. Магнитная сепарация. Разделение в тяжелых жидкостях. Флотация
	Составные компоненты	Селективное растворение. Электролитическое растворение. Возгонка. Вакуум-экстракция газов из металлов. Сухое озоление органических проб. Зонная плавка. Пробирная плавка
Раствор	Частицы диаметром > 0,5 мкм	Фильтрация. Центрифугирование. Флотация
	Растворенные вещества	Осаждение. Электроосаждение. Адсорбция. Разделение с помощью молекулярных сит. Ионный обмен. Экстракция. Испарение. Флотация. Кристаллизация. Электрофорез. Диализ. Ультрафильтрация. Ультрацентрифугирование
Газ	Частицы диаметром > 0,5 мкм	Фильтрация. Динамический удар. Седиментация. Центрифугирование. Термическое осаждение. Электростатическое осаждение
	Составные компоненты	Абсорбция. Адсорбция. Конденсация. Разделение, основанное на различной проницаемости газов

го увеличивается отношение количества микроэлемента к первоначальному количеству матрицы. При концентрировании в пробу часто вводят посторонние вещества и таким образом исходная матрица преобразуется в новую, более пригодную для проведения анализа. Например, проба металла массой 1 г после концентрирования микроэлементов представляет собой водный раствор объемом 10 мл, в котором содержатся микроэлементы и микрограммовые количества исходной матрицы. Следовательно, концентрирование не обязательно приводит к увеличению концентрации микроэлемента. Для концентрирования применяют различные методы, основанные на физических, физико-химических и химических процессах. Наиболее часто используемые методы концентрирования — экстракция и сорбция — основаны на распределении элемента между двумя фазами с последующим разделением этих фаз.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

2.1. СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Степень извлечения R_T (в %) определяют как

$$R_T = Q_T / Q^{\text{пр}} \cdot 100 \quad (1)$$

где Q_T и $Q^{\text{пр}}$ – количество микроэлемента соответственно в концентрате и пробе.

В величину Q_T необходимо вносить поправку на загрязнение.

Степень извлечения обычно составляет менее 100%, поскольку микроэлемент может теряться на стадиях разложения пробы и концентрирования вследствие испарения или неполного отделения микроэлемента, неполного разложения пробы, неаккуратных действий экспериментатора и значительной сорбции микроэлемента стенками посуды и аппаратуры. Степень извлечения изменяется с изменением концентрации микроэлемента. Как правило, при работе с низкими концентрациями возрастает опасность потерь. Хорошо известное аномальное поведение микроэлементов при экстремально низких концентрациях [5, 6] часто является следствием потерь. В неорганическом анализе в большинстве случаев необходимо достигать степени извлечения микроэлементов более чем 95% или, по крайней мере, 90%. Если обеспечивается хорошая воспроизводимость, то при более низких значениях степени извлечения результаты анализа следует корректировать. Значительно меньшие и даже непостоянные степени извлечения допустимы в методах изотопного разбавления и радиохимического разделения, использующие изотопные носители.

Извлечение и потери микроэлементов удобно изучать с помощью радиоактивных индикаторов. Радиоактивный изотоп микроэлемента в небольших количествах добавляют к пробе перед стадией концентрирования и следят за его поведением, измеряя радиоактивность. Метод быстр, чувствителен и селективен. Существенные преимущества метода заключаются в том, что извлечение и потери микроэлемента определяются независимо от возможных загрязнений. Обычно изотопный эффект и эффект излучения незначительны, однако следует помнить, что добавляемый к пробе радиоактивный изотоп должен находиться в той же химической форме, что и исследуемый микроэлемент. Ограничения метода заключаются в трудности введения индикатора в твердые пробы при исследовании извлечения и потерь микроэлементов в процессе разложения, их выделении из твердых проб испарением и селективной экстракцией. Иногда применяют облучение твердых проб тепловыми нейтронами или синтезируют образцы с радиоактивными изотопами.

При отсутствии подходящих радиоактивных изотопов для исследования извлечения микроэлементов используют аттестованные стандартные образцы, ранее проанализированные или синтетические пробы. Также применяют метод добавок. Во всех этих случаях следует уменьшить до минимума загрязнение пробы и определить воспроизводимость и правильность результатов.

2.2. КОЭФФИЦИЕНТ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Коэффициент концентрации (F) определяют как

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^0/Q_M^0} = R_T/R_M \quad (2)$$

где Q_T^0 и Q_M^0 соответственно количества матрицы до и после концентрирования; R_M - степень извлечения матрицы.

Выбор коэффициента концентрирования зависит от содержания микроэлемента в пробе и применяемого метода анализа. Иногда требуется достижения коэффициента концентрирования более 10^5 , однако в большинстве случаев оказывается достаточным значение 10^2-10^4 , так как современные методы определения микроэлементов обладают высокой чувствительностью и хорошей селективностью. Применение многостадийного разделения позволяет повысить коэффициент концентрирования микроэлементов без их заметных потерь. Если при концентрировании не происходит преобразования матрицы, то отношение концентраций микроэлемента в концентрате и в исходной пробе фактически представляет собой коэффициент концентрирования.

2.3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРОБЫ

При концентрировании и других аналитических операциях возможно загрязнение пробы определяемым микроэлементом из внешних источников. К важнейшим из них относятся воздух в лаборатории, реагенты, посуда и аппаратура, аналитик. В этом случае результаты анализа получаются завышенными. Пыль воздуха, попадая в раствор пробы, может сорбировать определяемый микроэлемент, что приводит к заниженным результатам. Некоторые органические и неорганические вещества, внесенные в пробу из внешних источников загрязнений, оказывают мешающее действие при определении микроэлементов и являются причиной получения неправильных результатов.

При определении микроэлементов для учета возможных загрязнений обычно проводят в тех же условиях контрольный опыт, но без пробы. Поправку, определенную в контрольном опыте, вычитают из результатов анализа пробы. Такой способ учета загрязнений не совсем корректен по следующим причинам.

1. Загрязнения из большинства источников невоспроизводимы. Например, степень загрязнения воздуха изменяется не только для различных лабораторий, но и для одной лаборатории в различные периоды времени. Загрязнения, вызванные поверхностью химической посуды, в значительной степени зависят от ее истории, применяемого способа очистки, а также состава раствора, который различен у раствора пробы и контрольного опыта.

2. Пусть A значение результата анализа пробы, B - значение поправки, найденное в контрольном опыте, S_A и S_B - соответственно их

стандартные отклонения. Тогда коэффициент вариации* скорректированного значения $(A - B)$ будет равен $100 \sqrt{S_A^2 + S_B^2} / (A - B) \%$. Если $A \gg B$ и $S_A \gg S_B$, то коэффициент вариации можно представить как $100 S_A / A \%$, который обычно достаточно мал. Если разность значений A и B уменьшается, то коэффициент вариации увеличивается и при $A \approx B$, $S_A \approx S_B$ он становится равным $141 \cdot S_A / (A - B) \%$.

Поэтому, даже в тех случаях, когда поправка, найденная в контрольном опыте, воспроизводима, то скорректированные на эту поправку результаты анализа неточны, если значения результата анализа и поправки, найденной в контрольном опыте, близки.

3. При выполнении анализа могут одновременно происходить как потери микроэлементов, так и загрязнения пробы. Причем эти явления для растворов пробы и контрольного опыта могут протекать различно. Возможна ситуация, при которой потери микроэлементов будут компенсированы загрязнением пробы. В этом случае результаты анализа не могут быть правильно скорректированы, так как извлечение микроэлементов ошибочно принимается за 100% (или поправка, найденная в контрольном опыте, принимается равной нулю), несмотря на заметные потери микроэлементов и загрязнения пробы.

Уровень загрязнений оценивается более надежно анализом стандартных образцов или анализом проб различной массы с последующей экстраполяцией полученных результатов к нулевой массе. Однако эти приемы также не позволяют полностью решить проблему учета загрязнений пробы. Поэтому при определении микроэлементов для получения правильных результатов важнейшим условием является снижение уровня загрязнений, которые, по возможности, не должны превышать одной десятой части аналитического сигнала. Вместо обычно принятого вычитания из результатов анализа поправки, найденной в контрольном опыте, желательно определять с помощью метода радиоактивных индикаторов потери микроэлементов и загрязнение пробы на каждой отдельной стадии анализа и вносить соответствующие коррективы в полученные результаты. При правильной постановке эксперимента возможен учет загрязнений отдельно из различных источников. Например, загрязнения из реактивов оценивают анализом большого количества реагента в условиях, гарантирующих незначительные загрязнения из воздуха и материала посуды.

2.4. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Большинство методов концентрирования трудоемко и продолжительно, а также требует высокой квалификации исполнителя. Поэтому они должны быть по возможности упрощены. Тогда удастся снизить потери микроэлементов и степень загрязнения пробы. Иногда целесообразнее объединить два и более простых метода концентрирования, чем применять один сложный метод. Групповое концентрирование микроэлементов

* В соответствии с рекомендациями ИЮПАК вместо коэффициента вариации k следует применять относительное стандартное отклонение s_r ; $k = 100 s_r$. Прим. ред.

тов удобно сочетать с многоэлементными (атомно-эмиссионным, рентгенофлуоресцентным), а также быстрыми одноэлементными (атомно-абсорбционным) методами анализа. Перспективно сочетать методы концентрирования микроэлементов с другими стадиями анализа, такими как отбор пробы (концентрирование твердых частиц при отборе проб воздуха или природных вод фильтрованием), разложение (озоление органических материалов, пробирная плавка), детектирование (дистилляция с носителем в атомно-эмиссионном анализе).

2.5. МАССА ПРОБЫ

Необходимая для анализа масса пробы зависит от концентрации микроэлемента и его абсолютного предела обнаружения применяемым методом. Обычно при содержании микроэлементов 10^{-9} – 10^{-6} г/г для концентрирования берут 0,1–10 г твердой или 10–1000 мл жидкой пробы. Иногда, при содержании микроэлементов 10^{-12} – 10^{-9} г/г, используют значительно большие навески. Теоретически, с применением методов концентрирования возможно определять бесконечно малые концентрации микроэлементов из бесконечно больших масс проб. Практически наименьшая определяемая концентрация микроэлементов ограничена загрязнениями, потерями и мешающим действием посторонних примесей, присутствующих в пробе. Поэтому увеличение массы пробы не приводит к снижению относительного предела обнаружения. Кроме того, при большой массе пробы трудно в один прием провести разложение всей пробы и концентрирование микроэлементов.

Некоторые образцы, например металлы и вещества высокой чистоты, редкие природные и искусственные соединения очень дороги или имеются в небольших количествах. Современные инструментальные методы анализа позволяют непосредственно определять микроэлементы на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/г в пробах массой несколько миллиграммов. Применение для концентрирования техники микроанализа позволяет эффективно использовать атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и атомно-флуоресцентные с электротермической атомизацией методы, искровую масс-спектрометрию, проточно-инжекционный анализ, электронный и ионный микрозонд, для которых максимальный объем пробы находится на уровне микролитров. Кроме того, при этом уменьшается расход проб, реагентов высокой чистоты, сокращается продолжительность анализа. Для получения правильных и воспроизводимых результатов с помощью техники микроанализа необходима высокая квалификация аналитика.

3. КОНТРОЛЬ ПОТЕРЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОБЫ

Загрязнения пробы и потери микроэлементов создают наибольшие трудности при анализе, особенно если используют методы концентрирования. Поэтому для получения правильных и воспроизводимых результатов необходим тщательный контроль потерь микроэлементов и загрязнений проб.

3.1. ЗАГРЯЗНЕНИЯ ИЗ ВОЗДУХА

Воздух содержит различные виды твердых и жидких частиц как природного (пыль, морскую соль, вулканическую золу, пыльцу растений, бактерии и др.), так и искусственного (копоть, дым, цемент, серную кислоту и др.) происхождения, которые проникают в помещение аналитических лабораторий. На рис. 2 показаны приблизительные размеры этих частиц [7]. В табл. 3 приведено содержание микроэлементов в частицах воздуха различных районов и городов. Кроме того, источниками загрязнений воздуха лабораторий могут быть коммуникации, мебель, приборы, реагенты и сам аналитик (одежда, волосы, кожа, косметические средства). Так, металлические трубы водопровода и газовые баллоны окисляются, образуя частички оксидов. Пыль является переносчиком различных видов загрязнений. Воздух лаборатории часто бывает загрязнен газами, например, аммиаком, хлороводородом, парами ртути.

Качественный и количественный характер загрязнений воздуха неодинаков для различных лабораторий и зависит от их месторасположения, конструкции, истории, а также характера выполняемых работ. Для одной и той же лаборатории он также может изменяться со временем. Воздух лаборатории может содержать почти все элементы, что является причиной загрязнения проб на нано- или иногда даже микрограммовом уровне.

Для снижения загрязнений проб из воздуха анализ выполняют в чистых комнатах, чистых вытяжных шкафах и на чистых столах.

3.1.1. Чистые комнаты

Определение микроэлементов желательно проводить в свободных от пыли чистых комнатах [7, 12]. В одном кубическом метре воздуха чистой комнаты содержится 1 нг железа, 2 нг меди и 0,2 нг свинца, тогда как в таком же объеме воздуха обычной химической лаборатории присутствует 200 нг железа, 20 нг меди и 400 нг свинца. При проектировании чистых комнат необходимо учитывать следующие требования.

1. Поверхность материалов, применяемых для изготовления пола, стен, потолка, коммуникаций, мебели не должна быть пористой, сами материалы должны быть устойчивы к окислению, коррозии, истиранию, не должны крошиться и расслаиваться. Кроме того, они дол-

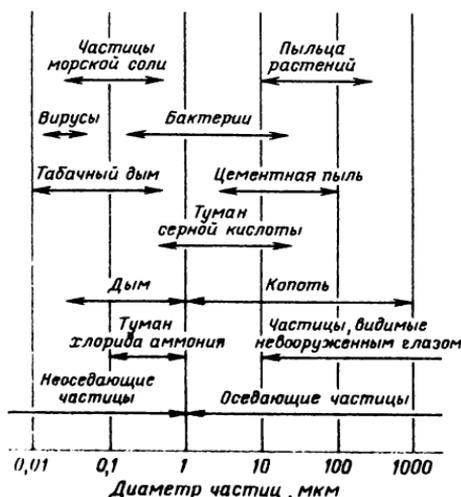


Рис. 2. Размеры частиц, содержащихся в воздухе

Таблица 3. Содержание микроэлементов в частицах, присутствующих в воздухе

Концентрация микроэлементов, мг м^{-3}	Восточное Чикаго, штат Индиана, США (промышленный район) [8]	Найлес, штат Мичиган, США (сельская местность) [8]	Города США, среднее содержание [9]	Осака и Сакай, Япония [10]	Южный полюс [11]
$10^4 - 10^5$ $10^3 - 10^4$	Fe, S Al, Ca, Cu, K, Mg, Zn	S Al, Ca, Fe	Fe	Al, Ca, Cl, Fe, K, Na, Zn	
$10^2 - 10^3$	Cr, Mn, Na, Ti	Cu, K, Mg, Na, Ti, Zn	Mn, Pb, Zn	Mn, V	
$10 - 10^2$	As, Br, Ce, Sb, V	Br, Mn	As, Cr, Cu, Ni, Sn, Ti, V	As, Ba, Br, Cd, Cr, Ni, Sb, Ti	
$1 - 10$	Ag, Co, Ga, Hg, La, Sc, Se, Th, W	As, Cr, Hg, La, Sb, Sc, Se, V	Cd, Sb	Ag, Ce, Co, Cs, Hg, La, Rb, Se, Th, W	Mg, Na

жны обладать низкой адгезией по отношению к пыли и легко очищаться.

2. Для предотвращения скопления пыли и облегчения уборки помещения все углы в комнате должны быть закругленными. Количество швов при соединении элементов интерьера должно быть минимальным.

3. В целях снижения загрязнений, проникающих из других помещений, давление воздуха в чистой комнате должно быть немного повышенным.

4. Воздух, непрерывно поступающий в чистую комнату, должен очищаться фильтрами *HEPA**, которые представляют собой мелкопористые листы, изготовленные из очень тонкого ($< 1 \text{ мкм}$ в диаметре) стекловолокна или стекловолокна с асбестовым волокном. Эффективность стандартных фильтров *HEPA* не менее 99,97% для частиц диаметром 0,3 мкм. Промышленностью выпускаются фильтры *HEPA*, имеющие эффективность 99,99% по отношению к частицам диаметром 0,1 мкм. На рис. 3 показано три варианта чистых комнат, классифицированных по направлению движения потока воздуха. Скорость потока воздуха у поверхности фильтра составляет $20-50 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Большая часть воздуха в комнате циркулирует. При необходимости в комнату подают дополнительно воздух. Федеральным стандартом США № 209a предусмотрены чистые комнаты класса 100, т.е. в 1 куб. фута ($\approx 28 \text{ л}$) воздуха должно содержаться не более 100 частиц диаметром более 0,5 мкм и менее 5 мкм, что достигается в наиболее дорогостоящих комнатах с вертикальным ламинарным потоком воздуха. В воздухе комнат класса 100 наибольшее число составляют частицы диаметром менее

* *HEPA* (high-efficiency particulate air) фильтры - высокоэффективные фильтры по отношению к частицам, содержащимся в воздухе. Первые разработаны для Манхэттенского проекта и предназначались для удаления из воздуха частиц расщепляемого материала. У нас в стране для этих целей применяют фильтры ФП. - Прим. ред.

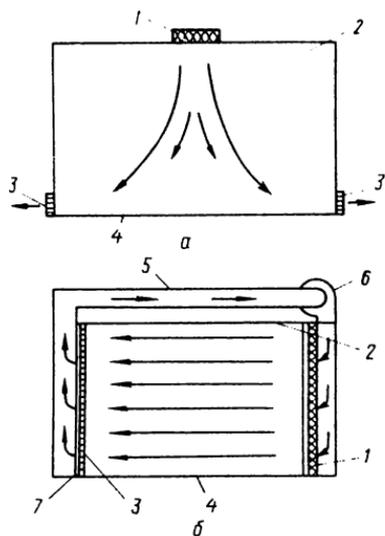


Рис. 3. Чистые комнаты с неламинарным потоком воздуха (а), с горизонтальным ламинарным потоком воздуха (б) и с вертикальным ламинарным потоком воздуха (в):

1 — фильтр HEPA; 2 — потолок; 3 — решетка для выхода воздуха; 4 — пол; 5 — канал возврата воздуха; 6 — воздуходувка; 7 — предварительный фильтр; 8 — решетчатый пол.

0,5 мкм, однако их общая масса не превышает 2% массы всех частиц. В комнатах с горизонтальным ламинарным потоком воздуха требования по классу 100 ограничены незначительным обратным течением воздуха. Чистота воздуха значительно ниже в менее дорогих комнатах с неламинарным потоком воздуха.

5. Загрязнения в виде газов из воздуха необходимо удалять с помощью фильтров из активного угля.

6. В чистых комнатах необходимо поддерживать относительную влажность $\approx 50\%$. Более низкая влажность способствует возникновению электростатических зарядов и, как следствие, притяжению частиц, распыленных в воздухе, приборами и взрывчатыми соединениями. Более высокая влажность может привести к коррозии металлов, находящихся в комнате.

7. В комнате следует постоянно поддерживать чистоту.

8. Аналитики должны пользоваться халатами, шапочками, чехлами для обуви и перчатками. Перед входом в чистую комнату необходимо принять воздушный душ и вытереть ноги о линки коврик.

9. Аналитик не должен делать в чистой комнате лишних движений.

3.1.2. Чистые вытяжные шкафы и столы

При определении микроэлементов следует использовать чистые вытяжные шкафы и столы [7, 12]. Чистоту по классу 100 можно обеспечить в вытяжных шкафах, установленных в обычной химической лаборатории. Некоторые типы шкафов и столов показаны на рис. 4.

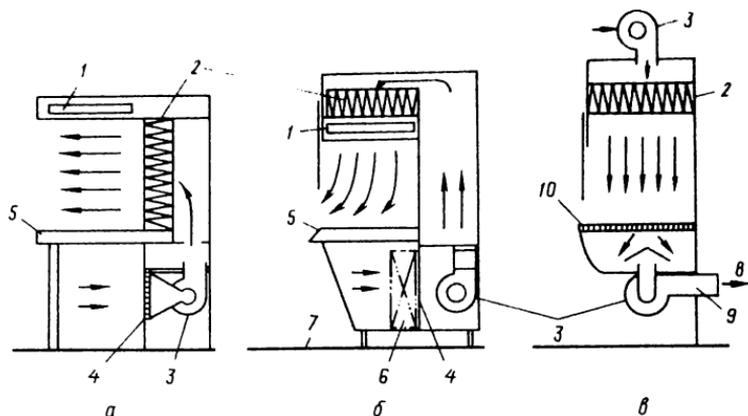


Рис. 4. Чистые вытяжные шкафы и столы с горизонтальным ламинарным потоком воздуха (а), с вертикальным ламинарным потоком воздуха (б) и с сбалансированным ламинарным потоком воздуха (в):

1 – лампа; 2 – фильтр HEPA; 3 – воздуходувка; 4 – предварительный фильтр; 5 – рабочая поверхность; 6 – электростатический осадитель частиц; 7 – пол; 8 – выход воздуха; 9 – демпфер; 10 – решетчатая рабочая поверхность

3.1.3. Устройства для снижения загрязнения пробы из воздуха

Применение в обычной аналитической лаборатории перчаточных боксов, выпарных камер (рис. 5) и различных закрытых систем позволяет в 10 и более раз снизить загрязнение проб из воздуха. При определении микроэлементов следует избегать выполнения аналитических операций в обычных условиях. Для хранения проб, посуды и других вспомогательных средств (даже в чистых комнатах и чистых вытяжных шкафах) необходимо использовать закрытые емкости.

3.2. ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОБ И ПОТЕРИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ВЫЗВАННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С МАТЕРИАЛАМИ ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ И АППАРАТУРЫ

Поверхность химической посуды и аппаратуры при контакте с пробами может с ними взаимодействовать, что приводит к загрязнениям. Многие химические элементы в значительной степени часто сорбируются стенками посуды [14, 15]. Их десорбция протекает очень медленно, что приводит не только к потерям микроэлементов, но также и к загрязнениям

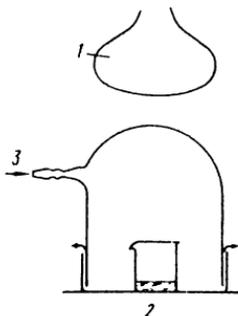


Рис. 5. Выпарная камера из боросиликатного стекла:

1 – инфракрасная лампа; 2 – электрическая плита; 3 – очищенный фильтрованием воздух или азот

других проб, которые обрабатывают затем в этой посуде. Сорбция и десорбция микроэлементов в значительной степени зависят от материала посуды, концентрации микроэлемента, состава, температуры раствора и продолжительности контакта. Проницаемость стенок сосудов также приводит к потерям микроэлементов и загрязнению проб. Эти явления представляют большую опасность при определении микроэлементов, особенно в процессе хранения растворов проб и реагентов, измельчении твердых проб, их разложении и т.д.

3.2.1. Выбор материалов посуды и аппаратуры

В табл. 4 представлены материалы, которые обычно используют для изготовления посуды и аппаратуры, предназначенной для определения микроэлементов. При выборе посуды из этих материалов необходимо учитывать их химический состав, химическую и термическую устойчивость, проницаемость, а также склонность к сорбции и десорбции микроэлементов. Выпускаемые промышленностью неорганические и полимерные материалы загрязнены микроэлементами (табл. 5 и 6). Следует иметь в виду, что концентрация микроэлементов в этих материалах значительно изменяется и зависит от способа получения, сорта и даже но-

Таблица 4. Материалы посуды, предназначенной для определения микроэлементов

Материал посуды	Максимально допустимая температура, °С	Реагенты, по отношению к которым материал химически нестойк [16]	Проницаемость материала
Пирекс (боросиликатное стекло)	600	Фтороводородная, концентрированная ортофосфорная кислоты, раствор гидроксида натрия	Непроницаемо
Викор (высокремнистое стекло)	900	То же	Непроницаемо
Плавленый диоксид кремния	1100	»	Непроницаем
Платина	1500	Смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот в объемном отношении (3:1) Устойчив	Непроницаема
Стеклоуглерод [17]	600	Устойчив	Непроницаем
Полиэтилен	80 (высокого давления) 110 (низкого давления)	Органические растворители, концентрированные азотная и серная кислоты То же	Проницаем
Полипропилен	130	Органические растворители, концентрированные азотная и ортофосфорная кислоты, раствор гидроксида натрия	Проницаем
Политетрафторэтилен	250	Устойчив	Проницаем

Таблица 5. Загрязнения, содержащиеся в неорганических материалах, используемых для изготовления химической посуды

Концентрация микро-элементов, мкг/г	Стекло-пирекс [18]	Стекло-викор [18]	Плавленный диоксид кремния [18]	Платина [12]	Стекло-углерод [17]
$10^2 - 10^3$	Ca, Cl, Fe, Mg, Zr	As, Fe, Mg, Na, Ti, Zr			
$10 - 10^2$	F, Ga, Hf, Li, Mn, Ni, S, Sr, Ti, V	Ca, Cl, Hf, K, Zn	Ca, Fe, Mg, Zn	Au, Pd	Ca, Si, Sn, Ti
1-10	As, Ba, Bi, Cr, Cu, P, Pb, Sb, Se, Y, Zn	Ag, Cu, F, Ga, Li, Mn, Ni, S, Sb, Sn	Ag, Al, Cl, Cu, F, Ga, Hf, K, Li, Na, Ni, Ti, Zr	Ag, Cu, Fe, Rh, Ti	Al, Fe, V

мера партии материала. В плавленном диоксиде кремния высокой чистоты не содержится примесей на уровне мкг/г [20].

Определение микроэлементов обычно рекомендуют проводить в посуде из полимерных материалов. При хранении в течение 16 месяцев 0,1 М раствора гидроксида натрия при 24 °С в сосудах из стекла пирекс загрязнения раствора алюминием и бором составили по 1,5 мкг/г, а в сосудах из полиэтилена загрязнения этими элементами не обнаружены [21, 22]. Отгонка минеральных кислот в чашках из политетрафторэтилена приводит к меньшим загрязнениям, чем в чашках из платины и кварца (табл. 7) [23]. Однако посуда из полимерных материалов может служить источником загрязнений органическими веществами. Так, при хранении воды в полиэтиленовых бутылках отмечены загрязнения эфиром фталевой кислоты, который используют в качестве пластификатора при производстве полимера [24]. Загрязнения растворов могут быть обусловлены проницаемостью полимерных материалов. Например, при хранении воды в полиэтиленовых сосудах наблюдается ее загрязнение ртутью вследствие проникновения паров ртути из окружающего воздуха через стенки сосуда [25, 26].

Материалы, применяемые для изготовления ступок, пестиков и других стирающих устройств, должны обладать достаточной твердостью. В табл. 8 приведены примеры загрязнений, возникающих при измельчении пробы в различных устройствах [27]. Источником заметных загрязнений являются металлические сита, поэтому их лучше заменять ситами

Таблица 6. Неорганические загрязнения, содержащиеся в полимерных материалах, используемых для изготовления химической посуды [19]

Концентрация микро-элементов, мкг/г	Полиэтилен высокого давления	Полиэтилен низкого давления	Политетрафторэтилен
$10 - 10^2$	Ca		Na
1-10	Al, Fe, Na, Si	Al, Na	
$10^{-1} - 1$	Cr, Mg, Pb, Sr	Co, Cr, Zn	
$10^{-2} - 10^{-1}$	Ag, B, Ba, Zn		Cu, Fe
$10^{-3} - 10^{-2}$	Co, Cu		Co, Zn

Таблица 7. Результаты атомно-эмиссионного анализа минеральных кислот после их отгонки в чашках из различных материалов (Н.о. - не обнаружено; Сл. - следы) [23]

Кислота	Материал чашки	Содержание микроэлементов, мг/л										
		Al	Fe	Ca	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Ti	Cr	Sn
HF	Политетрафтор-этилен	3	3	1	0,04	3	0,1	0,4	0,1	0,1	0,4	Н.о.
	Платина	10	10	10	0,4	10	0,2	0,8	0,5	1	0,5	Н.о.
HCl	Политетрафтор-этилен	4	3	5	0,2	3	0,1	Н.о.	0,4	Н.о.	Н.о.	Н.о.
	Платина	2	2	10	1	6	0,2	0,6	0,4	0,4	Сл.	0,4
	Плавленный диоксид кремния	10	10	60	1	10	0,4	2	0,5	2	0,6	0,4
HNO ₃	Политетрафтор-этилен	2	8	4	0,01	7	0,1	Н.о.	Н.о.	Сл.	Н.о.	Н.о.
	Платина	20	20	30	0,4	20	0,6	Сл.	1	0,8	Н.о.	Н.о.
	Плавленный диоксид кремния	20	20	60	0,1	20	0,6	Н.о.	1	0,3	Н.о.	Н.о.

Таблица 8. Загрязнения при измельчении диоксида кремния высокой чистоты до частиц размером 0,074–0,149 мм [27]

Материал измельчителей	Твердость по шкале Мооса	Устройства для измельчения	Загрязнения, мкг/г
Карбид вольфрама (WC 96%)	8–9	Шаровая мельница	Ti 124, Co 32, Cu 3, Zn 2
Карбид бора (B ₄ C)	9	Ступка и пестик	B 23, Cu 3, Zn 2
Оксид алюминия (сапфир)	9	Ступка и пестик	Al > 2000, Cr 225, Fe 9, Ga 3, B 2, Mn 1
Керамика из оксида алюминия (Al ₂ O ₃ 96%)	9	Шаровая мельница	Al > 2000, Fe 34, Ga 21, Ti 11, Cu 3, Zn 3, Li 1
Диоксид кремния (агат)	6–7	Ступка и пестик	B 2, Cu 1

из нейлона. Для предотвращения загрязнений пробу горной породы рекомендуют измельчать в ступке с пестиком, изготовленных из такого же материала [28]. Иногда применяют измельчающие устройства из акриловых смол.

Бумажные, мембранные и стеклянные фильтры могут являться как источником загрязнений пробы, так и потерь микроэлементов вследствие сорбции [19].

3.2.2. Обработка поверхности посуды

Для уменьшения загрязнений проб и потерь микроэлементов вследствие взаимодействия с материалом посуды иногда оказывается эффективным покрытие внутренней поверхности посуды тонкими пленками, обладающими значительно лучшими химическими и физическими свойствами.

Чашки из стекла пирекс, покрытые пленкой толщиной около 50 нм, состоящей из 78% (мол.) SiO_2 , 21% (мол.) ZrO_2 и 1% (мол.) Na_2O , успешно использовали для сухого озоления растительных материалов при определении в них бора и для выпаривания азотной кислоты при определении в ней алюминия [29]. Предварительная обработка стаканов из стекла пирекс расплавом смеси, состоящей из 20% (мол.) нитрата кальция и 80% (мол.) нитрата калия, оказалась эффективной для предотвращения загрязнений пробы натрием при мокром окислении растительных материалов [30]. Потери серебра, наблюдаемые при разложении органических материалов и выпаривании растворов, содержащих серебро, вследствие его диффузии в стекло пирекс можно уменьшить предварительной обработкой посуды расплавом нитрата калия [31].

3.2.3. Очистка посуды

Всю посуду, используемую в работе, необходимо тщательно очищать. Способ очистки зависит от материала посуды, ее истории и целей применения.

Посуду из стекла очищают минеральными кислотами, их смесями, ацетоном, метанолом, этанолом и детергентами. Часто используют раствор хромовой кислоты, обладающий хорошей очищающей способностью. Однако следует помнить, что поверхность стекла прочно удерживает значительные количества хрома, который не удаляется даже после тщательного ополаскивания посуды водой. Наиболее эффективным способом удаления с поверхности стекла сорбированного хрома является ополаскивание посуды водным раствором аммиака и растворами комплексообразующих реагентов. Вместо растворов хромовой кислоты для очистки стеклянной посуды рекомендуют использовать смесь (1:1) концентрированных серной и азотной кислот [22]. Хорошие результаты дает очистка разбавленным раствором фтороводородной кислоты и ее смесями с другими минеральными кислотами [18–20]. Однако в этом случае поверхность стекла может разрушаться, что способствует более легкому выщелачиванию примесей. Все методы очистки должны включать обильное ополаскивание посуды чистой водой. Повышение температуры моющих средств, обработка посуды паром [32] и ультразвуком ускоряют ее очистку.

Эти же реагенты могут быть использованы и для очистки посуды из пластмасс [33–35]. Небольшие частицы ($\leq 0,5$ мм), содержащие Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti и Zn, которые попадают в пластмассовую посуду при ее изготовлении, удаляют продолжительной обработкой посуды горячими растворами хлороводородной, азотной кислот или их смесью [36].

Изделия из платины очищают плавлением в них дисульфата натрия с последующим вымачиванием посуды в хлороводородной или азотной кислотах.

Для предотвращения загрязнения посуды компонентами воздуха ее следует очищать непосредственно перед использованием или после очистки хранить в закрытых местах.

3.3. ЗАГРЯЗНЕНИЯ ИЗ РЕАГЕНТОВ

Для разложения проб и разделения элементов используют относительно большие количества реагентов. Поэтому присутствующие в них примеси представляют собой серьезный источник загрязнений. Этот вид загрязнений воспроизводим за исключением случаев, когда примеси в реагентах неоднородно распределены. Реагенты часто содержат мельчайшие частицы пыли, которые, попав в раствор, могут сорбировать микроэлементы и таким образом приводить к их потере.

3.3.1. Выбор реагентов, выпускаемых промышленностью

Реагенты особой чистоты, выпускаемые промышленностью, можно успешно использовать при определении микроэлементов. Однако они все же содержат примеси, которые в некоторых случаях могут оказаться недопустимыми. Качественное и количественное содержание примесей зависит от квалификации реагентов, способа их получения, номера партии и даже упаковки. Реагенты высшей квалификации могут содержать большие количества некоторых примесей, внесенных при их очистке. При хранении реагенты могут загрязняться материалом упаковки. Для уменьшения загрязнений реагентов при транспортировке лучше использовать стеклянные сосуды с притертыми пробками и колпаками. Для хранения реагентов также пригодны пластмассовые емкости с плотно закрывающимися крышками. Перед работой необходимо тщательно очищать внешнюю поверхность сосудов с реагентами.

3.3.2. Получение реагентов высокой чистоты в аналитических лабораториях

Если реагенты высокой чистоты, выпускаемые промышленностью, не удовлетворяют предъявляемым требованиям, дорого стоят или малодоступны, то аналитик может сам получить их в лаборатории. Получение и очистку реагентов высокой чистоты следует проводить очень тщательно, использовать специальную аппаратуру, а работы выполнять в чистом помещении. В табл. 9 приведены важнейшие методы очистки и получения реагентов высокой чистоты.

Дистилляция. Этот метод широко используют для очистки воды, минеральных кислот, водного раствора аммиака и органических растворителей. Обычная дистилляция (дистилляция с кипением) протекает быстро, однако дистиллят загрязняется капельками жидкости, образующимися при разрыве пузырьков, которые захватываются потоком пара, а также исходным раствором, попадающим в дистиллят по стенкам перегонного устройства. Для снижения загрязнений применяют установки для дистилляции без кипения, изготовленные из кварца [32, 37], политетрафторэтилена [37-39] и полипропилена [32, 40] (рис. 6), в которых жидкость испаряется с поверхности без кипения под воздействием инфракрасного нагревателя. Производительность таких установок составляет для воды 4000, хлороводородной кислоты 2000 и других минеральных кислот 300-600 мл/сутки. В табл. 10 показано содержание

Таблица 9. Лабораторные методы получения реагентов высокой чистоты

Реагенты	Методы
Вода	Дистилляция. Ионный обмен
Хлороводородная кислота	Дистилляция. Изотермическая дистилляция. Растворение хлороводорода в воде. Ионный обмен
Фтороводородная кислота	Дистилляция. Изотермическая дистилляция
Бромоводородная кислота	Растворение фтороводорода в воде Растворение бромоводорода в воде. Ионный обмен
Азотная кислота	Дистилляция
Хлорная кислота	»
Серная кислота	»
Ортофосфорная кислота	Растворение пентаоксида фосфора, очищенного сублимацией, в воде
Водный раствор аммиака	Дистилляция. Изотермическая дистилляция.
Растворы гидроксидов натрия и калия	Растворение аммиака в воде Перевод хлоридов натрия и калия, очищенных экстракцией, в гидроксиды с помощью анионитов в OH^- -форме. Экстракция
Соли щелочных и щелочноземельных элементов	Фильтрация. Перекристаллизация. Соосаждение. Электролиз. Ионный обмен. Экстракция. Зонная плавка. Синтез из кислот и гидроксидов
Органические растворители	Дистилляция. Резэкстракция

примесей в воде и минеральных кислотах, очищенных дистилляцией без кипения [37]. Для очистки воды от примесей органических веществ применяют дистилляцию из щелочного раствора перманганата калия или пиродистилляцию [41].

Изотермическая (изопиестическая) дистилляция [42–44]. Этот метод применяют для получения небольших количеств очень чистых летучих кислот и водного раствора аммиака. Исходный реагент и воду высокой

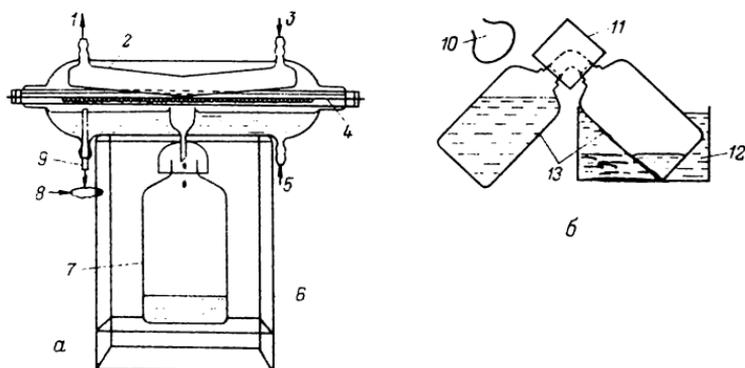


Рис. 6. Устройства для дистилляции без кипения из плавленного диоксида кремния (а) и из политетрафторэтилена (б) [38]:

1 отвод охлаждающей воды; 2 емкость из плавленного диоксида кремния; 3 подача охлаждающей воды; 4 инфракрасный нагреватель; 5 подача очищаемой воды; 6 камера из акрилового полимера; 7 бутылка из политетрафторэтилена; 8 подача очищенного фильтрованием аргона; 9 слив избыточного количества очищаемой воды; 10 инфракрасная лампа; 11 муфта из политетрафторэтилена; 12 ледяная вода; 13 бутылка из политетрафторэтилена вместимостью 1 л.

чистоты раздельно помещают в закрытую камеру, например эксикатор (реагент в нижнюю часть, воду – в верхнюю). Пары реагента при комнатной температуре в изотермических условиях диффундируют в воду. Этим методом в течение трех суток получен 10 M раствор хлороводородной кислоты высокой чистоты из 500 мл концентрированной хлороводородной кислоты (пл. 1,18 г/см³) и 50 мл воды, в течение двух суток – 9,5 M раствор аммиака высокой чистоты из 500 мл водного раствора аммиака (пл. 0,88 г/см³) и 50 мл воды.

Растворение газов в воде. Газ из баллона очищают фильтрацией, промывают и затем поглощают водой высокой чистоты. Для промывания хлоро- и фтороводорода используют соответственно концентрированную серную кислоту и суспензию фторида натрия.

Ионный обмен. Этот метод широко применяют для очистки воды. Он обеспечивает почти полное извлечение ионов (после очистки в воде остается менее 0,5 нг/г ионов тяжелых металлов), однако неионные формы веществ, такие как коллоиды, малорастворимые частицы, органические вещества остаются в воде. К недостаткам метода также следует отнести загрязнение очищаемых реагентов органическими веществами, например азотсодержащими, вследствие частичного растворения некоторых компонентов синтетических ионитов. Примеси тяжелых металлов из хлороводородной кислоты извлекают пропусканием кислоты через колонку, заполненную анионитом в Cl⁻-форме. Ионный обмен также применяют для перевода солей в соответствующие кислоты или основания. Например, бромиды натрия и калия переводят в бромо-

Таблица 10. Содержание примесей в воде и кислотах, очищенных дистилляцией без кислорода [37]

Микроэлемент, нг/г	Вода	Хлороводородная кислота, 31% (масс.)	Азотная кислота, 70% (масс.)	Хлорная кислота, 70% (масс.)	Серная кислота, 96% (масс.)	Фтороводородная кислота, 48% (масс.)
Ag	0,002	0,03	0,1	0,1	0,3	0,05
Ba	0,01	0,04	0,01	0,1	0,3	0,1
Ca	0,08	0,06	0,2	0,2	2	5
Cd	0,005	0,02	0,01	0,05	0,3	0,03
Cr	0,02	0,3	0,05	9	0,2	5
Cu	0,01	0,1	0,04	0,1	0,2	0,2
Fe	0,05	3	0,3	2	7	0,6
In	---	0,01	0,01	---	---	---
K	0,09	0,5	0,2	0,6	4	1
Mg	0,09	0,6	0,1	0,2	2	2
Na	0,06	1	1	2	9	2
Ni	0,02	0,2	0,05	0,5	0,2	0,3
Pb	0,008	0,07	0,02	0,2	0,6	0,05
Se	---	---	0,09	---	---	---
Sn	0,02	0,05	0,01	0,3	0,2	0,05
Sr	0,002	0,01	0,01	0,02	0,3	0,1
Te	0,004	0,01	0,01	0,05	0,1	0,05
Tl	0,01	0,01	---	0,1	0,1	0,1
Zn	0,04	0,2	0,04	0,1	0,5	0,2
Суммарное содержание примесей	0,5	6,2	2,3	16	27	17

водородную кислоту с помощью катионитов в H^+ -форме, а хлориды натрия и калия в соответствующие гидроксиды с помощью анионитов в OH^- -форме. Аналогично одни соли переводят в другие, например, соли натрия можно перевести в соли калия, сульфаты в соответствующие хлориды.

Фильтрация. Примеси некоторых элементов, например железа и меди, часто присутствуют в твердых реагентах в виде частиц. Концентрация железа, содержащегося в карбонате натрия и нитрате кальция на уровне мкг/г, была уменьшена на два порядка обычной фильтрацией через мембранный фильтр [12].

Перекристаллизация. Этот метод эффективен для очистки твердых реагентов, за исключением случаев, когда они содержат растворимые примеси, концентрирующиеся с образованием смешанных кристаллов или химических соединений.

Соосаждение. Примеси тяжелых металлов, содержащиеся в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов, отделяют соосаждением с гидроксидами алюминия, лантана или сульфидом индия; свинец соосаждается с сульфатом бария.

Электроосаждение. Примеси тяжелых металлов из водных растворов солей щелочных и щелочноземельных элементов выделяют электролизом на ртутном катоде. Концентрация серебра, содержащегося в 2-меркаптобензотиазоле на уровне нг/г, уменьшается в 10 раз после его выделения на капельках ртути из ацетонового раствора [45].

Экстракция. Примеси тяжелых металлов, содержащиеся в нейтральных растворах солей щелочных и щелочноземельных элементов, экстрагируют раствором 8-гидроксихинолина в хлороформе или дитизона в тетрахлориде углерода. Железо и другие примеси тяжелых металлов из 10 М раствора гидроксида натрия удаляют осаждением и экстракцией фенил-2-пиридилкетоксимом [46]. Органические растворители очищают реэкстракцией примесей кислотами, основаниями и растворами солей.

3.4. ДРУГИЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОБЫ И ПОТЕРЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Сам аналитик также является источником загрязнений. Дотрагиваясь пальцами до проб или приборов, которые непосредственно или косвенно вступают в контакт с пробами, аналитик может внести загрязнения хлоридами, солями кальция, натрия, свинца и органическими соединениями. Поэтому при определении микроэлементов работу необходимо выполнять в перчатках из синтетических материалов. Загрязнения пробы также могут возникнуть в результате неаккуратных действий аналитика, а также выполнения в той же комнате других работ.

Кроме сорбции стенками химической посуды, микроэлементы могут быть потеряны при разложении пробы вследствие испарения, а также удерживания образующимся нерастворимым осадком, аномального образования микроэлементными коллоидных частиц в очень разбавленных растворах, невысокой степени извлечения микроэлементов при концентрировании и неаккуратной работы аналитика.

Загрязнения пробы и потери микроэлементов, характерные для отдельных методов концентрирования, рассматриваются в соответствующих главах книги. Полезная информация по этому вопросу содержится в литературе [47].

4. ИСПАРЕНИЕ*

Испарение — это процесс, в котором газообразные и летучие соединения переходят из жидкой или твердой фазы в газовую. Методы концентрирования испарением включают выпаривание, дистилляцию, выделение газов и сублимацию. Обычно микроэлементы и матрица могут быть селективно разделены испарением при таких температурах, при которых летучесть или давление паров существенно различаются. Поэтому перед или в процессе испарения компоненты пробы часто переводят в другую более пригодную для этих целей форму (табл. 11).

Температура испарения зависит от применяемого метода. При лиофилизации вода сублимируется из замороженных проб. При изотермической дистилляции летучие соединения, например аммиак, диффундируют в закрытой камере из раствора пробы в поглощающий раствор при комнатной температуре (рис. 7). При обычном выпаривании, дистилляции, сублимации и окислении органических веществ температуры колеблются от ста до нескольких сотен градусов по Цельсию. Селективное испарение примесей из твердых проб или расплавов проводят при температурах выше 1000°C.

При высоких температурах могут наблюдаться значительные загрязнения проб из материалов посуды. Потери микроэлементов при испарении могут происходить вследствие неполного их перевода в летучие соединения, медленной диффузии микроэлементов в твердых пробах, сорбции стенками аппаратуры и неполной конденсации испарившихся соединений.

При испарении матрицы потери микроэлементов могут быть вызваны их частичным испарением, механическим захватом жидкими или

Таблица 11. Отделение элементов испарением

Испаряемая форма элемента	Испаряемые элементы
Элементы	H, Hg, N, галогены
Гидриды	As, Bi, Cl, F, Ge, N, O, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te
Фториды и оксифториды	B, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, V, W
Хлориды и оксихлориды	Al, As, Cd, Cr, Ga, Ge, Hg, Mo, Sb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn, Zr
Бромиды	As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn
Иодиды	As, Sb, Sn, Te
Оксиды	As, C, H, Os, Re, Ru, S, Se, Te
Метилборат	B

* Правильнее называть эту группу методов дистилляционными — см. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с. — Прим. ред.

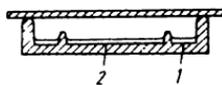
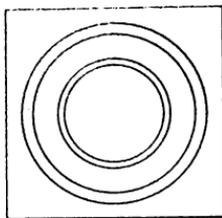
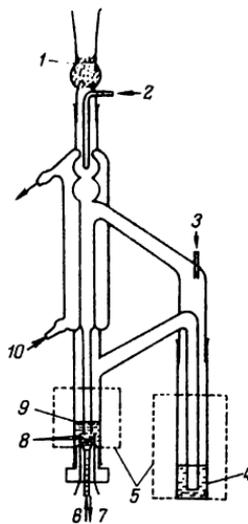


Рис. 7. Микродиффузионная камера [48]:

1—исходный раствор реагента; 2—поглощающий раствор

Рис. 8. Дистиллятор с замкнутым циклом для определения аммиака [49]:

1—поглощающая трубка; 2—подача разбавленной серной кислоты; 3—подача раствора гидроксида натрия; 4—раствор пробы; 5—нагревательный блок; 6—подача буферного раствора и газа для перемешивания раствора; 7—сток отработанного раствора; 8—электроды для кулонометрического титрования; 9—поглощающий раствор (разбавленный раствор серной кислоты); 10—подача охлаждающей воды



твердыми частичками матрицы, сорбцией стенками посуды и аппаратуры, образованием не растворимого в кислотах остатка, содержащего микроэлементы.

4.1. ИСПАРЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ

4.1.1. Испарение микроэлементов из растворов

Из растворов проб микроэлементы количественно выделяют испарением, используя для этого барботирование газов, нагревание и химические реакции. Разложение пробы и концентрирование микроэлементов часто объединяют в одну стадию. Испарившиеся соединения собирают в поглощающей ячейке или конденсируют на охлаждаемой твердой поверхности и затем определяют. Для концентрирования микроэлементов испарением применяют приборы различной конструкции. Один из них показан на рис. 8. В табл. 12 приведены примеры концентрирования микроэлементов испарением из растворов.

4.1.2. Испарение матрицы из растворов

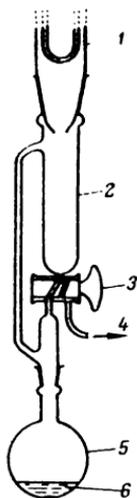
Растворитель или матричные элементы испаряют обычным нагреванием раствора пробы в чашке, стакане или тигле. Микроэлементы при этом остаются в остатке. Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие их летучести, сорбции стенками посуды, а также облегчения последующего растворения или сбора остатка перед концентрированием к раствору пробы добавляют небольшие количества некоторых реагентов, например, серную кислоту, соли металлов или угольный порошок спектральной чистоты.

Таблица 12. Испарение микроэлементов из растворов

Матрица	Микро-элемент	Испаряемая форма	Реагенты	Метод определения	Литература
Природные воды	Hg	Hg	Восстановитель (SnCl ₂ , NaBH ₄)	ААС, АЭС	[50, 51]
Фториды и оксиды урана	Br	Br ₂	H ₂ Cr ₂ O ₇ – H ₂ SO ₄	Ф.	[52]
Черные и цветные металлы и сплавы	N	NH ₃	Щелочной раствор	Ф.Т.	[49, 53, 54]
Ni, Ti	S	H ₂ S	HCl, HCl – HI – H ₃ PO ₂	Ф.Т., катодная ИВА, МСВИ	[55–58]
Горные породы	Cl	HCl	H ₃ PO ₄ , концентрированная фосфорная кислота	Т.	[59]
Ал, морская и сточные воды	As, Sb	AsH ₃ , SbH ₃	HCl + Zn	АЭС	[60, 61]
Природные воды, горные породы, Pb, Ni-сплавы	As, Te, Bi, Ge, Sb, Se	Гидриды	Кислотный раствор + NaBH ₄	АЭС-ИСП, ААС	[62–68]
Al, Nb, Zr, циркалой	B	BF ₃	Смесь кислот, содержащая HF	АЭС	[69]
Pu, U	Si	SiF ₄	HClO ₄ – HF – HNO ₃	Ф.	[70]
Te	Sb	SbBr ₃	H ₂ SO ₄ – HBr – HCl	»	[71]
Te	As, Sn	AsBr ₃ , SnBr ₄	HClO ₄ – HBr – HCl	»	[72]
Морские осадки	Se	SeBr ₄	H ₃ PO ₄ концентрированная + NH ₄ Br + KIO ₃	»	[73]
Be, Ni, Th, U, Zr, циркалой	B	B(OCH ₃) ₃	CH ₃ OH	»	[74–76]

Рис. 9. Прибор для мокрой минерализации органических материалов [4]:

1 - заводильник; 2 - резервуар; 3 - двухходовой кран; 4 - слив; 5 - круглодонная колба; 6 - проба



Этот метод применяют для удаления воды, органических растворителей и летучих кислот из водных и неводных растворов. Испарение матрицы широко используют при определении микроэлементов в водах и минеральных кислотах [77–81], а также для концентрирования микроэлементов после их отделения ионообменной хроматографией, экстракцией и другими методами. С помощью радиоактивных индикаторов исследованы потери микроэлементов при выпаривании досуха растворов в чашках из боросиликатного стекла [82]. Определенные примесей бора и тяжелых металлов в тетрахлориде кремния выполняют спектрофотометрическим, атомно-эмиссионным или атомно-абсорбционным методом после отделения матрицы испарением [83–86]. В качестве коллектора используют продукт частичного гидролиза тетрахлорида кремния.

В табл. 13 приведены примеры селективного отделения испарением матричных элементов, которые обычно переводят в летучие соединения при растворении твердых проб в кислотах или органических растворителях.

При мокрой минерализации органических и биологических материалов [4] разложение и отделение матрицы испарением объединены в одной стадии. Пробы обрабатывают окислителями (обычно смесью пероксида водорода, азотной, серной или хлорной кислот) в открытой колбе, колбе с обратным холодильником, в закрытом сосуде из политетрафторэтилена или стеклоуглерода в автоклаве [17]. Этот метод часто оказывается лучше метода сухого озонения (см. разд. 4.2.2), поскольку применение более низких температур (как правило ниже 200 °С) и больших избытков кислот приводит к меньшим потерям микроэлементов вследствие их испарения и сорбции. Однако все же возможные потери в результате испарения As, B, Cr, Ge, Hg, Os, Re, Ru, Sb, Se и Sn. Образование осадка сульфата кальция может привести к потерям некоторых микроэлементов, например свинца, вследствие соосаждения. По сравнению с методом сухого озонения мокрая минерализация обладает некоторыми недостатками. К ним относятся возможные загрязнения пробы из реагентов, ограниченная масса пробы и необходимость соблюдать особую тщательность при выполнении операций. Горсач рекомендует проводить мокрую минерализацию в приборе, показанном на рис. 9, используя смеси азотной и серной, хлорной, азотной и серной кислот, а также серной кислоты и пероксида водорода [4]. Двухходовой кран дает возможность проводить дефлегмацию, дистилляцию и сбор дистиллята. Микроэлементы остаются в колбе. Если необходимо контролировать температуру, то используют двугорлую колбу с термометром.

Таблица 13. Испарение матричных элементов из растворов

Матрица	Испаряемое соединение	Реагент	Определяемые микроэлементы	Метод определения	Литература
Si, SiO ₂	SiF ₄	HF-HNO ₃ HF-HNO ₃ -HClO ₄ HF-H ₂ SO ₄	Al, Bi, Cd, Cu, Fe, In Ni, P, Pb, Tl, Zn	П., Ф., Фл.	[87-89]
B	BF ₃	HF-HNO ₃	Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V, W	АЭС	[90]
Ge, GeO ₂	GeCl ₄	HCl-HNO ₃ -HClO ₄	Ag, Al, Be, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb	АЭС, Ф.	[91, 92]
Cr	CrO ₂ Cl ₂	HCl-HClO ₄	Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V	АЭС	[93]
Sn	SnCl ₄	CCl ₄ -Cl ₂	Ag, Au, Bi, Co, Cu, Ga, Ni, Pb	АЭС	[90]
As, GaAs*	AsBr ₃ , AsCl ₃	HCl-Br ₂ -CCl ₄	Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Mg, Mn, Ni, Si, V, Zr	АЭС	[94, 95]
Sn	SnBr ₄ , SnCl ₄	HCl-HBr-Br ₂ , HBr-Br ₂	Cu, Fe, Pb	Ф., П.	[96, 97]
Bi	BiBr ₃	HBr	Pb	Ф.	[98]
Se, SeO ₂	SeBr ₄	HBr	Cd, Cu, Fe, Ga, Pb, S, Te, Tl, щелочные и щелочноземельные элементы	П., Тб., АЭС	[99-101]
Se, SeO ₂	SeO ₂	HNO ₃ -H ₂ SO ₄ HNO ₃ , H ₂ SO ₄	Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Ga, In, Ni, Pb, Te, Tl	П. Ф.	[96, 102-107]
B	B(OCH ₃) ₃	CH ₃ OH	Al, As, Cu, Fe, Mg, Mo, Na, P, Pb, Si	АЭС	[90]
Al	Этилбромид алюминия	C ₂ H ₅ Br	Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	АЭС	[108]

* Галлий отделяют экстракцией.

4.2. ОТГОНКА ИЗ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И РАСПЛАВОВ

4.2.1. Отгонка микроэлементов из твердых веществ и расплавов

Некоторые микроэлементы могут быть селективно выделены отгонкой из твердых веществ или расплавов при температуре $\geq 1000^\circ\text{C}$. Отгонку проводят в вакууме, атмосфере инертного или реактивного газа. Испарившиеся соединения собирают с помощью абсорбентов в охлаждаемых ловушках или холодильниках (рис. 10).

Метод широко используют при определении H, C, N, O и S в металлах и сплавах [53, 112]. Эти элементы отгоняют в виде газообразных соединений из пробы и определяют различными методами газового анализа. Водород количественно извлекают из металлов в виде элемента обычным нагреванием пробы в вакууме до температуры, обеспечивающей достаточно высокую скорость диффузии атомов водорода в металл. Этот метод называют вакуум-экстракцией. Азот и монооксид углерода из тугоплавких металлов выделяют плавлением пробы во взвешенном состоянии в сверхвысоком вакууме [113]. При плавлении металла в вакууме в графитовом тигле, нагреваемом током высокой частоты, одновременно выделяют в элементном виде азот и водород, а также кислород в виде монооксида углерода. Метод называют вакуум-плавлением. Плавление можно проводить не только в вакууме, но и в атмосфере инертного газа, например в потоке аргона. Вместо нагревания пробы током высокой частоты можно использовать электрический разряд, например угольную дугу постоянного тока, в атмосфере инертного газа. В некоторых методах используют реакционные газы. Так, кислород извлекают из металлов в виде паров воды при нагревании пробы в атмосфере водорода, сероводорода или фтороводорода,

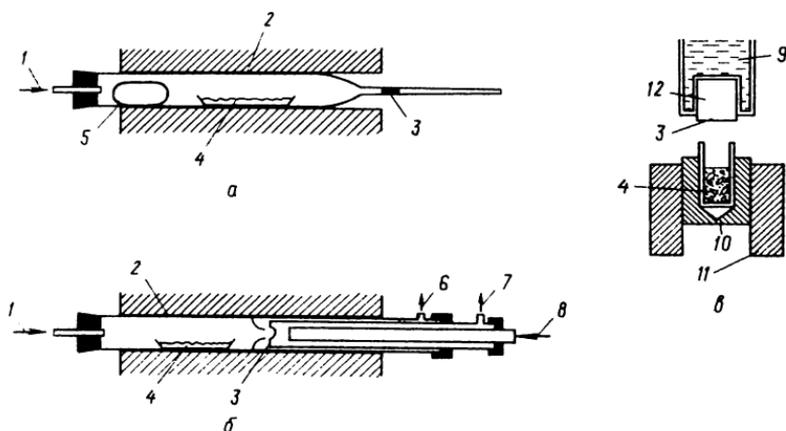


Рис. 10. Устройства для сбора конденсата [109–111]:

1 - подача газа; 2 - грубчатая печь; 3 - конденсат; 4 - проба; 5 - шарик из плавленого диоксида кремния; 6 - отвод газа; 7 - отвод воды; 8 - подача воды; 9 - вода; 10 - графитовая печь; 11 - электрод х; 12 - коллектор

или в виде диоксида серы при нагревании пробы в парах серы. В методе сожжения пробу металла нагревают в потоке кислорода или воздуха. При этом водород, углерод и сера испаряются соответственно в виде паров воды, диоксида углерода и оксидов серы [114–116]. Углерод выделяют из кремния и германия в виде дисульфида углерода обработкой проб парами серы при температуре около 1000°C [117].

Микроколичества селена из металлов, сплавов, горных пород и других материалов отгоняют в потоке кислорода или смеси аргона с кислородом в виде диоксида селена, который собирают в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и определяют атомно-абсорбционным методом [118, 119]. Таким же методом количественно выделяют Bi, Cd, Pb и Ti [120]. Микроколичества бора, фтора и хлора выделяют в виде трифторида бора, галогеноводородов и других соединений из металлов, горных пород и прочих материалов пиролизом, нагревая пробы в потоке паров воды или влажного газа [3, 121]. Примеси Al, Be, Co, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Sn и Ti из синтетического диоксида кремния или природного кварца отгоняют нагреванием пробы в потоке хлороводорода, конденсируют на охлаждаемом водой угольном коллекторе и определяют атомно-эмиссионным методом [111]. Аналогичным методом концентрируют цинк и другие микроэлементы при анализе различных материалов, например металлов, горных пород и др. [109, 110, 122–129].

При анализе кремния высокой чистоты примеси Al, Ca, Cu, Mg, Ti и Zr отгоняют в вакууме [130]. При определении примесей металлов и неметаллов в огнеупорных порошковых материалах (оксиды урана, алюминия, тория, циркония и бериллия) пробу помещают в тигель, нагреваемый электрическим током, отгоняют микроэлементы при 1500–2000°C в вакууме или на воздухе, конденсируют их на охлаждаемом водой металлическом или графитовом стержне (рис. 10,б), который используют в качестве электрода в атомно-эмиссионном анализе [111, 131, 132]*. Селективное испарение микроэлементов из огнеупорных материалов (оксид урана) также проводят в угольной дуге постоянного тока при проведении атомно-эмиссионного анализа. Этот метод объединяет в себе стадии концентрирования и определения.

4.2.2. Отгонка матрицы из твердых веществ и расплавов

Удаление воды возгонкой в вакууме из замороженных проб, называемое лиофилизацией, используют для высушивания биологических тканей, растительных объектов и при анализе воды [133, 134]. Примеси Cu, Fe, Ni и Pb в хлориде аммония определяют атомно-эмиссионным методом после отделения матрицы возгонкой [135]. Для удержания микроэлементов в остатке перед концентрированием к пробе добавляют небольшое количество ($\approx 1\%$) ортофосфорной кислоты. При анализе карбонатов и нитратов щелочных металлов матрицу отгоняют в потоке аргона и в остатке определяют Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Ni непламенным атомно-абсорбционным методом [136, 137]. Углерод в натрии опреде-

* Специфический метод концентрирования — фракционная дистилляция или испарение. Прим. ред.

ляют методом сожжения после отделения матрицы вакуум-дистилляцией [138]. Примеси Ag, Bi, Cu и Pb в кадмии высокой чистоты определяют атомно-эмиссионным или полярографическим методом после отгонки паров кадмия [139].

При анализе графита к пробе добавляют гидроксид кальция и сжигают в токе кислорода. В золе спектрофотометрическим методом определяют бор после его дистилляции в виде борнометилового эфира [140]. Отделение матрицы сожжением используют для концентрирования примесей при анализе серы и селена высокой чистоты [141, 142].

Сухое озоление органических и биологических материалов [4] обычно выполняют нагреванием проб на воздухе при 450–500 °С. Метод прост в исполнении и поэтому находит широкое применение. Однако при этом As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, P, Pb, V и Zn могут быть потеряны в виде металлов, хлоридов или элементоорганических соединений в зависимости от формы их нахождения в пробе и химических реакций, протекающих при окислении. Неметаллы IV, V, VI, VII групп периодической системы элементов (за исключением серы и фосфора) и вероятно Ga, In и Tl не концентрируются при сухом озолении [22]. Потери также могут наблюдаться вследствие сорбции микроэлементов материалами посуды и образования остатков не растворимых в кислотах. Для предотвращения потерь микроэлементов иногда эффективно добавлять к пробам соли металлов или смачивать пробы их растворами. К другим способам предотвращения потерь микроэлементов относят сожжение проб в кислородной бомбе, кислородной колбе, низкотемпературное озоление в высокочастотной кислородной плазме*. Ниже приведена стандартная методика сухого озоления [4, 22], хотя в некоторых случаях может потребоваться ее незначительное изменение.

Пробу массой 5–10 г тонким слоем помещают в чашку из плавленного диоксида кремния или платины. Если необходимо, то для облегчения разложения и (или) улучшения извлечения микроэлементов вводят добавки веществ, например, 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты или 7%-ного раствора нитрата магния. Пробу высушивают, обугливают в выпарной камере (рис. 5) и затем нагревают в печи при 450 °С (иногда, если используют добавку нитрата магния, при ≈ 500 °С) в течение ночи. Следует избегать воспламенения пробы. Если осталось неокисленное органическое вещество, то остаток смачивают водой или азотной кислотой, разбавленной (1:2), высушивают досуха и вновь нагревают в печи. Образовавшуюся золу смачивают небольшим количеством воды, затем добавляют 10 мл хлороводородной кислоты, разбавленной (1:1), и выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в хлороводородной кислоте, разбавленной (1:9), или в другом растворителе.

Некоторые матричные элементы отгоняют в виде галогенидов или оксигалогенидов при действии на них галогенсодержащих газов: Si, SiO₂ и TiO₂ – фтороводорода; As, Ga, Sb, Sn, Ti и Zr – хлора; Al, Ta, V₂O₅, MoO₃ и WO₃ – хлороводорода; TiO₂ – тетраоксида углерода [111]. Хлорирование матрицы используют при определении методом

* См. Tolg G. Pure and Appl. Chem., 1983, v. 55, № 12, p. 1289–2006.– Прим. ред.

фотометрии пламени микроколичеств Li, Na, K и Ca в фосфоре, мышьяке и сурьме [143], Ca в цирконии и его сплавах [144], Al в тантале [145]. Для выделения устойчивых оксидов, например оксидов кремния и алюминия, из стали пробу или остаток от анодного растворения пробы хлорируют [53, 146].

Обзор методов выделения микроэлементов из твердых проб путем образования летучих неорганических соединений приведен в работе [147].

5. ЭКСТРАКЦИЯ

Рассматриваемые в этой главе методы концентрирования основаны на распределении растворенного вещества между двумя плохо смешивающимися растворителями (см. приложение 1). Наиболее широко при определении микроэлементов используют экстракцию металлов из водных растворов в органические растворители, такие как диэтиловый эфир, хлороформ и тетрахлорид углерода. Неотъемлемой частью экстракции является получение незаряженных форм соединений путем образования хелатов и ионных ассоциатов. Органическими растворителями также экстрагируются ковалентные соединения, например, иод, галогениды мышьяка(III), германия(IV) и др., оксиды осмия(VIII) и рутения(VIII), пиазоселенолы*. Экстракции посвящен ряд монографий [14, 148–153].

В условиях равновесия константа распределения P отдельно взятого вещества, определяемая как отношение концентраций распределяющегося вещества в органической и водной фазах, не зависит от его общей концентрации при условии, что коэффициенты активности в обеих фазах остаются постоянными. Обычно в водной и органической фазах присутствуют в виде раствора различные формы элемента, поэтому в условиях равновесия для количественного описания экстракционного концентрирования используют коэффициент распределения D , равный отношению суммарной аналитической концентрации элемента в органической фазе к его суммарной концентрации в водной фазе. Коэффициент распределения часто зависит от общей концентрации элемента. При экстракции микроэлемента его наибольшая степень извлечения и коэффициент концентрирования достигаются при большем коэффициенте распределения микроэлемента и меньшем коэффициенте распределения матрицы. При экстракции матрицы для достижения высокого коэффициента концентрирования должно выполняться обратное условие. Коэффициент распределения в значительной степени зависит от протекания в обеих фазах химических реакций, таких как образование хелатов, ионных ассоциатов, диссоциация, полимеризация и сольватация. Поэтому очень важно правильно выбрать экстракционный реагент, его концентрацию, органический растворитель, кислотность водной фазы, маскирующие и высаливающие реагенты.

* Это далеко не полный перечень экстракционных систем см. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.; Теория и практика экстракционных методов. / Под. ред. Алимариной И. П. и Бигрсева В. В.: Наука, 1985, 272 с. Прим. ред.

5.1. ТЕХНИКА ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

5.1.1. Периодическая экстракция

Обычно водный раствор пробы и органический растворитель тщательно перемешивают встряхиванием вручную или с помощью механического устройства в грушевидной или иной делительной воронке. После разделения фаз нижнюю фазу сливают через кран (рис. 11,а). При малых объемах раствора пробы и органического растворителя экстракцию выполняют в небольших сосудах, например в пробирках с пробками для центрифугирования (рис. 11,б).

Если микроэлемент с коэффициентом распределения D экстрагируют из водной фазы объемом V в органическую фазу объемом V_0 , степень извлечения E (%) определяется выражением:

$$E = 100 \left(1 + \frac{1}{D} \frac{V}{V_0} \right)^{-1} = 50 \left\{ 1 + \operatorname{th} \left[\frac{2,303}{2} \left(\lg D + \lg \frac{V_0}{V} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

Зависимость степени извлечения от коэффициента распределения показана на рис. 12. Если коэффициент распределения невысокий, то экстракцию проводят два или большее число раз с новыми порциями растворителя и органические фазы объединяют. Содержание микроэлемента (в %) в водной фазе после n циклов экстракции составляет $100 [1 + D(V_0/V)]^{-n}$. Для одного и того же количества растворителя (при $V_0 = \text{const}$) лучшие результаты должны получаться при проведении нескольких циклов экстракции с небольшими порциями растворителя. В действительности дело обстоит несколько сложнее. В процессе более или менее продолжительной экстракции происходит взаимное растворение двух фаз, при повторных экстракциях объемы этих фаз и коэффициент распределения микроэлемента изменяются. Предварительное

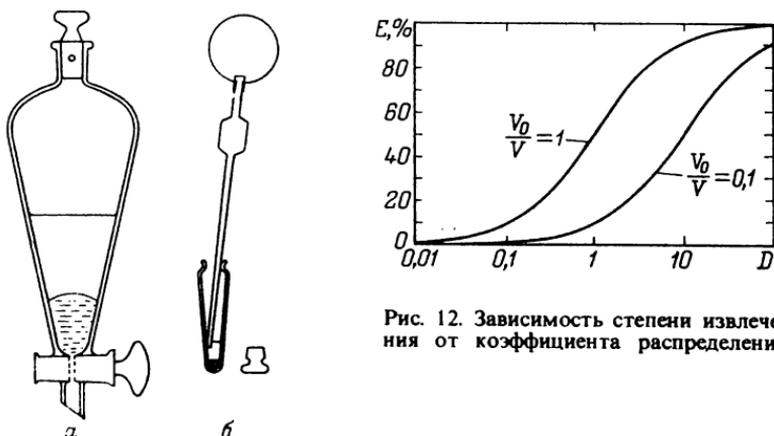


Рис. 12. Зависимость степени извлечения от коэффициента распределения

Рис. 11. Устройства для периодической экстракции:

а — делительная воронка; б — пробирка для центрифугирования

встряхивание водного раствора и органического растворителя друг с другом может уменьшить это явление.

Иногда сильное встряхивание нежелательно, так как оно может привести к образованию эмульсии, что затрудняет разделение двух фаз. Небольшое количество воды в виде мелких капель, находящихся в органическом растворителе после разделения фаз, удаляют фильтрованием через сухую фильтровальную бумагу или мембранный фильтр из политетрафторэтилена, добавлением безводного сульфата натрия или центрифугированием*.

Следует помнить, что микроэлементы могут теряться вследствие их сорбции стенками делительной воронки, твердыми частицами или на границе раздела двух фаз.

5.1.2. Непрерывная экстракция

Этот метод применяют в тех случаях, когда коэффициент распределения настолько мал, что нельзя использовать периодическую экстракцию. Разработано много типов непрерывных экстракторов. В некоторых из них используют рециркуляцию растворителя (рис. 13).

Когда органический растворитель объемом dV_0 проходит через водный раствор объемом V , содержащий элемент в количестве Q , то

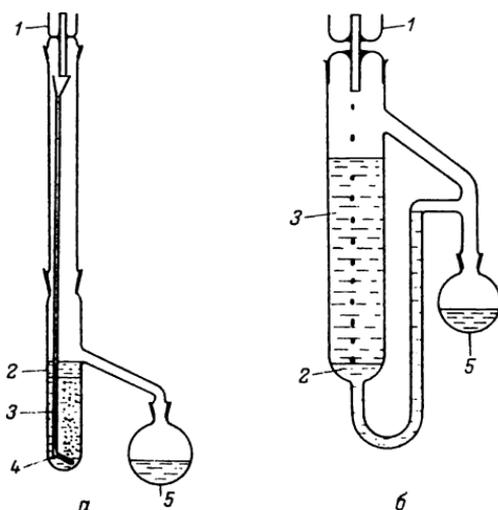


Рис. 13. Непрерывные экстракторы для экстракции растворителями легче (а) и тяжелее (б) воды:

1 - холодильник; 2 - растворитель; 3 - водный раствор; 4 - перфорированный стеклянный диск; 5 - нагреваемая колба

* Для минимизации неконтролируемых потерь и загрязнений по концентрируемым элементам лучше ограничиться центрифугированием. Прим. ред.

$$-dQ = kQdV_0/V \quad (4)$$

где k — константа, значение которой приближается к коэффициенту распределения, если значение последнего невысокое.

Интегрируя уравнение (4), получим:

$$Q = Q_0 \exp(-kV_0/V) \quad (5)$$

где Q_0 — исходное количество элемента.

Объем 50%-ной экстракции, т.е. объем растворителя, необходимый для извлечения элемента наполовину, составляет 0,693 V/k .

5.1.3. Противоточная экстракция и экстракционная хроматография

Эти методы применяют в тех случаях, когда коэффициенты распределения разделяемых элементов имеют одинаковый порядок величины.

Принцип периодической противоточной экстракции заключается в следующем. Используют две серии трубок. Нижние и верхние трубки содержат соответственно равные объемы органического растворителя и водного раствора. После установления равновесия между содержимым трубки L_0 с растворенным веществом и U_0 с органическим растворителем и разделения двух фаз верхние трубки перемещают так, чтобы U_0 оказалась над L_1 , а U_1 над L_0 . После установления равновесия между содержимым трубок U_0 и L_1 , а также U_1 и L_0 и разделения фаз, верхние трубки вновь перемещают так, чтобы трубка U_0 оказалась

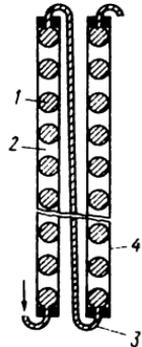
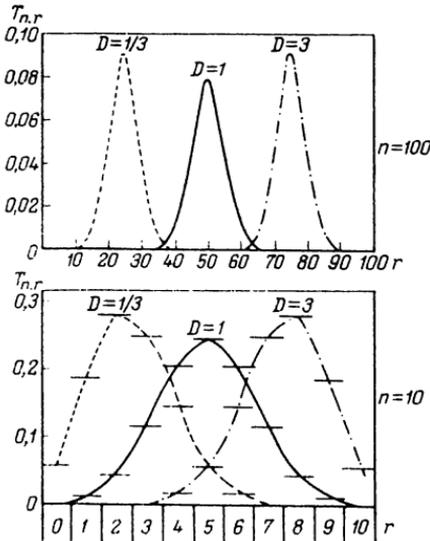


Рис. 15. Капельная противоточная хроматография [154]:

1 — подвижная фаза; 2 — неподвижная фаза; 3 — трубка из политетрафторэтилена; 4 — силицированная трубка из стекла пирекс (диаметр 2 мм, длина 60 см)

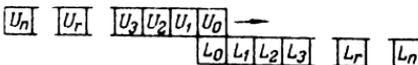


Рис. 14. Кривые распределения при периодической противоточной экстракции

над трубкой L_2 , U_1 над L_1 и U_2 над L_0 . После n перемещений долю $T_{n,r}$ растворенного вещества, присутствующую в системе трубок $L_r - U_{n-r}$, можно определить из уравнения:

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \left(\frac{D}{1+D} \right)^r \left(\frac{1}{1+D} \right)^{n-r} \quad (6)$$

Такое распределение является биномиальным с центром рассеяния $nD/(1+D)$ и стандартным отклонением $\sqrt{nD/(1+D)^2}$. Оно приближается к нормальному распределению Гаусса с такими же центром рассеяния и стандартным отклонением, если n достаточно велико. Кривые распределения приведены на рис. 14. Удовлетворительное разделение может быть достигнуто при больших значениях n . Для работы этим методом разработаны автоматизированные установки.

Хорошее разделение может быть также достигнуто с использованием экстракционной хроматографии, в которой используют распределение растворенного вещества между неподвижной жидкой фазой, закрепленной на подходящем инертном носителе, и подвижной жидкой фазой (см. гл. 9). В капельной противоточной экстракционной хроматографии подвижная фаза в виде множества отдельных капель проходит через серию (например 300) последовательно соединенных между собой колонок с малым внутренним диаметром, содержащих неподвижную фазу (рис. 15). Турбулентность внутри капли способствует эффективному распределению растворенного вещества между двумя фазами [154].

5.1.4. Промывание экстракта

После экстракции органическая фаза может содержать небольшие количества матричных элементов, экстрагирующихся вместе с микроэлементами, или воду в виде мелких капель. Для их удаления органическую фазу встряхивают с одной или несколькими порциями водного раствора, содержащего подходящие реагенты. При этом матричные элементы селективно рекстрагируются в водную фазу. В правильно подобранных условиях потери микроэлементов практически отсутствуют*. Этот прием, называемый промыванием экстракта, используют для повышения коэффициента концентрирования.

5.1.5. Перевод микроэлементов из органической фазы в водную

Органические растворители, содержащие микроэлементы, можно непосредственно анализировать спектрофотометрическим, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами, а также измерять их радиоактивность. Хорошо известно, что в пламенной атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии в присутствии органических растворителей нередко наблюдается увеличение аналитического сигнала.

* Такое заключение справедливо, если микроэлементы не соэкстрагированы с матричным элементом. Прим. ред.

ла. Однако часто требуется перед определением перевести микроэлементы из органической фазы в водную. Это осуществляют двумя способами.

Первый способ заключается в экстракции микроэлементов в водный раствор, содержащий кислоты или другие реагенты, в условиях, в которых экстрагированные комплексные соединения разрушаются. Реэкстракция часто оказывается эффективной для разделения экстрагированных элементов.

Другой способ заключается в отгонке органического растворителя, нередко в присутствии небольшого количества воды и минеральной кислоты, с последующим сухим или мокрым озолением остатка. Этот способ очень прост в исполнении, но следует опасаться значительных потерь микроэлементов вследствие их улетучивания и опасности воспламенения органических растворителей.

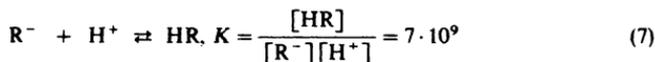
5.2. ЭКСТРАКЦИЯ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

5.2.1. Хелатные экстракционные системы

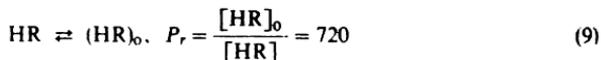
Для экстракции элементов органическими растворителями из водных растворов в виде хелатов применяют различные реагенты. Типичные хелатные экстракционные системы представлены в табл. 14.

5.2.2. Равновесия в хелатных экстракционных системах

Кривые распределения хелатов. В качестве примера рассмотрим 8-гидроксихинолин (HR) — амфотерное соединение, образующее хелаты. В водной фазе устанавливаются следующие равновесия*:



Форма HR экстрагируется в органическую фазу. В этом случае справедливо:



Индекс о указывает на принадлежность к органической фазе. Коэффициент распределения реагента можно представить в виде:

$$D = \frac{[HR]_o}{[H_2R^+] + [HR] + [R^-]} = \frac{P_r}{K'[H^+] + 1 + (K[H^+])^{-1}} \quad (10)$$

* Автор не учитывает возможность экстракции катионной и анионной форм реагента (см. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. В кн.: Химические основы экстракционного метода разделения элементов. М.: Наука, 1966. с. 60–64; Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. с. 34). Прим. ред.

Таблица 14. Типичные хелатные экстракционные системы [152]

Реагент	Экстрагируемые элементы
8-Гидроксихинолин	Ag, Al, Am, Ba, Be, Bi, Bk, Ca, Cd, Ce, Cf, Cm, Co, Cr, Cu, Er, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Np, Pa, Pb, Pd, Pu, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr
Дитизон (дифенилтиокарбазон)	Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Po, Pt, Sn, Te, Tl, Zn
Диэтилдитиокарбаминат натрия	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pu, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, U, V, W, Zn, (Ir, Nb, Os, Po, Pt, Rh, Ru)*
Пирролидиндитиокарбаминат аммония (тетраметилдитиокарбаминат аммония)	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Mn, Mo, Nb, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Tc, Te, Tl, U, V, W, Zn
Купферон (аммониевая соль нитрозо-фенилгидроксиамина)	Al, Bi, Ce, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mo, Nb, Pa, Pb, Pd, Sb, Sn, Th, Ti, U, V (Ag, Cd, Hf, Hg, La, Mn, Ni, Sc, Tl, W, Y, Zn, Zr)*
Ацетилацетон	Al, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, Mn, Mo, Pb, Pd, Pu, Ru, Sc, Sn, Th, Ti, Tl, U, V, Zn, Zr
Теноилтрифторацетон (ТТА)	Ac, Al, Am, Be, Bi, Bk, Ca, Ce, Cf, Cm, Co, Cr, Cs, Cu, Es, Eu, Fe, Fm, Hf, In, La, Mn, Mo, Ni, Np, Pa, Pb, Pd, Po, Pt, Pu, Sc, Sn, Sr, Th, Tl, U, W, Y, Yb, Zr
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)	Ag, Bi, Cd, Ce, Co, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, In, Ir, La, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sc, Sn, Th, Ti, U, V, Y, Zn, Zr

* Экстрагируются частично.

Следовательно, в нейтральном растворе

$$D = P_r \quad (11)$$

в кислом растворе

$$\lg D = \text{pH} + \lg P_r - \lg K' \quad (12)$$

и в щелочном

$$\lg D = -\text{pH} + \lg P_r + \lg K \quad (13)$$

Сигмоидальные части кривой $E - \text{pH}$ на рис. 16 приблизительно соответствуют уравнениям (14) и (15), которые получены из уравнений (3), (12) и (13):

$$E = 50 \left\{ 1 + \text{th} \left[\frac{2,303}{2} \left(\text{pH} + \lg \frac{P_r V_0}{K' V} \right) \right] \right\} \quad (14)$$

$$E = 50 \left\{ 1 - \text{th} \left[\frac{2,303}{2} \left(\text{pH} - \lg \frac{P_r K V_0}{V} \right) \right] \right\} \quad (15)$$

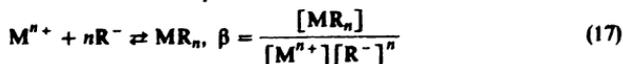
Значение pH при $D = 1$ (т.е. $E = 50\%$ при $V_0/V = 1$) обычно обозначают как $\text{pH}_{1/2}$.

Кривые распределения элемента. Экстракцию металла из водных растворов в органический растворитель можно представить уравнением:

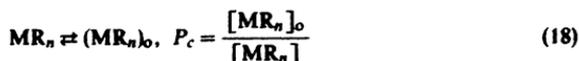


где K_{ex} - константа экстракции.

При образовании хелата в водной фазе



При распределении хелата между двумя фазами



Используя уравнения (7), (9), (16), (17) и (18), для K_{ex} можно написать:

$$K_{ex} = \beta P_c P_r^{-n} K^{-n} \quad (19)$$

Из уравнения (19) видно, что K_{ex} зависит от природы металла, реагента, образующего хелат, и органического растворителя.

Допуская, что M^{n+} и MR_n единственные химические формы, содержащиеся соответственно в водной и органической фазах, и используя уравнение (16), получаем:

$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]} = K_{ex} \frac{[HR_n]_o^n}{[H^+]^n} \quad (20)$$

или

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [HR]_o + n \text{pH} \quad (21)$$

Так как величина D становится очень большой ($[MR_n]$ значительно превосходит $[M^{n+}]$ в водной фазе), то D приближается к предельному значению D_{lim} :

$$D_{lim} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]} = P_c \quad (22)$$

Коэффициент распределения зависит от концентрации металла. Зависимость $\lg D$ и E от pH при постоянной величине $[HR]_o$ представлена на рис. 17. Из уравнений (3) и (21) можно получить уравнение, приблизительно описывающее кривую $E - \text{pH}$:

$$E = 50 \left\{ 1 + \text{th} \left[\frac{2,303}{2} \left(n \text{pH} + n \lg [HR]_o + \lg \frac{K_{ex} V_o}{V} \right) \right] \right\} \quad (23)$$

Из уравнения (21) получаем:

$$\text{pH}_{1/2} = - \frac{\lg K_{ex}}{n} - \lg [HR]_o \quad (24)$$

Согласно уравнению (21), тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой $\lg D - \lg [HR]_o$ при постоянном значении pH и кривой $\lg D - \text{pH}$ при постоянном значении $[HR]_o$ равен n . Когда экстраги-

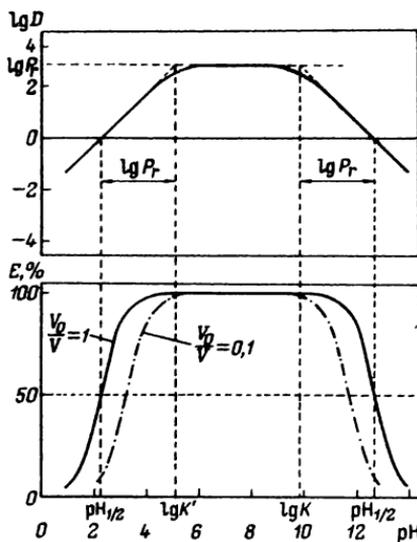


Рис. 16. Распределение 8-гидроксихинолина между водой и хлороформом

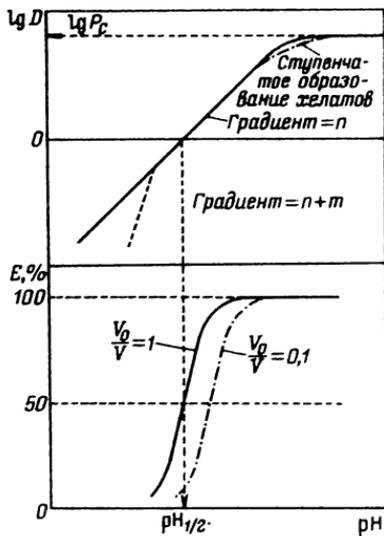


Рис. 17. Зависимость логарифма коэффициента распределения и степени извлечения от pH водной фазы при экстракции хелатов металлов.

руемыми химическими формами являются $MR_n(m-n)HR$, то уравнение (21) принимает вид:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HR]_0 + n \text{pH} \quad (25)$$

и дает для прямолинейных участков двух кривых различные значения тангенсов угла наклона m и n . Например, при экстракции из кислых растворов комплексных соединений VO_2^+ с 8-гидроксихинолином при незначительном избытке реагента $m = 2$, $n = 1$, а при большом избытке реагента $m = 3$, $n = 1$.

Рассматривая зависимость $\lg D$ и E от pH , мы полагали, что $[HR]_0$ является постоянной величиной. При использовании постоянного количества реагента, образующего хелат, $[HR]_0$ изменяется в зависимости от pH (см. рис. 16). При $\text{pH} \ll \text{pH}_{1/2} = \lg K' - \lg P_r$ из уравнения (10) получаем:

$$[HR]_0 = c_r P_r / (K' [H^+]) \quad (26)$$

где c_r — общая концентрация реагента, образующего хелат, в водной фазе.

Объединяя уравнения (25) и (26), получаем:

$$\lg D = m \lg c_r + (n + m) \text{pH} + \text{const} \quad (27)$$

Отсюда видно, что тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой $\lg D - \text{pH}$ может изменяться от n до $(n + m)$, как это показано на рис. 17.

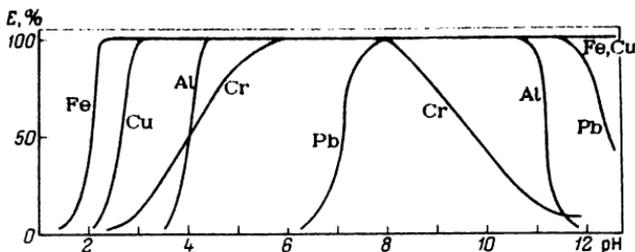


Рис. 18. Зависимость степени извлечения гидроксикарбоксилатов металлов от pH водной фазы ($V_0/V = 1$) [155].

Иногда образование хелатов происходит ступенчато. В этом случае

$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}] + [MR^{(n-1)+}] + [MR_2^{(n-2)+}] + \dots + [MR_n]} = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}] \alpha_{M(R)}} \quad (28)$$

где $\alpha_{M(R)} = 1 + K_1 [R^-] + K_1 K_2 [R^-]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [R^-]^n$; K_1, K_2, \dots, K_n — константы ступенчатого комплексообразования; $K_1 K_2 \dots K_n = \beta$.

Отсюда получаем:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HR]_o + n \text{pH} - \lg \alpha_{M(R)} \quad (29)$$

Так как HR является слабой кислотой, то $\alpha_{M(R)}$ увеличивается с увеличением pH и $\lg D$ изменяется с изменением pH (см. рис. 17).

По мере увеличения pH водной фазы увеличиваются значения D и E , приближаясь соответственно к P_c и 100%. Однако при высоких значениях pH значения D и E увеличиваются вследствие гидролиза ионов металлов и образования растворимых в воде хелатов типа MR_{n-1}^- . На рис. 18 приведены кривые экстракции гидроксикарбоксилатов некоторых металлов [155].

5.2.3. Маскирование [156, 157]

Если два элемента образуют с реагентом экстрагируемые хелаты, то для их разделения при соответствующем значении pH значения $\text{pH}_{1/2}$ должны значительно различаться. При добавлении маскирующего вещества L значение $\text{pH}_{1/2}$ может изменяться. В качестве маскирующих реагентов наиболее широко применяют цианиды, тартраты, фториды и ЭДТА (см. приложение 2). Они препятствуют экстракции элементов в органическую фазу вследствие образования растворимых в воде прочных (обычно отрицательно заряженных) комплексных соединений. В присутствии L

$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}] \alpha_{M(L)}} \quad (30)$$

где $\alpha_{M(L)} = 1 + K_1' [L^-] + K_1' K_2' [L^-]^2 + \dots + K_1' K_2' \dots K_n' [L^-]^n$; K_1', K_2', \dots, K_n' — константы ступенчатого комплексообразования.

Отсюда получаем:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HR]_0 + n \text{pH} - \lg \alpha_{M(L)} \quad (31)$$

Таким образом, значение $\text{pH}_{1/2}$ увеличивается на $(1/n) \lg d_{M(L)}$. Поскольку HL является слабой кислотой, то $d_{M(L)}$ возрастает с увеличением pH. В присутствии маскирующего реагента зависимость pH от $\lg D$ носит сложный характер и на кривых $\lg D - \text{pH}$ иногда могут наблюдаться максимумы и минимумы.

В хелатных экстракционных системах можно значительно повысить селективность, используя одновременно два и более маскирующих реагента. Многие элементы экстрагируются в хлороформ или тетрагидрид углерода в виде дитизонатов (см. табл. 14). Введение маскирующих веществ и изменение кислотности водной фазы ограничивает число экстрагируемых элементов (табл. 15).

Другие способы повышения селективности заключаются в использовании соответствующего хелата металла вместо самого реагента [158] и применении субстехнометрического метода (см. разд. 5.2.7).

5.2.4. Синергизм

Синергизм определяется как совместное действие двух реагентов, создающих больший эффект, чем сумма эффектов каждого из них. В хелатных экстракционных системах часто наблюдается синергетическое увеличение коэффициента распределения, если два реагента взаимодействуют с металлом с образованием более легко экстрагируемых соединений по сравнению с обычными хелатами. Например, магний образует с 8-гидроксихинолином (Ox) и *n*-бутиламином (Bu) соединение $\text{Mg}(\text{Ox})_2(\text{Bu})_2$, а европий (III) с теноилтрифторацетоном (ТТА) и трибутилфосфатом (ТБФ) дает $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{TБФ})_2$.

5.2.5. Созэкстракция

Созэкстракция аналогична соосаждению в процессах осаждения. Она заключается в экстракции элемента совместно с другим элементом при

Таблица 15. Маскирующие реагенты, применяемые при экстракции дитизоном [152]

Маскирующий реагент	Характеристика водной фазы	Экстрагируемые элементы
Цианиды	Щелочная	Bi, In, Pb, Po, Sn ^{II} , Tl ^I
	Слабокислая	Ag, Cu, Hg ^{II} , In, Pd ^{II} , Po
Бромиды или иодиды	Умеренно кислая	Au, Cu, Pd
Тиоцианаты	То же	Au, Cu, Hg
Тиоцианаты + цианиды	»	Cu, Hg
Тиосульфат	Слабокислая	Cd, Co, In, Ni, Pd, Sn ^{II} , Zn
Тиосульфат + цианид	То же	Sn ^{II} , Zn
ЭДТА	Умеренно кислая	Ag, Hg
ДДТК натрия	Щелочная	Zn
	Слабокислая	Bi, Cd, Zn
Бис (2-гидроксиэтил)-дитиокарбамат	Слабощелочная	Zn

условиях, в которых первый элемент не экстрагируется в отсутствие второго. Например, при экстракции скандия, неодима и тория бензольным раствором 8-гидроксихинолина с ними соэкстрагируются кальций и стронций главным образом в результате образования экстрагируемых соединений, таких как $\text{Ca}(\text{ScOx}_4)_2$. Следует отметить, что соэкстракция наблюдается реже, чем соосаждение.

5.2.6. Скорость экстракции*

Скорость экстракции металлов в виде хелатов из водных растворов в органические растворители обуславливается скоростью протекания различных химических реакций в двух фазах, а также скоростью перехода соединений через границу раздела двух фаз. В большинстве хелатных экстракционных систем при интенсивном перемешивании двух фаз равновесие устанавливается за несколько минут и менее. Однако в некоторых случаях для достижения равновесия требуется несколько часов. В качестве примеров можно привести экстракцию Bi^{III} , Co^{II} , Cu^{II} , Ga^{III} , Tl^{I} и Zn^{II} дитизоном; Be^{II} , Fe^{III} и Pu^{IV} теноилтрифторацетоном и Co^{II} , Cr^{III} , Fe^{III} ; Mg^{II} , Mo^{VI} и Ni^{II} ацетилацетоном. В этих случаях образование хелатов является скоростьюопределяющей стадией. Невысокая скорость также может наблюдаться и при реэкстракции.

Используя значительные различия в скоростях экстракции, можно повысить селективность, ограничивая продолжительность встряхивания. Таким способом при экстракции дитизоном отделяют Hg^{II} и Au^{III} от Cu^{II} .

5.2.7. Экстракция микроэлементов в виде хелатов

Микроколичества тяжелых металлов, содержащихся в природных, сточных и других водах, одновременно экстрагируют при соответствующем значении pH в виде хелатов в небольшой объем органического растворителя. При этом щелочные и в большинстве случаев щелочноземельные элементы остаются в водной фазе. Некоторые примеры экстракции хелатов металлов при анализе вод приведены в табл. 16. Концентрация микроэлементов, содержащихся в воде на уровне мкг/л или нг/л, увеличивается в органической фазе на 1–2 порядка. Затем микроэлементы определяют атомно-абсорбционным или другим методом непосредственно в экстракте, или после их перевода в водную фазу. Концентрацию микроэлементов после экстракции можно увеличить путем реэкстракции небольшим количеством водного раствора. Следует иметь в виду что извлечение микроэлементов из природных вод экстракцией часто бывает низким, так как часть микроэлементов присутствует в химических формах, которые не образуют хелатов (см. гл. 12). Экстракцию часто проводят в делительной воронке, используя 10–1000 мл пробы. Для атомно-эмиссионного определения Ag, Al, La, Mn, Mo, Ni, Pb,

* См. Тарасов В. В., Ягодин Г. А., Пичугин А. А. Кинетика экстракции неорганических веществ. Итоги науки и техники. Серия «Неорганическая химия». Том 11. М.: изд-во ВИНТИ, 1984.— Прим. ред.

Таблица 16. Экстракция хелатов металлов из проб воды

Реагент	Органический растворитель	Микроэлемент	Метод определения	Литература
8-Гидрокси-хинолин	Хлороформ	Mn	ААС	[159]
Дитизон	Хлороформ, нитробензол	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	»	[160-162]
ДДТК натрия	Диизобутилкетон, 3-метил-1-бутанол, хлороформ, ацетон-хлороформ	Fe, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Pb, U, Zn, Au	ААС, НАА, Фл., ВЭЖХ	[163-167]
ПДТКА	МИБК, диизобутилкетон, тетрахлорид углерода	Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	ААС	[168-172]
ПДТКА + ДДТК диэтиламмония	1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан	Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn	» АЭС-ИСП	[173, 174]
Гексаметилен-дитиокарбамат гексаметилен-аммония	Диизопропилкетон	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Tl, Zn	ААС	[175]
ПАН	МИБК	Co, Cu, Fe, Ni, Zn	»	[176]

Sn, V и Zn в морской воде концентрирование микроэлементов выполняли из 8 л пробы непрерывной противоточной экстракцией ($n = 400$) раствором дитизона в тетрахлориде углерода или 8-гидроксихинолином в хлороформе [177]. Для концентрирования Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Zn в морской воде разработан автоматизированный процесс экстракции [178].

Экстракцию хелатов широко используют для концентрирования микроэлементов при их содержании на уровне мкг/г или нг/г в материалах высокой чистоты и других неорганических твердых веществах. После растворения проб микроэлементы селективно экстрагируют в органическую фазу, оставляя матричные элементы в водной фазе (табл. 17).

Перед атомно-абсорбционным анализом биологических материалов (крови, мочи, тканей) микроэлементы непосредственно или после окисления пробы экстрагируют из водных растворов в виде хелатов органическими растворителями [195-198].

Экстракцию хелатов применяют в быстром методе радиохимического выделения с носителем или без него. Обычно при однократной периодической экстракции микроэлементов берут избыток реагента. В методе изотопного разбавления для экстракции постоянного, но небольшого количества микроэлементов с целью последующего измерения их радиоактивности используют субстехиометрическое количество реагента. Такой простой прием делает метод изотопного разбавления высоко чувствительным и селективным [199]. Его также применяют для радиохимического разделения в нейтронно-активационном анализе.

Таблица 17. Экстракция микроэлементов в виде хелатов при анализе веществ высокой чистоты и других неорганических твердых материалов

Матрица	Микроэлемент	Реагент	Органический растворитель	Метод определения	Литература
NaHCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg	8-Гидроксихинолин	МИБК	ААС	[179]
	Ca	»	3-Метил-1-бутанол	»	[180]
Al	Ga	8-Меркаптохинолин	МИБК	Фл.	[181]
	Ag, Cu, Hg	Дитизон	Тетрахлорид углерода	Ф.	[182]
Соединения U W и его оксид	Co, Cu, Ni, Pb, Zn	»	Хлороформ	РФС	[183]
	Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Sn, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn, Zr	Дитизон + 8-гидрокси- хинолин	»	АЭС	[184]
Ge, Si и их соединений	As, Bi	ДДТК диэтиламмония	»	Проба Гутцайта, Ф., АЭС	[185-188]
Al, Cu и их сплавы	Ag	ДДТК натрия	Бензол	ААС	[189]
		То же	Хлороформ	»	[190]
Стекла, Na ₂ CO ₃ , CaCO ₃	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni	»	МИБК	»	[191]
Руды Al, Ti, Zr и их соеди- нения	Co, Cu, Ni	»	»	»	[192]
	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V, Zn	ПДТКА + дитизон	Хлороформ	АЭС	[193]
Ве и его оксид	Li	Ди-(триметилацетил)- метан	Диэтиловый эфир	Ф.	[194]

5.2.8. Экстракция матрицы в виде хелатов

Экстракция матричных элементов в виде хелатов ограничена их невысокой растворимостью в органических растворителях. Кроме того, экстракция матрицы не обладает существенными преимуществами перед экстракцией микроэлементов вследствие возможных потерь микроэлементов в результате соэкстракции и загрязнений пробы при использовании больших количеств реагентов, образующих хелаты. Описано применение этого метода для концентрирования микроколичеств марганца в высококистых ниобии, тантале, молибдене и вольфраме экстракцией основы раствором купферона в хлороформе или смеси хлороформа с 3-метил-1-бутанолом [200].

5.3. ЭКСТРАКЦИЯ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ*

5.3.1. Системы ионных ассоциатов

Нейтральные соединения, образующиеся при взаимодействии противоположно заряженных ионов, можно экстрагировать из водных растворов органическими растворителями. Сила притяжения, действующая при образовании ионных ассоциатов, пропорциональна

$$Z_+ Z_- / \epsilon (r_+ + r_-)^2$$

где Z и r — соответственно заряды и радиусы ионов; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Поскольку анионы и катионы часто представляют собой комплексные ионы, то сольватация играет важную роль при экстракции ионных ассоциатов органическими растворителями, такими как эфиры и трибутилфосфат.

Типичные экстракционные системы ионных ассоциатов представлены в табл. 18.

Экстракционное равновесие в системах ионных ассоциатов значительно сложнее, чем в случае хелатов, по следующим причинам.

Во-первых, существует сравнительно большое число химических форм и равновесий, которые могут участвовать в экстракции. Например, при экстракции Fe^{III} из растворов хлороводородной кислоты диэтиловым эфиром наблюдается: 1) диссоциация в водной фазе реагента (хлороводорода); 2) ступенчатое образование в водной фазе хлоридных комплексов железа (III): FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_3 и FeCl_4^- ; 3) образование в водной фазе экстрагируемого комплексного соединения и реагента, т.е. сольватация ионных ассоциатов (H^+ , FeCl_4^-) и (H^+ , Cl^-); 4) распределение экстрагируемого комплексного соединения и реагента между водной и органической фазами; 5) полимеризация комплексного соединения в органической фазе, имеющей низкую диэлектрическую проницаемость; 6) диссоциация экстрагируемого комплексного соединения

* См. также Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 380 с.

Таблица 18. Типичные экстракционные системы ионных ассоциатов [152]

Водная фаза	Органическая фаза	Экстрагируемые элементы
6 M HCl	Диэтиловый эфир	As, Au, Fe, Ga, Ge, Mo, Sb, Tl ($E = 51 - 100\%$); Sn, Te ($E = 6 - 50\%$); Hg, Ir, Zn ($E = 0,1 - 5\%$)
4,5-5 M HBr	То же	As, Au, Fe, Ga, In, Sb, Sn, Tl ($E = 51-100\%$); Mo, Se ($E = 6-50\%$); Cd, Cu, Hg, Te, Zn ($E = 0,1-5\%$)
6,9 M HI	»	As, Au, Cd, Hg, Sb, Sn, Tl ($E =$ $= 51-100\%$); Bi, In, Mo, Te, Zn ($E = 6-50\%$)
20 M HF	»	Nb, Re, Ta ($E = 51-100\%$); As, Ge, Mo, P, Sb, Se, Te, V ($E = 6-50\%$); Al, Be, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Sn, U, Zn, Zr ($E = 0,1-5\%$)
8 M HNO ₃	»	Au, Ce, Np, Tc, U ($E = 51-100\%$); As, Bi, Cr, P, Th, Tl, Zr ($E = 6-50\%$); Ag, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, La, Mo, Mn, Pb, Sb, Sc, Ti, V, Y, Zn ($E = 0,1-5\%$)
SCN ⁻	»	Au, Be, Co, Fe, Ga, In, Mo, Nb, Os, Re, Rh, Ru, Sc, Sn, Ti, W, Zn ($E =$ $= 51-100\%$); Al, Hf, U, V, Zr ($E =$ $= 6-50\%$); Ag, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Ge, Hg, Pd, Sb ($E = 0,1-5\%$)
6 M HCl	ТБФ	As, Au, Cd, Co, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Nb, Np, Os, Pa, Pd, Pt, Re, Sb, Sc, Sn, Ta, Tc, Te, Tl, U, V, W, Zn, Zr ($D > 1$)
6 M HNO ₃	»	Au, Hf, Nb, Np, Os, Pa, Pu, Sc, Th, U, Y, Zr ($D > 1$)
8 M HCl	Триэноктиламин (высокомолекулярный амин) в ксилоле	Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mo, Nb, Np, Os, Pa, Pu, Re, Ru, Se, Tc, Te, U, V, W, Zr ($D > 1$)

и реагента в органической фазе, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость.

Во-вторых, наблюдаются значительные изменения коэффициентов активности, диэлектрической проницаемости, объемов водной и органической фаз вследствие высоких концентраций, обычно используемых в экстракционных системах ионных ассоциатов, что приводит к повышенной взаимной растворимости двух фаз. Введение поправок на эти факторы затруднено или невозможно. Применение закона действия масс при описании экстракционного равновесия весьма ограничено.

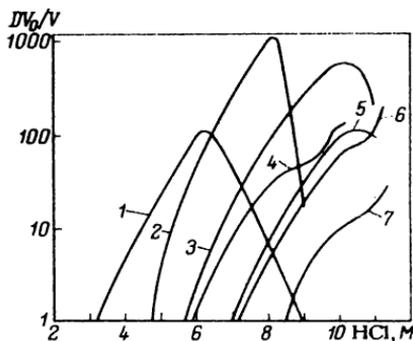
Зависимость коэффициента распределения Fe^{III} от кислотности в экстракционной системе хлороводородная кислота - диэтиловый эфир показана на рис. 19. Коэффициент распределения, как правило, зависит от концентрации железа.

Эффективность экстракции ионных ассоциатов повышается при добавлении в водную фазу электролитов, называемых высаливателями. Например, при экстракции U^{VI} из водных нитратных растворов диэтиловым эфиром* добавление больших количеств нитратов щелочных

* В данном случае U^{VI} экстрагируется в виде координационно сольватированного нейтрального комплекса, а не ионного ассоциата. - Прим. ред.

Рис. 19. Экстракция железа(III) эфирами из растворов хлороводородной кислоты (до экстракции $V_0/V_1 = 1$) [201]:

1 - диэтиловый эфир; 2 - изопропиловый эфир; 3 - пропиловый эфир; 4 - бис(2-хлорэтиловый) эфир; 5 - бутиловый эфир; 6 - пентилловый эфир; 7 - изопен-тиловый эфир



и щелочноземельных элементов значительно увеличивает коэффициент распределения. Эффект высаливания может быть обусловлен увеличением концентрации анионов, а также уменьшением активности воды и диэлектрической проницаемости водной фазы.

5.3.2. Экстракция микроэлементов в виде ионных ассоциатов

В табл. 19 приведены примеры использования экстракции ионных ассоциатов при анализе металлов высокой чистоты и других материалов, содержащих примеси на уровне ниже мкг/г или нг/г.

5.3.3. Экстракция матрицы в виде ионных ассоциатов

В табл. 20 приведены примеры экстракции матричных элементов в органическую фазу при концентрировании примесей, содержащихся в металлах и их соединениях на уровне ниже мкг/г и нг/г.

5.4. ДРУГИЕ ВИДЫ ЭКСТРАКЦИИ

5.4.1. Трехфазная экстракция *

В некоторых экстракционных системах после установления равновесия получают две органические и одну водную фазы. Например, после установления равновесия между раствором диантипирилметана в смеси (7:3) бензола и хлороформа и водным раствором, содержащим различные ионы металлов, образуются следующие три фазы: водная фаза (верхний слой); основная органическая фаза (средний слой); вторая органическая фаза небольшого объема (нижний слой), содержащая 95–98% извлекаемых элементов [248]. Третью фазу помещают непосредственно в угольный электрод и определяют Bi, Cd, Hf, Hg, Sc, Sn и Zr методом АЭС. При этом не требуется проведения трудоемких процессов выпаривания и озоления.

5.4.2. Гомогенная экстракция

Некоторые растворители, не смешивающиеся с водой при комнатной температуре, смешиваются с ней при повышенных температурах. Это

* См. также Петров Б. И. - ЖАХ, 1983, т. 38, № 11, с. 2051-2077.

Таблица 19. Экстракция микроэлементов* в виде ионных ассоциатов

Матрица	Микроэлементы	Водная фаза	Органическая фаза	Метод анализа	Литература
Cd	Tl	8 M HCl	Диэтиловый эфир	П.	[202]
In	Fe, Ga, Tl	6 M HCl	Диэтиловый эфир, изопропиловый эфир	П., Ф.	[203-205]
Al	Fe, Ga	HCl	МИБК, диэтиловый эфир	Ф	[206, 207]
Se	Au	HCl, HCl - HBr	Метилметакрилат	ААС	[208]
Cu	Au	HCl - HNO ₃	Этилацетат	Ф.	[209]
Sb	As	10-12 M HCl	Бензол	ААС	[210]
Al-, Fe- и Ni- сплавы	Ag, Bi, Pb, Sb, Sn	HCl + KI	ТОФО в МИБК	»	[211, 212]
Ni	Co, Fe	SCN ⁻	ТБФ	Ф.	[213, 214]
Bi	Zn	SCN ⁻	Диэтиловый эфир	П.	[215]
U	B	Раствор тетрафенил-арсония	Хлороформ	АЭС	[216]
Соединения Th	Cd	HCl	Высокомолекулярные амины в ксилоле	П.	[217]
Zn	Cd	KI раствор (pH = 3)	То же	Ф.	[218]
Al, Cu, Ni и другие цветные металлы и сплавы	Au, Bi, Cd, Pb, Sn, Zn, Te	HCl, HBr	Высокомолекулярные амины (или четвертичные аммонийные соли) в МИБК (или бутилацетате)	ААС	[219-223]
Подземные воды	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, La, Mg, Mn, Sc, Sm, Zn	pH = 2	Динионафтилсульфовая кислота в гексане	НАА	[224]
Речная вода	Cd	KI + зефирамин	Этилацетат	ААС	[225]

* В данном случае не все перечисленные элементы экстрагируются в виде ионных ассоциатов.-Прим. ред.

Таблица 20. Экстракция матричных элементов* в виде ионных ассоциатов

Матрица	Водная фаза	Органическая фаза	Микроэлементы	Метод анализа	Литература
Fe	HCl	Диэтиловый эфир, МИБК, изобутилацетат	Ag, Al, As, Bi, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zr	АЭС, П.	[226-228]
Ga	6-8 М HCl	Диэтиловый эфир, изопропиловый эфир	Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Zr	АЭС, Ф., ААС	[229-232]
GaAs**	8 М HCl	Изопропиловый эфир	Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Mg, Mn, Ni, Si, V, Zr	АЭС	[94]
Te	HCl-HNO ₃	МИБК	Cu, Pb	П.	[233]
Au	HCl	Диэтиловый эфир, этилацетат, МИБК	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb	П., Ф., АЭС	[234-236]
In	3 М HBr	Изопропиловый эфир	Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Zn	П.	[237, 238]
	5 М HBr	То же	Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Sc, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn, Zr	П., АЭС, Ф.	[203, 239, 240]
Hg	HI или HI-HBr	Циклогексанон	Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Ф., ВА	[241]
Bi	HI	»	As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	Ф., П., ВА	[242]
Cd	HI	ТБФ	Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	П., Ф.	[243]
U	HCl	ТБФ-хлороформ	Mn	Ф.	[244]
CeO ₂	HNO ₃	ТБФ	Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti	АЭС	[245]
U	3 М HNO ₃	Диоктилсульфоксид в ксилоле	Cd, Co, Cu, Ni	ААС	[246]
Ag	HNO ₃	o-Изопропил-N-метилтиокарбамат в хлороформе	As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mn, Mo, Ni, Pb, Rh, Sb, Se, Te, Zn	»	[247]

* В данном случае не все перечисленные элементы экстрагируются в виде ионных ассоциатов.

** После удаления As огонкой.

свойство успешно используют при экстракции железа(III) теноилтрифторацетоном (ТТА). При периодической экстракции равновесие в этой системе устанавливается медленно. Водный раствор железа(III) и раствор ТТА в пропиленкарбонате осторожно встряхивают при 80°C для получения гомогенного раствора. При этой температуре скорость комплексообразования железа(III) с ТТА высокая. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и центрифугируют для разделения фаз [249]. В другом варианте однофазной экстракции внутрикмплексное соединение железа(III) с ТТА образуется в гомогенном растворе смеси (1:1) 2-пропанола и воды. При добавлении нитрата натрия в качестве высаливающего реагента, раствор расслаивается на две фазы. При этом железо(III) количественно переходит в органическую фазу [250].

5.4.3. Экстракция расплавами органических соединений *

Различные хелаты металлов экстрагируются при повышенных температурах из водных растворов расплавленными органическими соединениями, такими, как нафталин, бифенил и стеариновый спирт [251–255]. После охлаждения твердую фазу отделяют от жидкой, растворяют в соответствующем органическом растворителе и анализируют спектрофотометрическим, полярографическим или, после прессования в таблетку, рентгенофлуоресцентным методом.

5.4.4. Экстракция микроэлементов из неводных образцов

Медь, железо, никель, свинец и ванадий в нефтяных дистиллятах, содержащихся на уровне нг/г, экстрагируют сначала серной кислотой, а затем смесью хлороводородной кислоты, ацетона и воды при 100°C и определяют методом АЭС [256, 257]. Натрий из жирных углеводов экстрагируют водой и определяют методом пламенной АЭС [258]. Медь и свинец в сырье для каталитического риформинга при их содержании менее 1 нг/г определяют полярографически после экстракции 4 M раствором HCl [259]. Фосфор и бор в тетрахлориде кремния при их содержании на уровне 1 нг/г или менее 1 мкг/г экстрагируют соответственно концентрированной серной кислотой и хинализарином в серной кислоте и определяют спектрофотометрически [260, 261].

6. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ**

Концентрирование микроэлементов этим методом заключается в селективном растворении матрицы или микроэлементов, содержащихся в твердых веществах или жидком металле.

* См. также Лобанов Ф. И. Экстракция неорганических соединений расплавами. Итоги науки и техники. Серия «Неорганическая химия». Том 7. М.: изд-во ВИНТИ. 1980. 84 с.–Прим. ред.

** Метод имеет ограниченную сферу применения.–Прим. ред.

6.1. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МАТРИЦЫ

Метод используют для концентрирования различных оксидов, карбидов и нитридов, присутствующих в сталях, цветных металлах и сплавах в виде включений и поверхностных пленок [53] (табл. 21). Пробу обрабатывают в колбе с обратным холодильником неорганическим или органическим растворителем, в котором матрица растворима, а оксиды и другие включения нерастворимы. Для ускорения растворения применяют нагревание, перемешивание и ультразвуковую обработку. После растворения матрицы остаток отделяют фильтрованием. При необходимости компоненты остатка разделяют селективным растворением, магнитной сепарацией, просеиванием и исследуют с помощью оптического или электронного микроскопа, методами, основанными на дифракции рентгеновских лучей, или проводят элементный анализ. Концентрирование селективным растворением матрицы можно использовать при содержании включений на уровне ниже 1 мкг/г при отсутствии потерь вследствие частичного растворения исследуемого компонента и неполноты сбора остатка.

Частичное растворение матрицы удобно использовать при анализе металлов высокой чистоты для группового концентрирования микроэлементов, электрохимически менее активных, чем матрица (табл. 22). Пробу покрывают тонкой пленкой ртути, через которую матрица транспортируется к растворителю, а микроэлементы количественно ею задерживаются. Пробу массой 5–100 г растворяют до 5–100 мг, остаток промывают декантацией, отделяют от раствора и после или без отделения ртути определяют микроэлементы атомно-абсорбционным, спектрофотометрическим, полярографическим или пламенно-эмиссионным методом. При содержании микроэлементов в пробе 10^{-9} – 10^{-6} г/г степень их извлечения превышает 95%, коэффициент концентрирования составляет 10^2 – 10^3 .

Таблица 21. Выделение включений и поверхностных пленок селективным растворением металлов и сплавов

Матрица	Растворитель	Остаток	Литература
Стали	Раствор иода в метаноле, 10 М H_3PO_4 , 6 М HCl	Оксиды, карбиды, нитриды	[146, 262, 263]
Cu-сплавы	Бром + метанол, 7 М HNO_3	Оксиды	[264, 265]
Ni–Ti-сплавы	Бром + метанол, бром + метилацетат	Оксиды, карбиды, нитриды	[266]
Al	Бром + метанол, фенол, 4 М HCl , $HCl-HNO_3$	Оксиды	[267–269]
Mg	Фенол	»	[270]
Ni	14% $KCuCl_4$	»	[271]
Bi	Hg^0	»	[272]

* Для растворения матрицы пробу встраивают с ртутью в 1 М раствором нитрата аммония в дельта-образной воронке. Остаток концентрируется на границе раздела ртути с раствором.

Таблица 22. Концентрирование микроэлементов частичным растворением матрицы

Матрица	Растворитель	Концентрируемые микроэлементы	Литература
Hg*	10 M HNO ₃	Au, Pd	[273]
Ga*	3 M HCl - 0,15 M HNO ₃	Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd, Sn	[274, 275]
Pb	2,5 M HNO ₃	Ag, Au, Pd	[276]
Zn	12 M HCl	Ag, Au, Bi, Cd, Co, In, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl	[277]
Cd	5% HNO ₃	Ag, Au, Bi, Cu, Ni, Pb, Pd	[278]
	40% HBr	Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd, Sn	[279]
Al	1,5 и 6 M HCl	Bi, Cd, Ga, In, Pb, Tl, Zn	[280]
		Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Ni, Pb, Pd, Tl	[281]
In	47% HBr	Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd	[282]
Sn	HBr - Br ₂	Ag, Au, Bi, Cu, Pd	[282]

* Жидкие металлы.

6.2. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

При использовании этого метода концентрирования необходимо, чтобы микрокомпоненты пробы взаимодействовали с растворителем, а матрица с ним не взаимодействовала. Это условие легко реализуется при селективном растворении микроэлементов, содержащихся в жидких металлах или на поверхности твердых проб. Примеси Cd, Co, Fe, Tl и Zn на уровне 10^{-9} - 10^{-6} г/г из галлия высокой чистоты извлекают горячей смесью 0,2 M раствора иодоводородной кислоты и 0,05 M раствором иода и определяют атомно-абсорбционным методом [275]. Оксиды на поверхности металлов высокой чистоты селективно растворяют в соответствующих растворителях в атмосфере азота. Например, для растворения оксидов на поверхности меди применяют смесь 1 M растворов хлорида, карбоната аммония и водного аммиака (pH = 10) [283], на поверхности кадмия - смесь 1 M растворов хлорида аммония и водного раствора аммиака (pH = 10) [284]. Для удаления кислорода с поверхности свинца используют смесь 0,5%-ного раствора ацетата аммония и тетрагидробората натрия [285]. Растворение эффективно проводить встряхиванием пробы и растворителя в течение 5 мин в делительной воронке. В присутствии металлической ртути кадмий и свинец полностью в ней растворяются и все оксиды, содержащиеся как на поверхности, так и в самой пробе, растворяются в указанных выше растворителях. В полученном растворе атомно-абсорбционным методом определяют ионы металлов и по полученным данным рассчитывают количества соответствующих им оксидов.

Другой вариант этого метода заключается в переводе металлической матрицы в химические соединения до или в процессе концентрирования (табл. 23). Например, для концентрирования 10^{-9} г/г бора в кремнии

Таблица 23. Селективное растворение микроэлементов

Мат-рица	Форма, в ко-торую пере-водится матрица	Растворитель	Концентри-руемые микроэле-менты	Литера-тура
Si	Оксид	0,5% NaOH, вода	B	[286 289]
Te	»	Вода, 0,1 M HNO ₃ , 0,1 M HCl	Cd, Co, Zn	[290]
Na	Хлорид	95%-ный этанол	B	[291]
»	»	Этанол, 1-бутанол - 12 M HCl (1:1), ацетон	Co, Cu, Fe, Zn	[292]
K	»	Этанол, 1-бутанол - 12 M HCl (9:1), ацетон	Co, Cu, Fe, Zn	[292]
Ba	»	12 M HCl, 1-бутанол - 12 M HCl (1:1)	Co, Fe, Zn	[292]
Ni	»	Ацетон - 12 M HCl (99:1), (9:1)	Co, Cu, Fe, Zn	[292]
Cd	»	Ацетон - 12 M HCl (999:1)	Co, Cu, Fe, Zn	[292]
Pb	»	Этанол - 12 M HCl (999:1), Ацетон - 12 M HCl (999:1)	Cd, Co, Cu, Fe, Zn	[292]
»	Нитрат	14 M HNO ₃ , этанол - 12 M HCl (99:1)	Ag, Co, Fe, Zn	[293]
»	Сульфат	Этанол - 14 M HNO ₃ (3:1)	Co, Fe, Zn	[293]
Bi	Основной нитрат	0,07 M H ₃ PO ₄ - 0,12 M HCl, вода	Co, Cu, Fe, Zn	[294-296]

последний переводят в кристаллический диоксид кремния нагреванием пробы с небольшим количеством 0,5%-ного раствора гидроксида натрия в автоклаве при 350 °С и давлении $3,43 \cdot 10^7$ Па. Бор, перешедший в раствор, определяют спектрофотометрическим или флуориметрическим методом [286, 287].

В другом методе пробу обрабатывают раствором гидроксида натрия, ионы натрия удаляют электролизом с использованием катион-проницаемой мембраны до установления в растворе пробы pH = 7–8 (рис. 20). Полученный раствор выпаривают, остаток обрабатывают водой для извлечения бора, который затем определяют атомно-эмиссионным методом или масс-спектрометрическим методом с изотопным разбавлением [288, 289].

Многие металлы растворяют в минеральных кислотах и полученные растворы выпаривают досуха для распределения микроэлементов на поверхности или между кристаллами матрицы (оксидами или солями). Иногда сухой остаток прокалывают для перевода матрицы в другие менее растворимые соединения [296]. Затем под воздействием ультразвука микроэлементы и небольшое количество матрицы растворяют в воде,

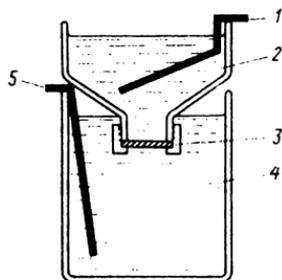


Рис. 20. Электролитическая ячейка из полиэтилена: 1 - платиновый анод; 2 - раствор пробы; 3 - катион-проницаемая мембрана; 4 - разбавленный раствор гидроксида натрия; 5 - платиновый катод

минеральных кислотах, органических растворителях или их смесях. При содержании микроэлементов в пробе 10^{-9} – 10^{-6} г/г степень извлечения составляет более 95%, коэффициент концентрирования достигает 10^2 – 10^4 .

При анализе руд и концентратов концентрирование серебра, золота и платиновых металлов выполняют методом пробирной плавки. Для этого смесь пробы, оксида свинца (меди), флюса и восстановителя нагревают в тигле при высокой температуре [297–299]. Благородные металлы селективно растворяются в образующемся расплаве свинца (меди). Остатки минералов и жильных пород переходят в жидкий шлак. Свинцовый (или медный) королек, образовавшийся на дне при охлаждении тигля, отделяют от шлака и после извлечения свинца (меди) определяют благородные металлы.

Метод селективного растворения широко применяют для концентрирования микроэлементов при анализе почв и растений путем обработки пробы растворами кислот, солей, комплексообразующими реагентами или кипящей водой [300].

7. ОСАЖДЕНИЕ

Осаждение [300–303] является одним из старейших методов разделения и до настоящего времени сохраняет важное значение как метод концентрирования при определении микроэлементов.

7.1. Осаждение матрицы

При правильно подобранных условиях осаждением можно отделить матричные элементы от микроэлементов. Для этого используют различные способы.

1. Добавление жидкого или газообразного реагента, взаимодействующего с матричным элементом с образованием малорастворимых соединений. Это один из наиболее распространенных способов. Обычно для более полного выделения матричного элемента из раствора осадитель вводят в избытке. Если матричный элемент образует с осадителем растворимые комплексные соединения или микроэлементы взаимодействуют с ним с образованием осадков, то избытка осадителя следует избегать.

2. Изменение рН раствора в присутствии осадителя.

3. Медленное генерирование *in situ* осадителя или других веществ, принимающих участие в осаждении. Например, гидроксильные ионы генерируют нагреванием водного раствора пробы, содержащего карбамид. Карбамид проявляет слабые основные свойства, но при его гидролизе, протекающем при нагревании раствора, увеличивается рН



В этом кинетически регулируемом способе осаждения концентрация

Таблица 24. Осаждение из гомогенного раствора

Осаждаемая форма	Реагент	Осаждаемая форма	Реагент
Гидроксид и основная соль	Карбамид, ацетамид	Иодат	Периодат + β -гидроксиэтилацетат, периодат + этиленди-ацетат
Фосфат	Триметил- или триэтил-фосфат, метафосфорная кислота	Карбонат Хромат	Трихлорацетат Карбамид + дихромат калия
Оксалат	Диметил- или диэтил-оксалат, карбамид + щавелевая кислота	Хелат	Карбамид + реагент, образующий хелаты, органические соединения, генерирующие реагенты, образующие хелаты, в результате гидролиза или других реакций
Сульфат	Диметил- или диэтил-сульфат, сульфаминовая кислота		
Сульфид	Тиоацетамид		

осадителя всегда поддерживается во всем объеме раствора одинаковой и низкой. Степень пересыщения раствора невысокая, что приводит к меньшему числу центров кристаллизации, по сравнению с добавлением извне осадителя и других реагентов. Поэтому при осаждении образуются крупные кристаллы более правильной формы. Они легче отфильтровываются и в меньшей степени захватывают примеси. Такой способ называют осаждением из гомогенных растворов [304] (табл. 24).

4. Изменение состава растворителя для уменьшения растворимости матричного элемента. Это достигается, например, насыщением раствора пробы хлороводородом, добавлением концентрированных минеральных кислот или смешивающихся с водой органических растворителей.

5. Удаление растворителя отгонкой.

При использовании двух последних способов в растворе обычно остаются миллиграммовые количества матричных элементов.

После осаждения осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием и промывают соответствующим раствором.

Чем меньше растворимость осадка матричного элемента, тем большего коэффициента концентрирования можно достичь. Следует учитывать не только растворимость осадка, определяемую из произведения растворимости, но и растворимость недиссоциируемых молекул, а также образование растворимых комплексных соединений, при добавлении избытка осадителя, поскольку два последних фактора в некоторых случаях могут оказаться весьма существенными.

Осаждение матрицы часто позволяет проводить групповое концентрирование микроэлементов. К недостаткам метода по сравнению с методом соосаждения микроэлементов с коллектором следует отнести загрязнения, вызванные применением больших количеств осадителя, возможные потери микроэлементов вследствие соосаждения и большой конечный объем раствора.

7.1.1. Соосаждение

Соосаждение может быть вызвано следующими явлениями.

Образование смешанных кристаллов. Если соединения MR и TR изоморфны и их постоянные решеток (или ионные радиусы M и T) существенно не различаются, то матричный ион M в ионной кристаллической решетке осадка матрицы MR может замещаться ионом микроэлемента T с образованием смешанных кристаллов (M, T) R, которые называют смешанными кристаллами I рода (изоморфизм замещения). Твердые соединения различных кристаллографических типов или с различными постоянными решеток также могут образовывать смешанные кристаллы. Такого рода кристаллы, обладающие ограниченной смешиваемостью, называют аномально смешанными. Если заряды M и T различаются, то возможно образование так называемых гриммовских смешанных кристаллов, что связано с возникновением участков кристаллов одного компонента в другом, например KMnO_4 в BaSO_4 . Образование смешанных кристаллов вызвано соосаждением микроколичеств свинца с сульфатом бария при условиях, в которых ионное произведение $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ меньше произведения растворимости PbSO_4 .

Если кристалл полностью однороден по отношению к микроэлементам после достаточного старения в растворе, то распределение микроэлемента и матрицы между жидкой и твердой фазами может быть описано уравнением Бергло–Нернста:

$$Q_T/Q_M = D(Q_T^0 - Q_T)/(Q_M^0 - Q_M) \quad (32)$$

где Q_T и Q_T^0 – количества микроэлемента в кристаллах и в системе соответственно; Q_M и Q_M^0 – количества матричного элемента в кристаллах и в системе; D – коэффициент кристаллизации.

Теоретически, для кристаллов одного типа коэффициент кристаллизации равен отношению произведений растворимости матрицы и микроэлемента. Однородное распределение микроэлемента в осадке при различных значениях коэффициента кристаллизации показано на рис. 21.

Если равновесие устанавливается между раствором и микрослоем кристалла, то оно описывается дифференциальным уравнением:

$$dQ_T/dQ_M = \lambda(Q_T^0 - Q_T)/(Q_M^0 - Q_M) \quad (33)$$

где λ – константа распределения.

Интегрируя уравнение (33), получим уравнение Дернера–Госкинса:

$$\lg [1 - (Q_T/Q_T^0)] = \lambda \lg [1 - (Q_M/Q_M^0)] \quad (34)$$

которое описывает логарифмическое распределение микроэлемента в кристаллах матрицы. Теоретически, константа распределения λ равна коэффициенту кристаллизации D . Константа распределения зависит от скорости осаждения и если она больше единицы, то увеличивается с возрастанием скорости осаждения. На рис. 21 показано логарифмическое распределение микроэлемента в осадке при различных значениях λ . Уравнение (34) справедливо, например, в случае соосаждения микроколичеств радия при медленном упаривании насыщенного раствора бромида бария при постоянной температуре, гомогенного осаждения хро-

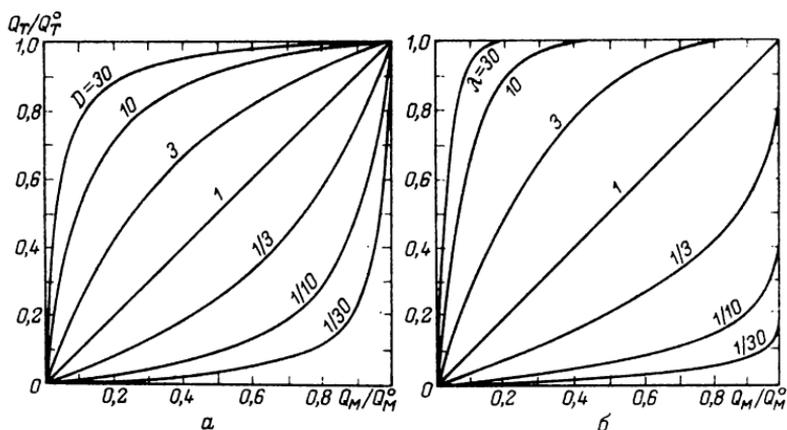
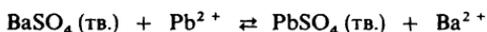


Рис. 21. Гомогенное (а) и логарифмическое (б) распределение микроэлемента в осадке

мата бария и быстрого осаждения нитрата бария из пересыщенного раствора при энергичном перемешивании в течение нескольких минут при 0°C с последующим немедленным отделением осадка фильтрованием.

Адсорбция на поверхности кристаллов. Поверхность ионного кристалла состоит из катионов и анионов, которые притягивают из раствора противоположно заряженные ионы, в особенности те, которые входят в состав кристалла. Например, на поверхности осадка сульфата бария из раствора интенсивно адсорбируются ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Если в растворе присутствует только один из ионов, входящих в состав кристалла, то адсорбируются и другие ионы противоположного заряда, сохраняя тем самым электронейтральность поверхности. Так, микроколичества сульфата свинца адсорбируются на поверхности кристаллов сульфата кальция.

На поверхности кристаллов может протекать также ионный обмен. Например, микроколичества свинца адсорбируются на поверхности сульфата бария даже при отсутствии в растворе сульфат-ионов:



Подобное явление наблюдается при образовании коллоидных и амфотерных осадков.

Согласно правилу Фаянса – Панета – Гана: 1) адсорбция микроэлементов возрастает с увеличением площади поверхности кристаллов и уменьшением растворимости соединений микроэлемента, которые он образует с противоположно заряженными ионами решетки кристалла и 2) микроэлемент адсорбируется на полярных кристаллах в том случае, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный знаку заряда иона микроэлемента.

Окклюзия. Окклюзия происходит вследствие адсорбции микроэлементов поверхностью образующегося осадка, возникающие новые слои

которого покрывают адсорбированные микроэлементы. Иногда осадком механически захватывается растворитель, который содержит микроэлементы. Оклюзия чаще наблюдается при образовании коллоидных осадков, чем кристаллических, а также при быстром осаждении.

Поскольку соосаждение является очень сложным процессом и существенно зависит от условий осаждения и концентрации микроэлементов, то всегда необходимо экспериментально подтвердить отсутствие микроэлементов в осадке.

Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие соосаждения рекомендуется принимать следующие меры.

1. Маскирование микроэлементов комплексообразующими реагентами (см. приложение 2).

2. Медленное осаждение, например, осаждение из гомогенных растворов.

3. Продолжительное выдерживание осадка в растворе для его созревания (старения).

4. Переосаждение.

5. Промывание осадка.

Раньше при определении микроэлементов редко использовали осаждение матрицы, так как опасались значительных потерь микроэлементов вследствие соосаждения. Последние исследования показали несостоятельность такой точки зрения*. В правильно подобранных условиях потери большинства микроэлементов незначительны.

7.1.2. Примеры осаждения матрицы

В табл. 25 приведены примеры осаждения матрицы при определении микроэлементов, содержащихся в металлах высокой чистоты на уровне $10^{-9} - 10^{-6}$ г/г.

Джекверс [305] провел сравнение трех методов группового концентрирования микроэлементов осаждением матрицы при анализе свинца.

Осаждение свинца в виде нитрата. Пробу массой 10 г растворяют в 75 мл 20%-ной азотной кислоты. Полученный раствор выпаривают при температуре несколько меньшей температуры кипения до образования влажных солей. Остаток обрабатывают 25 мл теплой 65%-ной азотной кислоты, охлаждают проточной водой и декантируют. Операцию повторяют дважды, используя 10 мл 65%-ной холодной азотной кислоты. Растворы, полученные после декантации, объединяют, выпаривают почти досуха и растворяют осадок в 1 M растворе азотной кислоты. В полученном растворе определяют микроэлементы.

Осаждение свинца в виде хлорида. Пробу массой 10 г растворяют в 40 мл 20%-ной азотной кислоты. К полученному раствору добавляют 30 мл 37%-ной хлороводородной кислоты, упаривают при температуре несколько меньшей температуры кипения до половины первоначального объема, добавляют 50 мл воды, охлаждают проточной водой и центрифугируют. Отделяют осадок от раствора декантацией и последний

* Это излишне категоричное суждение.—Прим. ред.

Таблица 25. Осаждение матричных элементов

Матрица	Осаждаемая форма	Определяемые микроэлементы	Метод определения	Литература
Pb	Pb(NO ₃) ₂	Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pd, Tl, Zn	AAC	[305]
	PbCl ₂	Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Tl	AAC, Ф.	[305, 306]
	PbSO ₄	Al, Cd, Co, Cu, Ga, In, Mn, Ni, Pd, Zn	AAC	[305]
	PbS ₂ O ₃	Zn	Ф.	[307]
Tl	TlI	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb	АЭС, Ф.	[308]
Hg	Hg	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn	ВА, АЭС, Ф.	[309]
Ag	Ag-амальгама	As, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn	ВА, АЭС, Ф.	[310]
Ni	Перхлорат гексаммино-никеля	Co	Ф.	[311]
Te	TeO ₂	Cu, Pb	Ф., П.	[312, 313]
Si	Силикат или германат натрия	B	Ф.	[314]
Cu	CuSCN	Fe, Pb	Ф.	[315]
	CuS	Cd, Co, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Zn	AAC	[316]

выпаривают почти досуха. К остатку добавляют 10 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты и оставляют на несколько часов (для извлечения сурьмы раствор с осадком оставляют на ночь). После отделения осадка центрифугированием в растворе определяют микроэлементы.

Осаждение свинца в виде сульфата. Пробу массой 10 г растворяют в 40 мл 20%-ной азотной кислоты, добавляют 50 мл воды и тщательно перемешивают. В горячий раствор вводят 8 мл 33%-ной серной кислоты, охлаждают проточной водой и центрифугируют. Отделяют раствор от осадка декантацией и выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 5 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты при слабом нагревании. В полученном растворе определяют микроэлементы.

Степень извлечения микроэлементов этими методами превышает 90%, коэффициент концентрирования составляет приблизительно 10³. Осаждение свинца в виде нитрата, а также извлечение микроэлементов из остатка при использовании этого способа концентрирования быстрее и проще по исполнению. Осаждение свинца в виде хлорида рекомендуется проводить только при концентрировании золота и сурьмы.

7.2. ОСАЖДЕНИЕ И СООСАЖДЕНИЕ * МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Микроэлементы, присутствующие в водных растворах в концентрациях менее 1 мг/л, как правило трудно количественно выделить осаждением с использованием обычных приемов. Если даже осаждаемые соединения

* Дополнение редактора.

имеют очень низкую растворимость или произведение растворимости, то образуются коллоидные растворы или осадки малой массы. Поэтому для количественного выделения микроэлементов используют соосаждение с коллектором. Микроэлементы можно также осадить из водных растворов на границе раздела водной и органической фаз электролизом [317] или встряхиванием двух фаз в присутствии основных красителей [318].

7.2.1. Соосаждение микроэлементов с коллектором

Соосаждение с коллектором — это концентрирование микроэлементов из растворов с миллиграммовыми количествами других осадков, называемых коллектором (носителем). Концентрирование происходит в результате соосаждения или обычного механического захвата осадком микроэлементов. Соосаждение, представляющее нежелательное явление при осаждении матричных элементов, становится эффективным методом концентрирования микроэлементов. Соосаждение микроэлементов с коллектором из водных растворов проб выполняют одним из следующих способов.

1. Добавлением элемента-носителя после введения неорганического или органического осадителя.

2. Соосаждением элемента, первоначально присутствующего в миллиграммовых количествах в растворе пробы.

3. Частичным осаждением матричного элемента, имеющего большее произведение растворимости, чем микроэлементы. Например, соосаждение сульфидов кадмия и свинца соответственно из цинковой и железной матриц.

4. Добавлением не растворимого в воде органического соосадителя (например, *n*-диметиламинобензилденродамина, дитизона), растворенного в смешивающемся с водой органическом растворителе (например, спиртах, ацетоне, метилцеллозольве) для выделения в осадок самого реагента.

Следует иметь в виду, что матричные элементы могут иногда препятствовать образованию осадка коллектора даже при правильно выбранном рН раствора, или снижать степень извлечения микроэлементов.

После соосаждения микроэлементов с коллектором осадки отделяют от раствора пробы фильтрованием, центрифугированием, промывают небольшим количеством воды или промывной жидкости. Высушенные осадки анализируют атомно-эмиссионным, рентгенофлуоресцентным [319–322], активационными методами или растворяют в небольшом количестве разбавленных минеральных кислот, органических растворителей и анализируют. Иногда перед определением микроэлементов отделяют элемент-носитель и органические вещества экстракцией, сухим озолением, мокрой минерализацией и другими методами.

При выборе коллектора необходимо учитывать следующее.

1. Извлечение микроэлементов. Руководствуясь некоторыми правилами выбора элемента-носителя и осадителя, приведенными в разд. 7.1.1., можно достичь высокой степени извлечения микроэлементов.

тов. Например, аморфные хлопьевидные осадки обладают большой удельной поверхностью, которая способствует адсорбции и окклюзии микроэлементов. В других случаях эффективно образование изоморфно смешанных кристаллов.

2. Селективность. Маскирование часто повышает селективность выделения микроэлементов. Например, на осадке *n*-диметиламинобензилиденродамина одновременно концентрируются микроколичества серебра, золота и ртути. В присутствии же цианид- или иодид-ионов соосаждается только серебро [323]. При анализе железа и цветных металлов микроэлементы концентрируют осаждением их гидроксидов на коллекторе, используя в качестве маскирующего реагента для матричных элементов ЭДТА [324].

3. Легкость отделения осадка от маточного раствора. Созревший осадок, который обычно легко отфильтровывается, часто является причиной снижения степени извлечения микроэлементов. В тех случаях, ког-

Таблица 26. Соосаждение микроэлементов с коллектором

Коллектор	Соосаждаемые микроэлементы
Fe(OH) ₃	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Ir, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Np, Pa, Pb, Pd, Pr, Pt, Pu, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Tc, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr
Al(OH) ₃	Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, Ir, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pm, Pr, Pt, Rh, Ru, Sc, Se, Sm, Sn, Tb, Th, Tl, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr
MnO ₂	Al, As, Au, Bi, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mo, Nb, Pa, Pb, Po, Sb, Se, Sn, Te, Th, Tl, V
Bi(OH) ₃	Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn
Sn(OH) ₄	Cd, Co, Cu, Fe, Zn
CuS	Ag, As, Au, Bi, Cd, Fe, Ga, Hf, Hg, Zn, Mo, Nb, Pb, Pd, Po, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Ta, Tc, Te, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr
HgS	Ag, Au, Bi, Cd, Ga, Ge, In, Pb, Tl, Zn
CdS	Cu, Fe, Hg, Zn, Sb, Sn, Tl
PbS	Au, Cu, Pd, Pt, Tl
Te	Ag, Au, Bi, Hg, Mo, Pb, Pd, Po, Pt, Sb, Se, Sn, Ti
As	Ag, Bi, Hg, Mo, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Te
Se	Au, Pd, Pt, Te
CaF ₂	Al, Ce, Fe, Gd, Pb, Pu, Th, Y, Zr
YF ₃	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pm, Pr, Sm, Tb, Tu, Yb
LaF ₃	Am, Ce, Np, Pu, Th, U
Тионалид	Ag, As, Au, Hg, Zn, Os, Ta, Zn
Дитизон	Ag, Au, Cu, Hg
<i>n</i> -Диметиламинобензилиденродамин	Ag, Au, Pd
1-Нитрозо-2-нафтол	Ce, Co, Fe, U, Zr
2-Меркаптобензимидазол	Ag, Au, Hg, Sn, Ta
2-Меркаптобензотиазол	Ag, Au, Hg
Оксихинолилат меди	Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Zn
Купферонат меди	Bi, Fe, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr

Таблица 27. Соосаждение микроэлементов с коллектором при анализе вод

Коллектор	Осаждаемые микроэлементы	Метод определения	Литература
Fe(OH) ₃	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn	Ф., ААС, АЭС, РФА, проба Гутцайта	[325-332]
Fe(OH) ₃ + Ti(OH) ₄	V	ААС	[329, 333]
Al(OH) ₃	Zr	Фл.	[334]
Zr(OH) ₄	As, Cr, Pb, Sb	ААС, Ф.	[335, 336]
Mg(OH) ₂	Fe, Mn	ААС, Ф.	[337, 338]
MnO ₂	Mo, Sb	Ф.	[339, 340]
CuS	Cd	Ф.	[341]
SrCO ₃	Cd	ААС	[342]
AlPO ₄	U	Ф.	[343]
CaF ₂	U	Фл.	[344]
Ca(COO) ₂	Sc	Ф.	[345]
2-Меркаптобензимидазол	Au	Ф.	[346]
1-Нитрозо-2-нафтол	U	Фл.	[347]
α-Бензоиноксим	Mo	Ф.	[348]
Тионалид	Ag, As, Cu, Sb	Ф., НАА	[349-351]
α-Бензилдиоксим	Ni	Измерение коэффициента отражения	[352]
8-Гидроксихинолин	Cu, Fe, Mn	НАА, Ф.	[353, 354]
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn	ААС, Ф.	[355]
8-Гидроксихинолин + дубильная кислота + тионалид	Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn	АЭС	[356]
ПАН	Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, Mn, Ni, Zn	РФА	[357, 358]
Поливинилпирролидон + тионалид	Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Sn, Te, Zn	РФА	[359]
6-Анилин-1,3,5-триазин-2,4-диол	Cd, Cu, Pb	РФА	[360]
Диэтилдитиокарбаминат натрия	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Ti, Zn	РФА, Ф	[358, 361, 362]
Диэтилдитиокарбаминат диэтиламония	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb	РФА	[363, 364]
Пирролидиндитиокарбаминат аммония	As, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	ААС, РФА	[330, 362, 365-367]
Дибензилдитиокарбаминат железа	U	РФА	[368]
Теноилтрифтороацетон + нафталин	Fe	Ф.	[369]

да осадок трудно отделить фильтрованием или центрифугированием, можно использовать флотацию (см. разд. 10.2).

4. Мешающее влияние коллектора при последующих стадиях разделения и определения микроэлементов.

В качестве коллекторов используют различные неорганические и органические соединения (табл. 26).

7.2.2. Применение соосаждения микроэлементов с коллектором в неорганическом анализе

Осаждение с коллектором широко используют для концентрирования микроэлементов при анализе пресных, морских и сточных вод (табл. 27). Коэффициент концентрирования тяжелых металлов при их содержании в пробе $\leq n \cdot 10^{-6}$ г/л достигает 10^3 , степень извлечения составляет более 90%. При этом большинство щелочных и щелочноземельных элементов остается в растворе.

Соосаждение с коллектором также применяют для концентрирования микроэлементов, содержащихся в металлах высокой чистоты и неорганических соединениях на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/г (табл. 28). Коэффициент концентрирования более 10^3 легко достигается правильным выбором коллектора и маскирующих реагентов. Он может быть увеличен переосаждением микроэлементов.

Соосаждение с коллектором широко используют в радиохимическом разделении с изотопным и неизотопным носителями.

Таблица 28. Соосаждение микроэлементов с коллектором при анализе металлов и неорганических соединений высокой чистоты

Коллектор	Матрица	Осаждаемые микроэлементы	Метод определения	Литература
Fe(OH) ₃	Cu	As	Ф.	[370]
	Ag	Bi, Pb, Te	П.	[371]
	Al	Mn	Ф.	[372]
	Ni	Cu	П.	[373]
Al(OH) ₃	Cr	P	Ф.	[374]
	Ag	Bi	П.	[375]
Cr(OH) ₃	Fe	Sb, Ti	П.	[376]
	Ag, Cd, Cu,	Fe	РФА	[377]
Cr(OH) ₃ + + Ti(OH) ₄	Zn			
	Na	Co, Cr, Fe, Mn, Ni	АЭС	[378]
La(OH) ₃	Cu	As, Bi, Fe, Pb, Sb, Se, Sn, Te	ААС	[379]
		Cr, Sn		
Be(OH) ₂	Fe		П.	[380, 381]
Zr(OH) ₄	Al	Fe, Mn, Ti, Zn	ААС,	[382,
			П.	383]
Sn(OH) ₄	Mg	Co, Cu, Fe, Zn	АЭС	[384]
	Mo, W	Ti, Zr	РФА	[385]
Co(OH) ₂	Al	Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn	ААС	[386]
	Ni(OH) ₂		Ф.	[387]
MnO ₂	Fe	Sb	Ф.	[388]
	Cu	Sn	П.	[389]
	Pb	Sb, Ti	Ф.	[390]
	Ni	Bi, Pb	ААС	[390]

Коллектор	Матрица	Осаждаемые микро-элементы	Метод определения	Литература
CuS	In	Au, Bi, Cd, Hg, Mo, Pd, Sb	АЭС	[239]
Ag ₂ S	Ag	Au	НАА	[391]
LaF ₃	Урановые руды	Th	АЭС	[392]
CaF ₂ + MgF ₂ + YF ₃	Be, Ti, U, Zr	PЗЭ	АЭС	[393]
ThF ₄ · NH ₄ F	U, Zr	PЗЭ	РФА	[394]
PII	U	Ag	Ф.	[395]
BaCrO ₄	Ag, Cr, Cu, Mg, Ni, Zn	Pb	П.	[396]
PbSO ₄	Pb	Se	Ф.	[397]
AgCN	Ag, Cu, Hg, Ni	Pd	АЭС,	[398,
As	Cu, Pb, жаропрочные сплавы	Se, Te	Ф., ААС, РФА	[399,
Te	Cu, Теллуровая кислота	Au, Pb	Ф.	[400-402]
Pb	Pb	Ag, Au, Bi, Cu, Pd	ААС	[403]
Купферонат меди	In	Bi, Fe, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr	АЭС	[404]
Купферонат железа	Стали	Zr	Ф.	[405]
Купферон	Гипс	Al, Fe, Ti	РФА	[406]
Пирролидинди-тиокарбаминат аммония (носитель - медь)	Al	Bi, Cd, Co, Fe, In, Ni, Pb, Te, Ti, Zn	ААС	[407]
8-Гидроксихинолин + тионалид	Соли Na и K	Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn	АЭС	[408]
8-Гидроксихинолин + дубильная кислота + тионалид (носитель - индий)	KCl	39 элементов	АЭС	[409]
α-Бензилди-оксим + CdS + MnO ₂	Cd	Ag, Bi, Cr, Cu, Fe, In, Ni, Pb	ААС	[410]
				[411]

8. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ

8.1. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Электролизом на твердых электродах из растворов могут быть выделены различные элементы. Так, на платиновом катоде в виде металлов концентрируются Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Te и Zn; на платиновом аноде выделяются оксиды Co, Mn, Ni, Pb и Ti; на серебряном аноде в виде галогенидов и сульфида выделяются Cl, Br, I и S.

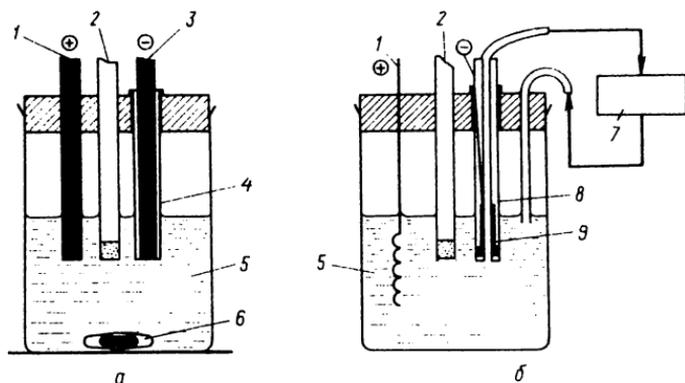


Рис. 22. Электролитические ячейки:

1 – вспомогательный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – рабочий электрод (стержень); 4 – пластмассовый чехол; 5 – раствор пробы (электролит); 6 – магнитная мешалка; 7 – насос; 8 – пластмассовая трубка; 9 – рабочий электрод (трубка)

Материалами для рабочих электродов служат платина, сплавы платины с иридием, серебро, медь, вольфрам, углерод (графит, пиролитический графит, стеклоуглерод). Наиболее пригодными материалами для вспомогательных электродов являются платина и ее сплавы с иридием. Следует иметь в виду, что платиновый анод незначительно растворяется в кислых и аммиачных электролитах, а затем платина выделяется из раствора на катоде. В качестве материалов вспомогательных электродов иногда также используют углерод, серебро (при работе с электролитами, содержащими хлориды) и свинец (при работе с аммиачными электролитами). По форме рабочие и вспомогательные электроды могут быть весьма разнообразными: прямые проволока или стержень, спираль, сетка, пластина, трубка, чашка, тигель и др. Для предотвращения протекания на вспомогательном электроде нежелательных реакций необходимо правильно выбирать материал и форму электрода. Эффективно также применение электролитных ячеек с диафрагмами. Для контроля потенциала электролиза используют электроды сравнения (насыщенный каломельный, меркурсльфатный электроды и др.). Электроды сравнения иногда применяют и в качестве вспомогательных электродов. Некоторые конструкции электролитических ячеек показаны на рис. 22. Кроме электролиза в статических условиях, выполняемого в стеклянных или пластмассовых ячейках (рис. 22,а), также проводят электролиз в потоке. При этом микроэлементы концентрируют на внутренней поверхности небольшого трубчатого электрода [412, 413] (рис. 22,б) или электрода в форме чашки [414].

Иногда к раствору пробы добавляют различные вещества, влияющие на ход процесса [415].

Деполаризаторы предотвращают протекание на электродах нежелательных реакций. Они восстанавливаются на катоде или окисляются на аноде, поддерживая менее отрицательный потенциал катода или более положительный потенциал анода, чем потенциал, при котором проте-

как нежелательная электрохимическая реакция. Например, растворение анода из платины или сплава платины с иридием в электролите, содержащем хлориды, предотвращают добавлением анодных деполяризаторов (гидразина и гидроксилamina). Анодные деполяризаторы также применяют при выделении на катоде элементного кобальта для предотвращения осаждения на платиновом аноде оксида кобальта. Катодный деполяризатор (HNO_3 и Cu^{2+}) применяют при выделении свинца на аноде для предотвращения осаждения металлического свинца на платиновом катоде.

Комплексообразующие реагенты используют для изменения потенциала выделения элементов, улучшения адгезии осадка на электроде и образования осадка с гладкой поверхностью.

Буферные растворы применяют для уменьшения изменения pH электролита в процессе электролиза.

Поверхностно-активные вещества способствуют образованию осадков металлов с гладкой поверхностью.

Электролиз при контролируемом потенциале (в процессе электролиза потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным относительно электрода сравнения) позволяет разделять элементы, имеющие различные потенциалы выделения. Если потенциал рабочего электрода превышает потенциал выделения элемента приблизительно на 0,2 В, то степень выделения обычно превышает 99,9%. Во многих случаях полезно поддерживать постоянными силу тока или приложенное напряжение. Изменение потенциала рабочего электрода в процессе электролиза может быть ограничено, например, выделением водорода в кислых электролитах.

Теоретически, при электролизе с контролируемым потенциалом количество выделяемого на рабочем электроде элемента Q из перемешиваемого электролита возрастает с увеличением продолжительности электролиза t :

$$Q = Q_0 (1 - e^{-kt}) \quad (35)$$

где Q_0 – первоначальное количество элемента в электролите; k – константа, прямо пропорциональная площади рабочего электрода и обратно пропорциональная объему электролита (k возрастает с увеличением интенсивности перемешивания электролита).

Нанogramмовые количества микроэлементов можно выделить на небольших твердых электродах (площадь поверхности электрода около $0,1 \text{ см}^2$) из 10 мл электролита. При этом степень извлечения составляет более 95%. Часто оказывается достаточным, например в методе инверсионной вольтамперометрии, не полное, а только частичное выделение элемента. Концентрирование на твердых электродах используют при работе с очень разбавленными растворами, например растворами радиоактивных изотопов без носителя. Следует помнить, что при концентрировании микроэлементов электролизом на твердых электродах могут наблюдаться аномальные явления [5]. Так, экспериментально наблюдаемые потенциалы выделения часто отличаются от рассчитанных по уравнению Нернста с использованием стандартных потенциалов. Также необходимо принимать меры по предотвращению сорб-

Рис. 23. Кривая анодного растворения

ции микроэлементов неэлектродными поверхностями и растворения осадка при его промывании. Возможны загрязнения концентрата из вспомогательных электродов и электродов сравнения.

Микроэлементы, выделенные на небольшом твердом электроде, определяют *in situ* различными методами. В катодной или анодной инверсионной вольтамперометрии микроэлементы сначала выделяют на электроде при контролируемом потенциале, затем анодно или катодно растворяют их в исходном (или другом) электролите, линейно изменяя с помощью полярографа потенциал электрода. При этом регистрируют зависимость потенциала от силы тока (рис. 23). Площадь или высота пика пропорциональны количеству выделенного на электроде элемента. Метод инверсионной вольтамперометрии, обладающий высокой чувствительностью, применяют для определения микроэлементов, содержащихся в природных водах и материалах высокой чистоты на уровне 10^{-9} г/г и ниже. Подробное описание метода можно найти в литературе [416–418]*.

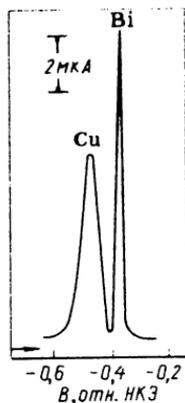
К другим методам определения микроэлементов *in situ* относятся атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, электронный и ионный микрозонд, а также методы, основанные на измерении радиоактивности. Графитовые электроды высокой чистоты представляют собой идеальные подложки для облучения нейтронами в ядерных реакторах для активационного анализа (табл. 29).

Микроэлементы, выделенные на электроде, можно также определить после растворения в минеральных кислотах или других растворителях [430].

На больших твердых электродах иногда отделяют матричные элементы. Степень извлечения достигает более 99,9%.

8.2. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

При определении микроэлементов широко используют электролиз на ртутном катоде [431, 432]. Вследствие высокого перенапряжения водорода на ртути этим методом можно выделить большое число элементов даже из кислых водных растворов. Предложены различные конструкции ячеек для электролиза с ртутным катодом (рис. 24), в том числе ячейки для работы с микро- и ультрамикропробами [433]. В качестве катода чаще используют донную ртуть, иногда твердый электрод, покрытый ртутью. Анод в форме прямой проволоки, спирали, сетки или пластины изготавливают из платины, платиноиридиевых сплавов, ино-



* См. также Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с. Прим. ред.

Таблица 29. Электрохимическое выделение микроэлементов на твердом электроде для их последующего определения (исключая инверсионную вольтамперометрию)

Рабочий электрод	Выделяемые микро-элементы	Матрица	Метод определения	Литература
Углерод стержень	Ag	Zn	АЭС	[419]
	Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Tl	K, Mg	ААС	[420]
	Au	Cd	НАА	[421]
	Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn	Вода	РФА	[422, 423]
трубка	Bi, Co, Fe, Zn	Вода	ААС, АЭС, НАА	[412]
	Co, Cr, Ni, Pb	Морская вода	ААС	[413]
тигель	Pb	То же	ААС	[414]
Платина проволока	Ag	Cd	НАА	[424]
	Cd	Моча	ААС	[425]
диск	Cu	Вода	Электронно-зондовый микроанализ	[426]
Вольфрам, проволока	Cd	Морская вода	ААС	[427]
Медь, проволока	Hg	Моча	ААС	[428]
Серебро, диск	S	Вода	Ионно-зондовый микроанализ	[429]

да из графита, серебра или свинца. Выбор материала и формы анода важен для предотвращения протекания на нем нежелательных реакций.

В качестве электролитов часто используют растворы серной и хлорной кислот. Обычно при невысокой кислотности раствора происходит более быстрое выделение элементов. Можно также использовать и дру-

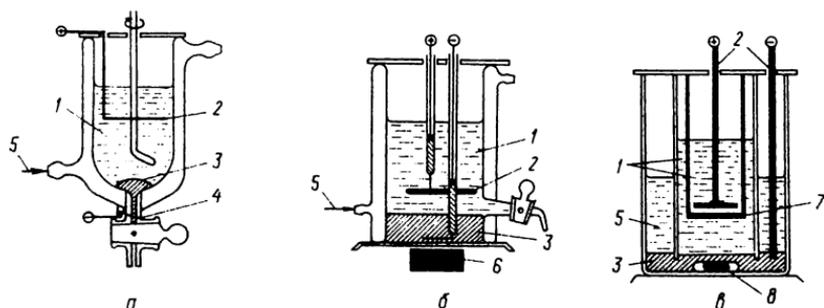


Рис. 24. Электролитические ячейки с ртутным катодом для выделения микроэлементов (а), для отделения матрицы (б) и двойная ячейка (в):

1 - раствор пробы (100 мл); 2 - платиновые электроды; 3 - ртуть (2 мл); 4 - платина; 5 - подача воды; 6 - магнит; 7 - диафрагма; 8 - магнитная мешалка

гие электролиты, содержащие минеральные и органические кислоты, буферные растворы и анодные деполаризаторы.

Ниже приведены данные о поведении элементов при электролизе с ртутным катодом:

Электролиз в ячейках, показанных на рис. 24,а,б, электролит – 0,15 М H_2SO_4 .

Элементы, количественно выделяемые на катоде

Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Ni, Pd, Po, Pt, Re, Rh, Sn, Tc, Tl, Zn

Элементы, количественно отделяемые от электролита, но количественно не выделяемые на катоде

As, Os, Pb, Se, Te

Элементы, количественно не отделяемые от электролита

La, Mn, Nd, Sb, Ru

Элементы, остающиеся в электролите

Щелочные и щелочноземельные элементы, Al, B, Hf, Nb, P, Ta, Ti, U, V, W, Zr

Электролиз в ячейке, показанной на рис. 24,в.

Элементы, которые переходят в наружный отсек

Ba, Ca, Cs, K, Li, Na, Rb, Sr, Th, Ti, Zr

Элементы, которые остаются в электролите

Be, Cr, La, Mg, U, V

8.2.1. Выделение микроэлементов

Микроэлементы из разбавленных растворов серной или хлорной кислот выделяют электролизом на ртутном катоде при постоянной силе тока или при постоянном приложенном напряжении. Для этих целей удобно использовать ячейку, показанную на рис. 24а. Оптимальными условиями электролиза являются: сила тока 1–2 А, плотность тока на катоде 0,1–1 А/см², приложенное напряжение 7–20 В. В присутствии так называемых окислительно-восстановительных буферов, т.е. больших количеств пар $U^{IV} - U^{III}$, $Ti^{IV} - Ti^{III}$, $V^{III} - V^{II}$ или $H^+ - H^0$, потенциал катода поддерживается почти постоянным. Одновременное выделение на катоде водорода увеличивает скорость электроосаждения микроэлементов [434]. Электролиз протекает согласно уравнению (35) и в течение нескольких часов микрограммовые количества элементов отделяются на ртутном катоде со степенью извлечения более 95%.

После завершения электролиза образовавшуюся разбавленную амальгаму удаляют из ячейки через кран и микроэлементы отделяют от ртути следующими способами. Один из них заключается в отгонке ртути при 350°C в лодочке из плавленого диоксида кремния в токе азота. Микро- и наногаммовые количества Ag, Au, Co и Fe, содержащиеся в нескольких миллилитрах разбавленной амальгамы, полностью переходят в остаток после отгонки ртути. При отделении ртути возникает некоторая опасность потерь микроэлементов с низкой температурой плавления, например, кадмия. Полученный остаток растворяют в небольшом количестве минеральных кислот. Другой способ заключается

в анодном растворении микроэлементов в 5–10 мл 0,1–0,5 *M* раствора хлорида калия или 0,05–0,25 *M* раствора сульфата калия при контролируемом потенциале, немного меньшем (на 0,1–0,5 В), чем потенциал растворения ртути [435]. При содержании в амальгаме 10–1000 мкг Cd, Cu, Pb и Zn степень их извлечения этим способом составляет более 95%. Железо, кобальт и никель остаются в амальгаме, так как разбавленная амальгама (менее 10^{-6} *M*) имеет такой же потенциал, что и чистая ртуть [436]. Рассчитано, что приблизительно 0,06 мкг Zn, 0,1 мкг Cd, 0,2 мкг Pb и 0,06 мкг Cu остается в 1 мл ртути после анодного растворения. Полностью растворить микроэлементы в кислотах или других растворителях без перевода в раствор значительных количеств ртути очень трудно.

Концентрирование микроэлементов электролизом на ртутном катоде использовано при спектрофотометрическом и полярографическом определении 10^{-6} г/г Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn в уране и его соединениях [437–439], Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn в соединениях ванадия [435], Co в титане и цирконии [440], Cd, Co, Cu, Fe и Ni в магнезии [441] и алюминии [442] высокой чистоты. Степень извлечения микроэлементов обычно составляет более 95%, коэффициент концентрирования превышает 10^4 . Необходимо помнить, что на ртутном катоде вместе с определяемыми элементами в микрограммовых количествах выделяется платина, которая при последующем анодном растворении переходит в раствор серной кислоты, используемый в качестве электролита, и оказывает мешающее действие при последующем спектрофотометрическом и полярографическом определении микроэлементов [437, 443].

Концентрирование на ртутном катоде в двойной ячейке (рис. 24, в) использовано при нейтронно-активационном определении 10^{-6} г/г натрия в магнезии [444]. Электролиз в течение 4 ч из электролита, содержащего хлороводородную и лимонную кислоты, обеспечивает степень извлечения натрия приблизительно 95% и коэффициент концентрирования около 10^3 .

Для концентрирования микроэлементов также используют электролиз на ртутном катоде при контролируемом потенциале. Для отделения менее 10^{-6} г/г Pb и Cd при анализе цинковых сплавов [445] сначала на ртутном катоде из раствора хлороводородной кислоты, содержащей в качестве анодного деполяризатора гидразин, выделяют Pb, Cd и Cu при потенциале –0,9 В относительно НКЭ, затем свинец и кадмий анодно растворяют из амальгамы в 0,1 *M* растворе хлорида калия, содержащего гидразин, при потенциале –0,35 В относительно НКЭ и определяют полярографически. Медь остается в амальгаме. При анализе ниобия высокой чистоты примеси Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn концентрируют электролизом при контролируемом потенциале на ртутном катоде из растворов фтороводородной кислоты, используя ячейку из политетрафторэтилена [446]. Затем ртуть отгоняют в вакууме из небольшой графитовой чашки, которую используют в атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией.

Микроколичества кадмия, свинца и цинка из морской воды и хлорида калия выделяют на электроде в виде висящей капли ртути. После

удаления ртути отгонкой микроэлементы определяют атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией [447]. Аналогично выделяют свинец и кадмий из морской воды на покрытой ртутью графитовой трубке для электротермического атомно-абсорбционного анализа [448]. Электролиз на ртутном катоде используют для радиохимического выделения микроэлементов при анализе морской воды нейтронно-активационным методом [449]. Инверсионная вольтамперометрия с электродом в виде висящей капли ртути, небольшого донного ртутного электрода или твердого электрода, покрытого ртутью, представляет собой высокочувствительный метод анализа [416–418].

8.2.2. Выделение матрицы

Ячейку, показанную на рис. 24, б, используют для электроосаждения матричных элементов на ртутном катоде из растворов проб при силе тока 10–20 А. Магнитное поле энергично перемешивает поверхность контакта ртути и электролита, непрерывно удаляет осажденные ферромагнитные металлы с поверхности ртути и увеличивает скорость осаждения тяжелых металлов [450]. Используют и другие конструкции ячеек без применения магнитного поля; перемешивание раствора в них осуществляется другими способами. После окончания электролиза раствор, содержащий микроэлементы, удаляют из ячейки через кран и используют для анализа.

Этот метод используют для отделения микроколичеств Al, В, Са, Mg, Ti, V, W и РЗЭ при анализе железа, сталей, никеля и других металлов и сплавов. Например, менее 10^{-6} г/г РЗЭ в нержавеющей стали отделяли от элементов основы и определяли атомно-эмиссионным методом [451]. Выделение матричных элементов электролизом на ртутном катоде использовано при атомно-абсорбционном определении алюминия в железе и его сплавах [452]. При выделении менее 10^{-6} г/г бора из никеля электролизом на ртутном катоде в качестве анода используют саму пробу [453]. Охлаждаемый водой платиновый тигель с наибольшим количеством донной ртути служит электролитической ячейкой. Растворение пробы в 0,01 М серной кислоте и осаждение матричного элемента происходит одновременно. При этом не возникает опасности загрязнения материалом анода. Кроме того, загрязнения, обусловленные примесями в самой серной кислоте, меньше, чем в обычном методе, где требуются большие ее количества для растворения металла. После завершения электролиза бор определяют спектрофотометрически. Этот же метод был применен при полярографическом определении до $0,3 \cdot 10^{-6}$ г/г алюминия в железе [454]. В этом случае в качестве электролита использовали 0,5 М раствор хлорной кислоты.

Перед полярографическим определением микроэлементов матричные элементы отделяют электролизом на ртутном катоде при контролируемом потенциале. Так, этот метод использовали для выделения менее 10^{-6} г/г никеля и цинка при анализе меди и ее соединений [455]. Медь осаждали на ртутном катоде в атмосфере азота при контролируе-

мом потенциале $-0,85$ В относительно НКЭ из буферного раствора, содержащего гидроксид и хлорид аммония, а также гидразин. После удаления 99,9% меди оставшиеся в электролите никель и цинк определяли полярографически. Если количество никеля значительно превышает количество цинка, то никель также отделяют электролизом на ртутном катоде при $-1,20$ В относительно НКЭ перед полярографическим определением цинка. Подобный метод применен для отделения менее 10^{-6} г/г цинка при анализе кадмия [415].

8.3. ЦЕМЕНТАЦИЯ

Иногда применяют спонтанное электровыделение элементов без использования внешнего источника электрической энергии – цементацию.

Серебро [456, 457], золото [458, 459], платина [460] и палладий [461] могут быть выделены из 2,5–500 мл кислых или аммиачных растворов проб при перемешивании магнитной мешалкой на капельках ртути диаметром 1–4 мм и общим объемом 0,5–2 мл в обычном химическом стакане за время от 30 мин до нескольких часов. Матричные элементы (Cu, Pb и Fe) остаются в растворе. Образовавшуюся разбавленную амальгаму отделяют от раствора декантацией и ртуть удаляют отгонкой. При использовании водно-ртутной эмульсии (размер частиц ртути составляет 1–4 мкм), образующейся под воздействием ультразвука, концентрирование серебра происходит в течение 1 мин [462]. Этот метод концентрирования использован при спектрофотометрическом и атомно-абсорбционном определении 10^{-9} – 10^{-6} г/г серебра и золота в меди и свинце. Степень извлечения составляет более 95%, коэффициент концентрирования достигает 10^4 – 10^6 . Подобная методика использована для отделения золота при анализе свинцовых концентратов [463].

При атомно-абсорбционном определении 0,1–1,5 мкг/л ртути в 1 М хлороводородной кислоте ртуть концентрируют 5–6 ч в виде амальгамы на спирали из серебряной проволоки [464]. Этот метод концентрирования также используют при анализе пресных вод, так как в нем не проявляется мешающее действие сопутствующих элементов, включая железо (> 5 мкг/л) и сульфиды, которые являются причиной невысокой степени извлечения ртути. Для концентрирования ртути предложено использовать микроколону, заполненную медным порошком [465].

8.4. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

Электролиз при контролируемом потенциале с использованием в качестве анода пластины из пробы стали позволяет растворить основу сплава – железо. При этом оксиды, карбиды, нитриды, сульфиды, фосфиды и другие включения остаются в остатке [146, 263]. В качестве электролитов применяют смеси, состоящие из 10% ацетилацетона, 1% хлорида тетраметиламмония в метаноле; 15% цитрата натрия, 30% лимонной кислоты и 1,2% бромиды калия в воде (рН = 3,0); 7% хлороводородной кислоты, 3% хлорида железа(III) в этиленгликоле. После завершения

электролиза остаток отделяют от раствора фильтрованием, магнитной сепарацией или просеиванием и исследуют с помощью оптического и электронного микроскопа или анализируют различными методами. Анодное растворение применяют для удаления поверхностных пленок (≈ 1 мкм) с проб стали при их исследовании и при анализе включений с помощью микроскопов и микроанализаторов [466].

9. СОРБЦИЯ, ИОННЫЙ ОБМЕН И ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Рассматриваемые в этой главе методы концентрирования основаны на распределении веществ между жидкой фазой и твердым сорбентом, в частности синтетическими ионитами. Распределение веществ происходит в результате физической адсорбции, ионного обмена, комплексообразования и других химических реакций, протекающих на поверхности или во всем объеме сорбента. Жидкие экстрагенты, закрепленные на инертных твердых носителях, также отнесены к этой группе методов концентрирования, так как техника концентрирования подобна технике с использованием твердых сорбентов, однако химизм процесса аналогичен экстракционным методам. Степень сорбционного извлечения в равновесных условиях описывается коэффициентом распределения (D) или объемным коэффициентом распределения (D_V):

$$D = \frac{\text{Количество } M^+ \text{ (или } A^-) / \text{г сухого сорбента}}{\text{Количество } M^+ \text{ (или } A^-) / \text{мл раствора}}$$

$$D_V = \frac{\text{Количество } M^+ \text{ (или } A^-) / \text{мл слоя сорбента}}{\text{Количество } M^+ \text{ (или } A^-) / \text{мл раствора}}$$

Коэффициент распределения связан с объемным коэффициентом распределения соотношением:

$$D = D_V / \rho$$

где ρ — плотность слоя сорбента.

9.1. ТЕХНИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

9.1.1. Концентрирование в статических условиях

В этом случае сорбцию микроэлементов выполняют обычным погружением сорбента в раствор пробы. Для ускорения достижения сорбционного равновесия раствор перемешивают механически или с помощью ультразвука. Затем сорбент отделяют от раствора декантацией или фильтрованием, если необходимо, то промывают раствором, который удаляет посторонние элементы и в то же время не десорбирует микроэлементы. Концентрирование в статических условиях целесообразно использовать в тех случаях, когда коэффициенты распределения микроэлементов очень велики или затруднено применение колоночных методов. Десорбцию микроэлементов проводят аналогично сорбции, используя

для этого соответствующие растворители. Сорбент, содержащий микроэлементы, можно непосредственно анализировать рентгенофлуоресцентным или нейтронно-активационным методами. Перед определением микроэлементов также проводят озоление и растворение сорбентов.

9.1.2. Фильтрация через пористый диск сорбента

Для селективного концентрирования микроэлементов раствор пробы фильтруют через пористый диск сорбента, представляющий собой лист ионообменной бумаги или тонкий слой мелкозернистого сорбента. Устройство для концентрирования по принципу сорбционного фильтра показано на рис. 25. Для достижения максимального извлечения микроэлементов необходимо обеспечить невысокую скорость фильтрации или повторять операцию несколько раз до достижения сорбционного равновесия. Метод прост по исполнению, однако для его реализации требуются достаточно высокие коэффициенты распределения и скорость сорбции. Промывание сорбента и десорбцию микроэлементов проводят фильтрованием соответствующих растворов. Диск сорбента можно непосредственно использовать для определения микроэлементов или растворить.

9.1.3. Колоночная хроматография

Наиболее часто применяют методы концентрирования с использованием колонок. Раствор пробы пропускают через колонку, заполненную сорбентом (рис. 26), который удерживает матричные элементы, микроэлементы или одновременно те и другие. В первом случае раствор, про-

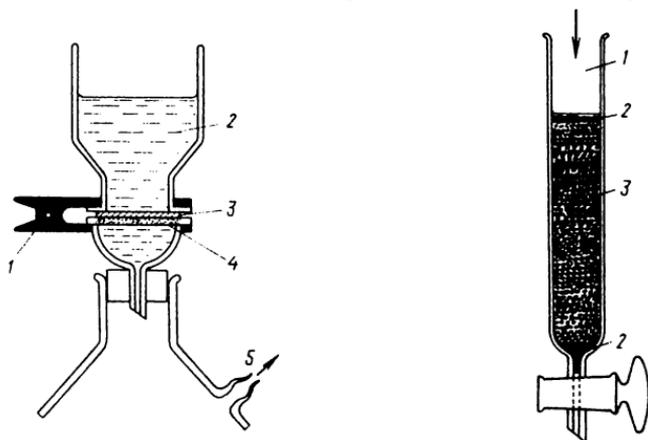


Рис. 25. Устройство для фильтрации:

1 - зажим; 2 - раствор; 3 - диск сорбента; 4 - стеклянный пористый диск; 5 - к вакуум-насосу

Рис. 26. Хроматографическая колонка:

1 - раствор; 2 - стеклянное волокно; 3 - сорбент

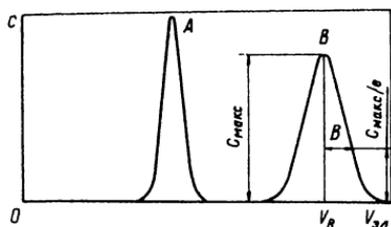
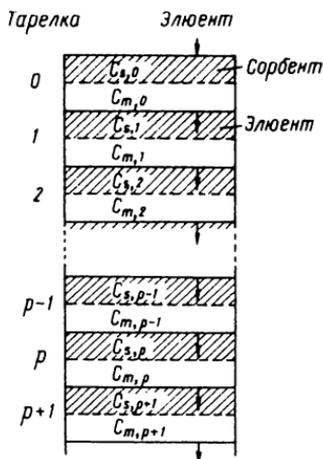


Рис. 27. Кривые элюирования

Рис. 28. Теоретические тарелки в колонке



шедший через колонку, объединяют с промывной жидкостью и используют для определения микроэлементов. В других случаях, после промывания колонки, микроэлементы элюируют соответствующими растворами (рис. 27).

Теория тарелок [467] объясняет кривые элюирования и может быть использована при разработке хроматографических методов разделения элементов. Согласно этой теории, колонка состоит из большого числа теоретических тарелок (рис. 28), каждая из которых содержит V_s (мл) сорбента (неподвижная фаза) и V_m (мл) элюента (подвижная фаза), которые одинаковы и остаются постоянными во всех тарелках в процессе элюирования. В каждой тарелке одновременно устанавливается равновесие между двумя фазами:

$$c_{s,p} = D_V c_{m,p} \quad (36)$$

где $c_{s,p}$ и $c_{m,p}$ — соответственно концентрации элемента в неподвижной и подвижной фазах тарелки p ; D_V — объемный коэффициент распределения, который не зависит от концентрации элемента.

Когда dV (мл) элюента проходит через колонку, удерживаемая тарелкой p масса элемента будет составлять:

$$(c_{m,p-1} - c_{m,p})dV = V_m dc_{m,p} + V_s dc_{s,p} \quad (37)$$

Используя уравнение (36) исключаем $c_{s,p}$:

$$dc_{m,p}/dV = (c_{m,p-1} - c_{m,p})/(V_m + D_V V_s) \quad (38)$$

Если элемент первоначально присутствует только в тарелке 0, решением уравнения (38) будет:

$$c_{m,p}/c_0 = v^p e^{-v/p!} \quad (39)$$

где

$$v = V/(V_m + D_V V_s); c_{m,0} = c_0 \text{ при } v = 0 \quad (40)$$

Уравнение (39) представляет собой аналитическое выражение распре-

деления Пуассона, которое приближается к нормальному распределению Гаусса при достаточно больших значениях p и $|v - p| \ll p$:

$$c_{m,p}/c_0 = (1/\sqrt{2\pi p})e^{-(v-p)^2/2p} \quad (41)$$

Кривая элюирования ($p = \text{const}$), а также распределение элемента в колонке ($v = \text{const}$) описываются уравнением (41). В условиях равновесия:

$$V_3 = V_k + D_V V_c \quad (42)$$

$$B = V_3 \sqrt{2/N} \quad (43)$$

$$c = (Q/V_3) \sqrt{N/(2\pi)} \quad (44)$$

где V_3 — объем элюата; B — полуширина полосы; $c_{\text{макс}}$ — максимальная концентрация элемента в элюате (см. рис. 27); V_k — свободный объем колонки, мл; V_c — общий объем сорбента в колонке, мл; N — число теоретических тарелок в колонке; Q — общее количество элемента.

Согласно уравнению (43) для минимального перекрытия кривых элюирования требуется большое число теоретических тарелок. Как правило, при данной длине колонки уменьшение размеров частиц сорбента, скорости элюирования, вязкости раствора и повышение его температуры увеличивают число теоретических тарелок.

В случае сорбирования больших количеств элемента, а также нелинейной изотермы адсорбции получается широкая несимметричная кривая с размытым краем, а также наблюдается несоответствие уравнению (36).

Кривые элюирования могут быть зарегистрированы с помощью рефрактометра или электрохимического детектора, установленного на выходе из колонки. Концентрацию микроэлементов определяют по площади пиков. Однако вследствие недостаточной чувствительности детекторов, а также высоких значений фона этот метод часто оказывается неприемлемым*. Поэтому обычно собирают фракцию элюата вручную или с помощью коллектора фракций, если необходимо, то концентрируют упариванием и определяют микроэлементы. Автоматизация операций, выполняемых на колонках, существенно облегчает работу [468].

Для уменьшения объема раствора, используемого для десорбции, иногда применяют противоточное элюирование. Возможно определение микроэлементов и без их десорбции. При этом анализируют непосредственно высушенный сорбент или его предварительно разлагают.

При анализе микропроб концентрирование микроэлементов иногда проводят не на колонке, а на плоской поверхности, например на бумаге или в тонком слое сорбента.

* Это далеко не так. Существует и интенсивно развивается метод «жидкостная хроматография высокого давления» и ее разновидность «ионная хроматография». Прим. ред.

9.2. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНИТОВ*

Из сорбентов, используемых для концентрирования микроэлементов, наиболее широкое применение получили синтетические иониты. Вопросам аналитического применения синтетических ионитов посвящены монографии [150, 469–471].

9.2.1. Синтетические иониты

Синтетические иониты представляют собой нерастворимые синтетические полимеры, содержащие функциональные группы, способные ионизироваться. В табл. 30 приведены три вида синтетических ионитов, которые наиболее часто используют в неорганическом анализе при определении микроэлементов. Основу синтетических ионитов составляют сшитые сополимеры стирола и дивинилбензола. С увеличением степени сшивания, т.е. процентного содержания дивинилбензола, набухание, усадка, скорость установления равновесия и проницаемость по отношению к большим молекулам уменьшаются. Наиболее часто используют мелкопористые иониты с высокой степенью сшивания (например, содержащие 8% дивинилбензола) в форме сферических гранул размером 297–37 мкм.

Выпускаемые промышленностью иониты (за исключением специально очищенных) перед использованием необходимо тщательно промывать кислотами, щелочами, комплексообразующими реагентами, водой или органическими растворителями для удаления неорганических и органических примесей, занесенных при производстве ионитов. Следует иметь в виду, что при взаимодействии с растворами иониты иногда разрушаются и в этом случае могут стать источником загрязнений. Например, продукты разложения сильноосновных анионитов мешают полярографическому определению микроэлементов.

Кроме обычных сферических гранул синтетические иониты выпускают в виде макросетчатых и макропористых гранул, мембран, импрегнированной бумаги, мембранных фильтров, пенопластов (например, пенополиуретана с открытыми ячейками [472, 473]) и тонких пленок, нанесенных на твердые инертные сферические гранулы, которые используют в высокоэффективной жидкостной хроматографии [474].

Синтетические иониты, отличающиеся от описанных выше матрицей и функциональными группами, имеют ограниченное применение в аналитической химии. Промышленностью** выпускаются сильнокислотные катиониты (поперечно сшитый полистирол с — $\text{PO}(\text{OH})_2$ -группами), слабокислотные катиониты (полакриловая кислота с — COOH -группа-

* В этот раздел автор включил и хелатообразующие сорбенты, см.—Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 174 с.—Прим. ред.

** Об ионитах, выпускаемых в СССР, см. Сенявин М.И. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 272 с.—Прим. ред.

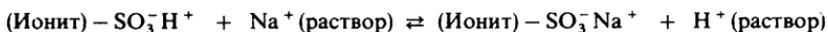
Таблица 30. Синтетические иониты, наиболее часто используемые в неорганическом анализе

Ионит	Сильнокислотные катиониты	Сильноосновные аниониты	Хелатные сорбенты
Функциональная группа	Сульфокислота $-\text{SO}_3^-$	$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ или $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	Иминодиацетат $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$
Область pH, в которой проявляются ионообменные свойства	0-14	0-14	6-14
Приблизительная обменная емкость			
моль/кг сухой смолы	5	3	
моль/л слоя смолы	2	1	0,5
Термическая устойчивость	До 150°C	До 50°C (ОН ⁻ -форма) и 150°C (Cl ⁻ - и др. формы)	До 75°C
Приблизительный ряд селективности	$\text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+; \text{Ac}^{3+} >$ $> \text{La}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Al}^{3+};$ $\text{Ra}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} >$ $> \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \approx$ $\approx \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} \approx \text{UO}_2^{2+} \approx$ $\approx \text{Be}^{2+};$ $\text{P}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ \approx$ $\approx \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$	$\text{I}^- > \text{HSO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- >$ $> \text{CN}^- > \text{HSO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- >$ $> \text{OH}^- > \text{F}^-$	$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} >$ $> \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} >$ $> \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ >$ $> \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} >$ $> \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ba}^{2+} >$ $> \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$
Неорганические примеси (мкг/г в очищенной смоле)	$\text{Fe} < 1, \text{Cu} < 0,8, \text{Ni} < 0,05,$ $\text{Pb} < 0,2, \text{Al} < 15,$ зольный остаток < 500	$\text{Fe} < 0,5, \text{Cu} < 0,2, \text{Ni} < 0,05, \text{Pb} <$ $< 0,005, \text{Al} < 5,$ зольный остаток < 600	
Традиционные названия	Дауэкс 50 и 50 W; AG 50 и 50 W Амберлит IR-120, CG-120 Цеокарб 225; Дианон SK	Дауэкс 1, Дауэкс 2; AG 1, AG 2 Амберлит IRA-400, CG-400, IRA-410 Дианон SA	Дауэкс А-1; Челекс 100

ми), слабоосновные аниониты (поперечно сшитый полистирол с $-\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}-$ и $-\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3\text{OH}-$ группами), а также иониты, имеющие как кислотные, так и основные группы (линейная полиакриловая кислота с $-\text{COOH}-$ группами, заключенная в поперечно сшитый полистирол с $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}-$ группами). В неорганическом анализе применяют хелатообразующие смолы [475], содержащие в качестве функциональных групп арсиновую кислоту [476, 477], 8-гидроксихинолин [478], дитиокарбаминат [479–481], нитрозоафтол [482, 483], амидоксим [484] и др. [485–487].

9.2.2. Реакции ионного обмена и равновесия

Для сохранения электронейтральности в синтетических ионитах также присутствуют подвижные ионы противоположного знака, которые почти обратимо могут замещаться другими ионами того же знака, когда ионит вступает в контакт с раствором. Например, если сильнокислотный катионит с подвижными ионами водорода (катионит в H^+ -форме) погружают в водный раствор хлорида натрия, то происходит следующая обратимая реакция:



Согласно закону действия масс:

$$K_{\text{H}}^{\text{Na}} = \frac{[\text{Na}^+] (\text{ионит}) [\text{H}^+] (\text{раствор})}{[\text{H}^+] (\text{ионит}) [\text{Na}^+] (\text{раствор})} \quad (45)$$

Коэффициент селективности K^{Na} характеризует сродство ионов к иониту, хотя и не является константой вследствие больших различий коэффициентов активности ионов в смоле. Если концентрация ионов натрия в растворе невысокая и ионообменная емкость ионита достаточно большая, то коэффициент распределения (см. выше) не зависит от концентрации ионов натрия. Эти же соображения применимы к анионному обмену или ионному обмену многозарядных или комплексных ионов.

Ионообменное поведение элементов существенно зависит от химического состояния элемента в растворе, состава раствора и природы ионообменника. Использование неорганических и органических комплексобразующих реагентов, высококонцентрированных растворов и смешанных водноорганических растворителей часто заметно улучшает избирательность ионообменных разделений. Иногда помимо реакций ионного обмена и образования внутрикислотных солей на сорбентах протекают другие химические реакции, например окислительно-восстановительные, осаждения, которые играют большую роль в сорбционных процессах.

Использование комплексов металлов, особенно отрицательно заряженных комплексных ионов, значительно расширяет возможности ионообменного разделения. Например, в растворах хлороводородной кислоты [488] почти все металлы, за исключением щелочных, щелочноземельных, редкоземельных, актиния, алюминия, никеля, тория и иттрия, образуют отрицательно заряженные хлоридные комплексы, которые

сорбируются сильноосновными анионитами. Между коэффициентом распределения и концентрацией хлороводородной кислоты (0–12 М) для различных металлов нет простого соотношения. Замена хлороводородной кислоты хлоридами алюминия, кальция, лития, магния и т. д. увеличивает коэффициенты распределения сорбируемых ионов, особенно при высокой концентрации хлоридов. В концентрированных растворах часто наблюдается аномальная сорбция. Например, многие металлы, включая редкоземельные с Вi, Са, Fe, Ga, Hf, Mo, Sc, Sr, Th, Ti, U, W, Y и Zn, сверх ожидания сорбируются в значительной степени на сильнокислотных катионитах из концентрированных растворов хлороводородной или хлорной кислот [489].

Из смесей диоксан – хлороводородная кислота или диоксан – азотная кислота щелочные и щелочноземельные элементы селективно сорбируются на анионитах при высоком содержании диоксана.

Хорошо изучены коэффициенты распределения различных элементов на сильнокислотных катионитах в растворах хлороводородной [489, 491], бромоводородной [492], хлорной [489], азотной [493], серной [493] кислот, а также смесей органических растворителей с хлороводородной [494], бромоводородной [495], азотной [496] кислотами. Также изучены коэффициенты распределения различных элементов на сильноосновных анионитах в растворах хлороводородной [488], фтороводородной [497], азотной [498], серной [499] кислот, смесях хлороводородной и фтороводородной [500], азотной и фтороводородной [501] кислот, уксусной кислоте [502] и смеси органических растворителей с бромоводородной кислотой [503]. Некоторые данные приведены в приложении 3.

Различные ионы металлов селективно сорбируются сильноосновными анионитами из растворов, содержащих комплексообразующие реагенты, например 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислоту, или анионитами, предварительно обработанными комплексообразующими реагентами. Такой прием оказывается более простым, чем получение смол с привитыми хелатными группами [504–514].

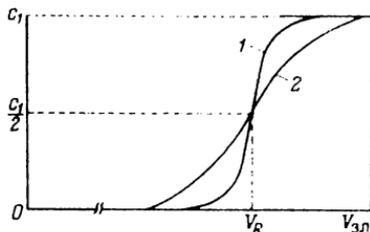
9.2.3. Сорбция микроэлементов

Сорбцию микроэлементов наиболее часто проводят на колонках. Если коэффициент распределения достаточно высокий, то микроэлементы количественно сорбируются из раствора пробы большого объема на небольшой колонке, заполненной ионитом (рис. 29). Сорбированные микроэлементы затем вымывают из колонки небольшим количеством подходящего элюента и фракцию, в которой концентрируются микроэлементы, используют для анализа. Иногда применяют кондуктометрические детекторы. В этом случае между разделительной колонкой и детектором помещают вторую колонку с ионитом, предназначенную для удаления фоновых элементов [515]*. Например, при элюировании гало-

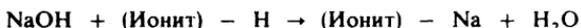
* Речь идет о методе ионной хроматографии (см. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., Мир, 1984, 224 с. Золотов Ю. А., Шпигун О. А. – Зав. лаб. 1982, т. 48, № 9, с. 4–14). – Прим. ред.

Рис. 29. Кривые проскока (c_1 — концентрация элемента в элюате):

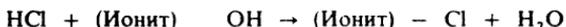
1 — колонка с большим числом теоретических тарелок;
2 — колонка с малым числом теоретических тарелок



генидов и других анионов, сорбированных на колонке с анионитом в OH^- -форме, фон, возникающий при использовании элюентов (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3) устраняется с помощью колонки с катионитом в H^+ -форме:



Кислоты и другие вещества, создающие фон при вымывании из колонки смеси щелочноземельных элементов, сорбированных на катионите, нейтрализуют пропуская элюат через анионит в OH^- -форме:



Сорбцию микроэлементов на ионитах также проводят в статических условиях, фильтрованием раствора пробы через ионообменную бумагу или мембранный фильтр.

Если обычными элюентами трудно количественно десорбировать микроэлементы, например золото и платину, то десорбцию не проводят, а перед выполнением анализа ионит сжигают. Иониты с сорбированными на них микроэлементами перед проведением нейтронно-активационного анализа облучают в ядерном реакторе. Возможно прямое определение микроэлементов, сорбированных на сферических гранулах, мембранных фильтрах, ионообменной бумаге, рентгенофлуоресцентным методом и рентгеноспектральным эмиссионным методом с протонным возбуждением [516]. Разработано прямое спектрофотометрическое определение микроэлементов, сорбированных на гранулах ионита [517–520].

Условия концентрирования микроэлементов на ионитах при анализе воды приведены в табл. 31.

Методы ионного обмена также используют для концентрирования 10^{-6} – 10^{-3} г/л микроэлементов в растворах проб неорганических веществ. Так, $1 \cdot 10^{-3}$ г/л олова в перексиде водорода сорбировали на катионите в H^+ -форме, вымывали 5 М раствором хлороводородной кислоты и определяли полярографически [555]. При концентрации платины до 10^{-5} г/л в растворе после электролитического получения хлоратов ее сорбировали на анионите в Cl^- -форме из хлороводородной кислоты [556]. Ионит затем озоляли и платину определяли спектрофотометрически. При концентрации урана до 10^{-4} г/л в жидкости Баррена для выщелачивания урана (сульфатный щелок) его сорбировали

Таблица 31. Сорбция микроэлементов синтетическими ионитами при анализе вод

Ионит	Условия сорбции	Сорбируемые элементы	Матрица и реагенты, используемые для сорбции	Реагенты, используемые для десорбции	Метод определения	Литература
H ⁺ -форма	Б	Cu	Вода	5 M HCl	Ф.	[521]
	Б	Ag	Вода	Кипящий 1 M раствор Na ₂ SO ₃	Ф.	[522]
	В А	Co Cr ^{VI}	Вода Речная и морская вода + 1,5-дифенилкарбогидразид	Горячая HCl —	ААС Ф. (на ионите)	[523] [518]
NH ₄ ⁺ -форма	Б	Cs, Rb	Морская вода	—	НАА	[524]
Cu ^{II} -форма	Б	Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Вода	Водный аммиак	ААС	[525]
Сорбент, содержащий ПАН	А	Ni	Речная и морская вода	—	Ф. (на ионите)	[517]
Cl-форма	Б	Si	Вода + HF	H ₃ BO ₃	Ф.	[526]
	Б	NO ₃ ⁻	Вода	1% NaCl	Ф.	[527]
	Б	Au, Bi, Cd	Морская вода (0,1 M HCl)	0,25 M HNO ₃ , вода (озоление)	АЭС, Ф.	[528]
	Б	Ag	Морская вода + NH ₄ SCN	Горячий 0,4 M раствор тиокарбамида	ААС	[530]
	В	Hg	Вода + HCl	—	НАА	[532]
	А	Hg	Вода + HNO ₃ + NH ₄ SCN	Восстановление	ААС	[533]
	Б	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Вода + 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислота	2 M HNO ₃	ААС	[513]
Br ⁻ -форма	Б	Cd, Cu, Pb	Вода + HBr + аскорбиновая кислота	1 M HNO ₃	ААС	[534]
SCN ⁻ -форма	Б	Co	Морская вода + NH ₄ SCN	2 M HClO ₄	Ф.	[535]
Молибдат-форма	Б	Ti	Морская вода + NH ₄ SCN	2 M HCl - 1,5% H ₂ O ₂	Ф.	[536]
	А	PO ₄ ³⁻ , кремниевая кислота	Вода	—	Ф. (на ионите)	[537]

Ацетатная форма	Б	F	Вода	0,1 M CH ₃ COOH - 0,005 M Be HCl	Ф.	[538]
Цитратная форма	Б	Th, U	Вода + цитрат натрия + + аскорбиновая кислота		Ф.	[539]
Сорбент, содержащий цинкон	Б	Cu, Hg	Речная вода	—	Фл. НАА	[507]
Сорбент, содержащий батocupрондисульфокислоту	Б	Hg	Речная вода	—	НАА	[507]
Na ⁻ -форма и Cl ⁻ -форма	А	Cu	Вода + 8-гидроксихинолинол- 5-сульфокислота	ЭДТА	ААС	[540]
Челекс 100 в NH ₄ ⁺ -форме	Б или А	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U, Zn	Морская и сточные воды	2,5 M HNO ₃	ААС, АЭС, искровая масс- спектро- метрия, НАА НАА	[541-549]
	Б	Cu, Mn, Zn, PЗЭ	Морская и речная вода	—	НАА	[550, 551]
Челекс 100 в Ca ²⁺ -форме	Б	Cd, Cu, Pb, Zn	Речная вода	2 M HNO ₃	Анодная ИВА, ААС	[552]
Мембрана из смолы Челекс 100	В	Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn	Вода	—	РФА	[553]
Сорбент, содержащий дитиокарбаминатную группу	Б	Hg	Речная и морская вода	Горячая концентриро- ванная HNO ₃	ААС	[554]
Полиакриламидоксим	А	Cd, Cu, Fe, Pb, Zn	Морская и прудная вода	6 M HCl	ААС	[484]

А - сорбция в статических условиях; Б - колоночная хроматография; В - сорбционный фильтр.

Таблица 32. Сорбция микроэлементов на синтетических поглотках при анализе металлов и неорганических веществ высокой чистоты

Матрица	Сорбируемые микроэлементы	Условия сорбции	Реагенты, используемые для десорбции	Метод определения	Литература
Li	Ca	Катиониты 1-2 M LiCl	1 M HCl	Ф.	[560]
Zr	PЗЭ	HF	6 M HCl	АЭС	[561]
Mo, W	Co, Cu, Fe, Ni, Zn	HF - H ₂ O ₂	2 M HCl	Ф., анодная ИВА	[562]
Mo	Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	H ₃ PO ₄ - HNO ₃ - H ₂ O ₂	6 M HCl	РФА, ААС	[563]
Ta, Nb	Cu, Mn	HF - HNO ₃	»	Ф., АЭС	[564, 565]
Fe, Zr	Al	Тетрагидрофуран - HCl	»	Ф.	[566]
P	Cd	3 M H ₃ PO ₄	4 M HCl	П.	[567]
Al, Mg	Cd, Co, Cu, Fe, Zn	Аниониты HCl	HCl, HNO ₃	Ф.	[442, 568]
Al, Na, S	Cl	Раствор NaOH	0,5 M NH ₄ NO ₃	П., Ф.	[578, 579]
Ni	Co	9 M HCl	0,1 M HCl или 1 M HNO ₃	Ф.	[569]
Th	Cd	HCl	»	П.	[217]
Cd, Cu, Zn	Au	HCl - HNO ₃	—	НАА, РФА	[570-573]
Cu	Ag	HCl - HNO ₃	Озоление 1,5 M HNO ₃	Ф.	[574]
Cr	Co, Cu, Fe, Sn, Zn	HCl	HCl, HNO ₃	Ф., П.	[575, 576]
Pb	Sb	9 M HCl	0,5-1 M NaOH	Ф.	[577]
Na	Cu Mn	Хелатнообразующие сорбенты Раствор NaCl	1 M H ₂ SO ₄ , 2 M HCl	Ф.	[580]

ли на анионите в SO₄²⁻-форме и определяли на ионите рентгенофлуоресцентным методом [557].

Метод также используют при анализе растворов органических и биологических материалов. Медь из минеральных масел сорбировали на катионите в H⁺-форме из смеси (1:1) пробы и изопропилового спирта (для лучшей смесиваемости иногда добавляли небольшое количество бензола), вымывали 10%-ным раствором серной кислоты, промывали водой и определяли спектрофотометрически до 0,1 мкг/г [558]. Более 0,1 мкг/г меди в молоке сорбировали на катионите в H⁺-форме с последующим вымыванием 6%-ным раствором хлороводородной кислоты и полярографическим определением [559]. При анализе мочи десять микроэлементов сорбировали на сорбенте, содержащем дитиокарбаминатную функциональную группу, затем смолу нагревали в смеси

(1:1) азотной и серной кислот и полученный раствор анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой [480].

Метод часто применяют для концентрирования 10^{-9} – 10^{-6} г/г микроэлементов при анализе металлов и неорганических соединений. Пробу сначала переводят в раствор, а затем из него сорбируют микроэлементы (табл. 32).

9.2.4. Сорбция матрицы

Для предотвращения проскока матричных элементов через колонку используют относительно большое количество ионита. Операция отделения очень проста, однако при промывании колонки концентрация микроэлементов в конечном растворе уменьшается, поэтому полученный раствор перед анализом обычно упаривают. Условия отделения матричных элементов этим методом при анализе металлов высокой чистоты приведены в табл. 33.

9.2.5. Сорбция матрицы и микроэлементов ионитами с их последующим разделением элюированием

Это наиболее неблагоприятный случай, в котором необходимы сравнительно большая колонка и тщательное проведение эксперимента, обеспечивающие количественную сорбцию микроэлементов и их хроматографическое отделение от матричных элементов. Разделение можно успешно провести при правильном выборе элюента. Условия концентрирования микроэлементов при анализе металлов приведены в табл. 34.

9.3. РАЗДЕЛЕНИЕ НА ИОНООБМЕННОЙ БУМАГЕ

Целлюлоза служит носителем неподвижной фазы в бумажной и жидкостной распределительной хроматографии. Ее применяют также в качестве подложки для различных органических и неорганических твердых сорбентов. Ионообменную бумагу получают введением в целлюлозу в виде пудры или флокул веществ с различными функциональными

Таблица 33. Сорбция матричных элементов синтетическими ионитами при анализе металлов высокой чистоты

Матрица	Сорбируемые микроэлементы	Условия сорбции	Метод определения	Литература
Pu, U Na	B, Si B	Катиониты	АЭС Ф.	[581, 582] [583]
		HNO_3 Раствор NaOH		
U Pu, Th, U	PЗЭ, Mn, Ni, Pb ≈ 20 элементов	Аниониты	АЭС, П. АЭС	[584, 585] [586]
		8–9 M HCl 8 M HNO_3		
Ta	≈ 20 элементов	HNO_3 –HF	АЭС, П.	[501, 587]
Bi	Cu	3 M HNO_3	Ф.	[588]
Ga	Cu, Ni	4 M HCl	Капельная реакция	[589]

Таблица 34. Сорбция матричных и микроэлементов синтетическими поштгами с последующим их разделением элюированием

Матрица	Микроэлементы	Условия сорбции	Реагенты, используемые для десорбции	Метод определения	Литература
Cu, Zn	Cd	Катиониты Разбавленная HNO ₃ То же	0,5 M HCl(Cd)	Ф.	[590]
Cd	Zn		0,5 M HCl(Cd), затем 2 M HCl (Zn)	Ф.	[590]
Th	PЗЭ	—	0,5 M H ₂ SO ₄ + + 0,12 M (NH ₄) ₂ SO ₄ (Th), затем 6,5 M HNO ₃ (PЗЭ) 12,2 M HCl*	АЭС	[591]
Ba, K, Na, Sr	Многие микроэлементы	—	12,2 M HCl*	—	[592]
Al, Cr, La, Mn, Ni, Pb, Se, Y, щелочные и щелочноземельные элементы	То же	—	Диоксан - HCl*, диоксан - этанол - HCl*	—	[593]
Pu, U	Многие микроэлементы	Аниониты 12 M HCl	HCl, HNO ₃ , H ₂ O	ЭСА	[594]
U	Cd	3 M HCl	1 M HCl (U), затем 0,5 M HNO ₃ (Cd)	П.	[595]
Bi	Pb	5 M HNO ₃	8 M HCl	Анодная ИВА	[596]

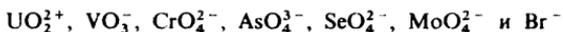
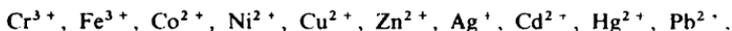
* Матрица задерживается на ионите.

(катионными, анионными, хелатными) группами. Ионообменные бумаги выпускает промышленность; их также легко получить в аналитических лабораториях.

Ниже приведены некоторые примеры использования ионообменной бумаги при определении микроэлементов. При полярографическом определении менее 10^{-6} г/г Cd, Cu, Pb и Zn в уране матрицу отделяют сорбцией из растворов 1 M хлороводородной кислоты на фосфате целлюлозы [597]. Для определения $\approx 10^{-6}$ г/л молибдена в морской воде пробу подкисляют до pH = 2,5 и пропускают через колонку, заполненную *л*-аминобензилцеллюлозой. Затем молибден вымывают 1 M раствором карбоната аммония и определяют атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией [598]*. Фильтрование проб

* Эта работа не имеет отношения к данному разделу.-Прим. ред.

воды через тонкий слой целлюлозы, содержащей в качестве функциональной группы хромотроповую кислоту, используют при рентгенофлуоресцентном определении 10^{-6} - 10^{-3} г/л Cu, Fe, Hg, Sr и Zn [599]. Сорбцию $\approx 10^{-6}$ г/л Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ta, U и Zn из проб воды проводят на колонке, заполненной целлюлозой с функциональной группой 1-(2-гидроксифенилазо)-2-нафтол (гифан). Затем микроэлементы элюируют 1 M раствором хлороводородной кислоты и перед их рентгенофлуоресцентным определением вторично сорбируют на гифан-целлюлозе при pH = 7,5 погружением сорбента в раствор [600, 601]. Для рентгенофлуоресцентного определения



перечисленные ионы концентрируют из водных растворов при pH \approx 6 (катионы) и при pH = 3-6 (анионы) на фильтре площадью 10 см² из 2,2-диаминодиэтиламиноцеллюлозы. Затем фильтр непосредственно используют для анализа [602, 603]. Микроколичества Cu, Fe, Ni, Pb и Zn из неорганических солей выделяют на колонке, заполненной целлюлозой, содержащей в качестве функциональной группы 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) [604]*.

9.4. РАЗДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Пенополиуретаны с открытыми ячейками (типа полиэфиров) используют в качестве сорбентов** для элементов, которые экстрагируются из водной фазы диэтиловым эфиром, например Au^{III}, Fe^{III} и Th^{III} из растворов хлороводородной кислоты, Cd^{II}, Co^{II}, Fe^{III} и Zn^{II} из растворов, содержащих тиоцианаты [605]. Пенополиуретаны с иммобилизованными органическими экстрагентами, например трибутилфосфатом, применяют в экстракционной хроматографии. Пенополиуретаны с иммобилизованными хелатами получают растворением органических реагентов (дитизона, 1-нитрозо-2-нафтола, диэтилдитиокарбамината, 1-(2-пиридилазо)-нафтола и др.) в пластификаторах (α -ди-*n*-нонилфталате, ди-*n*-октилфталате, дибутиладипате и др.) с последующей иммобилизацией полученного раствора в пенополиуретан. При спектрофотометрическом определении кобальта в воде его сорбируют на колонке, заполненной пенополиуретаном, содержащим в качестве реагента 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, и затем элюируют ацетоном [606].

Получены пенополиуретаны с иммобилизованными ионообменными группами и неорганическими сорбентами. Они отличаются от описанных выше тем, что функциональные группы введены непосредственно в пенополиуретан. Пены с сульфгидрильными группами используются для концентрирования из водных растворов 10^{-6} - 10^{-3} г/л хлорида ртути(II) и хлорида метилртути(II) [607].

По использованию полиуретановых пен опубликованы обзоры [472, 473].

* Эта работа не имеет отношения к данному разделу. Прим. ред.

** Здесь происходит не сорбция или экстракция. Прим. ред.

9.5. РАЗДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ДРУГИХ СОРБЕНТОВ

Декстрановый гель. При спектрофотометрическом определении бора и ванадия в природных водах и горных породах указанные микроэлементы сорбируют на колонке, заполненной декстрановым гелем Сефадекса G-25, и затем элюируют 0,02 и 0,12 М раствором хлороводородной кислоты [608].

Предварительно полученные осадки органических реагентов. К раствору пробы 0,2-0,5 М концентрации по кислоте добавляють небольшое количество предварительно полученного объемного осадка *n*-диметиламинобензилиденродамина и селективно извлекают микроколичества серебра, осаждение которых обычными методами невозможно [609]. При анализе висмута высокой чистоты этим методом отделяют $n \cdot 10^{-6}$ г/г серебра для его последующего спектрофотометрического определения. Степень извлечения превышает 95%, коэффициент концентрирования составляет 10^3-10^4 .

Порошкообразные органические реагенты. Микроколичества серебра, железа и кобальта сорбируют из растворов разбавленной азотной кислоты на порошке дитизона или 1-нитрозо-2-нафтола. Облучение ультразвуком ускоряет сорбцию [610, 611]. Метод использован при определении примесей серебра в свинце особой чистоты. Порошок нафталина с присадком 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола применяют для концентрирования никеля и других тяжелых металлов из растворов с pH = 6,9 [612]. Порошок с сорбированными микроэлементами высушивают, гранулируют и анализируют рентгенофлуоресцентным методом.

Бумага, импрегнированная органическими реагентами. В лабораторных условиях легко изготовить фильтровальную бумагу, импрегнированную нерастворимыми в воде органическими реагентами, например дитизоном или *n*-диметиламинобензилиденродаминол. Такую бумагу применяют для быстрого концентрирования микроэлементов из растворов фильтрованием [613, 614]. Бумагу, импрегнированную дитизоном, использовали при анализе электролитов меднения для концентрирования микроколичеств серебра, которое затем определяли спектрофотометрически, а также для получения тонкого гомогенного слоя пробы для β -активационного определения ^{210}Bi .

Органические реагенты, нанесенные на смолы с макропористой структурой. Поперечно сшитые сополимеры стирола и дивинилбензола, например смола Амберлит ХАД-2, покрытые 8-гидроксихинолином или другими органическими реагентами, используют в качестве сорбента для концентрирования тяжелых металлов [615].

Органические реагенты, нанесенные на силикагель. Нерастворимые в воде органические реагенты, образующие внутриклеточные соединения, например 2-меркаптобензотиазол, *n*-диметиламинобензилиденродамин и 1-нитрозо-2-нафтол, нанесенные на силикагель, используют для концентрирования Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, Au, Ag, Pd и Co при анализе речной и морской воды [616-618]. Сорбенты легко приготовить в лаборатории. При работе с ними можно использовать высокую скорость потока раствора через колонку.

Силикагель или стеклянные бусины, связанные с хелатными группами. В этом методе в качестве сорбента используют силикагель или стеклянные бусинки с контролируемым размером пор, связанные с хелатными (диамино-, дитиокарбаминат- или 8-гидроксихинолиновой) группами. Такие сорбенты применяют для концентрирования микроколичеств тяжелых металлов из водных растворов [619–625]. После концентрирования микроэлементы можно определять рентгенофлуоресцентным методом непосредственно на сорбенте. Для концентрирования Cu^{II} , Pb и Zn пробу воды 5 л с $\text{pH} = 5,6$ (устанавливают с помощью буферного раствора) пропускают через колонку, заполненную стеклянными бусинками с этилендиаминтетраацетатными группами. Затем микроэлементы элюируют 15 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты и определяют атомно-абсорбционным методом [622].

Сорбенты, используемые в экстракционной хроматографии. Для концентрирования кадмия до 3 л пресной воды, подкисленной до 1 М по HCl , пропускают через колонку, заполненную ионитом с макросетчатой структурой (Амберлит ХАД-2), на который нанесен раствор три-*n*-октиламина в циклогексане. Кадмий элюируют раствором 1 М по сульфату аммония и 0,1 М по ЭДТА ($\text{pH} = 5,5$) и определяют атомно-абсорбционным методом [626].

Микроколичества кобальта из водных растворов сорбируют в виде окрашенного комплексного соединения с 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом на колонке, заполненной непористыми силанизированными стеклянными бусинками. Силанизирование проводят с помощью диметилдихлорсилана и октадецилтрихлорсилана. Затем комплекс элюируют смесью (1 : 3) по объему этанола и 1 М раствора хлороводородной кислоты и определяют кобальт спектрофотометрически [627]. Таким же методом сорбируют микроколичества фосфора из речной и морской воды в виде фосфорномолибденовой сини. После элюирования *N,N*-диметилформамидом измеряют оптическую плотность элюата при 700 нм [628].

Тяжелые металлы (Cd , Co , Cu , Fe , Mn , Ni , Pb и Zn) сорбируют из морской воды на колонке, заполненной силикагелем, химически связанным с C_{18} в виде оксихинолината, затем элюируют метанолом и определяют микроэлементы атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой или атомно-абсорбционным методом [629, 630].

При анализе свинца высокой чистоты до 10^{-6} г/г серебра и меди концентрируют методом экстракционной хроматографии, используя в качестве неподвижной фазы раствор дитизона в *o*-дихлорбензоле. закрепленный на диатомите [631].

Атомно-эмиссионное определение нанogramмовых количеств бериллия и редкоземельных элементов в очищенных соединениях урана проводят после отделения матрицы сорбцией на колонке, заполненной силикагелем, иммобилизованным три-*n*-октиламином, из 8 М раствора хлороводородной кислоты [632].

9.6. РАЗДЕЛЕНИЕ НА АКТИВНОМ УГЛЕ

В табл. 35 приведены примеры сорбции микроэлементов на активном угле при анализе различных материалов. Обычно микроэлементы количественно сорбируют в присутствии реагента, образующего внутрикмплексные соединения, на 50 мг активного угля из 200 мл раствора пробы в статических условиях или фильтрованием через тонкий слой сорбента, нанесенного на фильтровальную бумагу. Затем микроэлементы десорбируют азотной кислотой, ртуть отгоняют при нагревании. При правильном выборе реагентов, образующих с концентрируемыми ионами внутрикмплексные соединения, степень извлечения 10^{-9} – 10^{-6} г/г микроэлементов из растворов, полученных при растворении металлов и соединений высокой чистоты, составляет более 95%, коэффициент концентрирования достигает 10^3 – 10^4 . Для удаления из активного угля, выпускаемого промышленностью, примесей Al, Fe, K, Ti и Zn его промывают сначала 48%-ной фтороводородной, а затем 12 M хлороводородной кислотой.

9.7. РАЗДЕЛЕНИЕ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТАХ

Неорганические иониты (гидратированные оксиды металлов, кислые соли поливалентных металлов, например фосфата циркония, соли гетерополикислот, например фосформолибдат аммония, малорастворимые гексацианоферраты, синтетические алюмосиликаты, сульфиды, суль-

Таблица 35. Сорбция микроэлементов активным углем

Матрица	Микроэлементы	Реагенты, образующие хелаты	Метод определения	Литература
Вода	Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mg, Mn, Pb	—	ААС	[633]
Вода	Hg, метилртуть	—	ААС	[634]
NaClO ₄	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb	—	ААС	[635]
Вода	≈ 20 элементов	8-Гидроксихинолин	ААС, РФА, НАА	[636]
Соли щелочных и щелочноземельных элементов	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Диэтилдитиокарбаминат натрия	ААС	[637]
Cr	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Уротропин	ААС	[638]
Mn	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Zn, In, Ni, Tl, Pb	Ксантогенат калия	ААС	[639]
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Дитизон	ААС	[633]
Ag, Tl	Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb	Ксиленоловый оранжевый	ААС	[640]
Al, Cr, Fe, Ga, Mn	Bi, Cd, Cu, In, Pb Tl	О,О-диэтиловый эфир дитиофосфорной кислоты	ААС	[641, 642]

фаты щелочноземельных металлов [643, 644]) находят ограниченное применение для концентрирования микроэлементов, так как по сравнению с синтетическими ионитами они обладают плохо воспроизводимыми сорбционными свойствами, небольшой ионообменной емкостью и высокой растворимостью. В то же время неорганические иониты обладают преимуществами, например они устойчивы при высоких температурах, облучении, действии органических растворителей и окислителей, иногда проявляют высокую селективность по отношению к некоторым ионам.

Рассмотрим применение неорганических ионитов в неорганическом анализе. Микроколичества уранил-ионов селективно сорбируют из растворов с $\text{pH} = 5$, содержащих винную кислоту и ЭДТА, на колонке, заполненной силикагелем. Элюирование проводят 3 М раствором уксусной кислоты [645]. Метод применен для спектрофотометрического определения урана в рудах и подземных водах. При анализе пресных и морских вод микроколичества Co, Cu, Fe, Ni, Pb, U и Zn сорбируют на колонке, заполненной гидратированными оксидами титана, циркония или оксидом алюминия [646].

В неорганическом анализе широко применяют концентрирование в статических условиях. Сорбцию микроколичеств сурьмы(V) из разбавленных растворов азотной кислоты оксидом алюминия ускоряют облучением растворов ультразвуком [647]. Гидратированный оксид железа(III) используют для концентрирования до 10^{-6} г/г хрома и ванадия при анализе алюминия высокой чистоты методом кулонометрического титрования [648]. Микроколичества фосфат- и арсенат-ионов количественно сорбируют на порошке оксида цинка. Затем сорбент растворяют в 6 М хлороводородной кислоте [649]. Метод использован при спектрофотометрическом определении фосфора в воде, а также фосфора и мышьяка в свинце высокой чистоты. При анализе меди 10^{-9} г/г висмута селективно выделяют на гидратированном оксиде свинца, который затем растворяют в растворе оксалата натрия и определяют висмут полярографически [650]. Микроколичества мышьяка и фосфора из водных растворов концентрируют на прокаленном сульфате бария или стронция [651, 652]. При спектрофотометрическом определении $n \cdot 10^{-6}$ г/г Se в меди селен сорбируют на сульфате свинца, который затем растворяют в растворе тартрата аммония и анализируют [397]. При определении до 0,01 мкг/л цезия в воде его сорбируют на фосформолибдате аммония. Затем сорбент растворяют в растворе гидроксида натрия и экстрагируют тетрафенилборатом натрия в смеси метилизобутилкетона и циклогексана. Цезий определяют методом фотометрии пламени [653].

Для концентрирования микроколичеств Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb и Te пробу воды (0,1–6 л, $\text{pH} = 3\text{--}6$) фильтруют через тонкий слой (300–400 нм) свежеприготовленного сульфида металла (ZnS, MnS, CuS, PbS), нанесенного на мембранный фильтр. Микроэлементы определяют рентгенофлуоресцентным методом непосредственно на фильтре или атомно-абсорбционным методом после растворения осадка [654]. Микроколичества Ag, Cu и Hg в природных и сточных водах концентрируют на диске фильтровальной бумаги, импрегнированной сульфидом цинка, и определяют на диске рентгенофлуоресцентным методом [655].

Концентрирование примесей тяжелых металлов можно проводить на проволоке из вольфрама, молибдена, тантала и рения, которую погружают в анализируемый раствор. Концентрирование микроэлементов происходит вследствие ионного обмена, протекающего на окисленной поверхности металла, или по другому механизму [656, 657]. Затем микроэлементы определяют на проволоке атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией.

10. ФЛОТАЦИЯ

Флотация — это процесс, при котором суспендированные и растворенные вещества селективно концентрируются на поверхности раствора при пропускании через него восходящего потока пузырьков газа. Гидрофобные вещества с пузырьками газа всплывают на поверхность раствора. При флотации гидрофильных веществ им придают гидрофобные свойства, например, добавлением к раствору поверхностно-активных веществ. Метод используют в промышленности для концентрирования ценных минералов при переработке руд. Флотацию различных веществ изучают достаточно интенсивно [658–660], однако ее применение как метода концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе началось недавно [661, 662]. Этим проблемам посвящены обзоры [663, 664].

10.1. ТЕХНИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

На рис. 30 показаны ячейки для концентрирования флотацией. Восходящий поток мелких пузырьков воздуха или азота получают пропусканием газа через мелкопористый диск из спеченного стекла. Образующаяся при флотации пена, содержащая концентрируемые вещества, собирается на поверхности раствора. Продукты флотации удаляют шпателем, пипеткой или специальными пробоотборниками. Если пена сильно прилипает у поверхности раствора к стенкам ячейки, то применяют полиэтиленовую вставку. Продукты флотации также отделяют быстрым отсасыванием раствора через диск из спеченного стекла, расположенный у дна ячейки. Обильную пену, снижающую коэффициент кон-

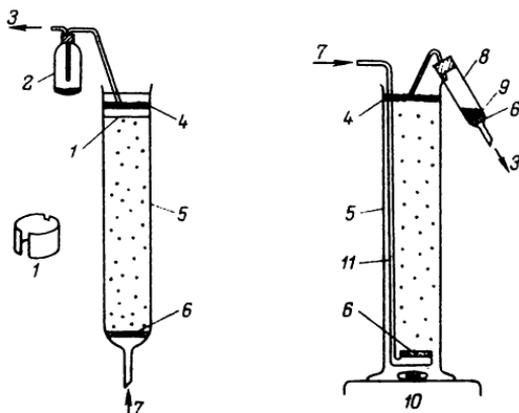


Рис. 30. Ячейки для флотации:

1 — полиэтиленовая вставка; 2 — бутылка для сбора концентрата; 3 — вакуум-насос; 4 — пена; 5 — ячейка для флотации; 6 — диск из спеченного стекла; 7 — подача азота или воздуха; 8 — трубка для сбора концентрата; 9 — кварцевое волокно; 10 — магнитная мешалка; 11 — барботер

центрирования, гасят добавлением небольших количеств органических растворителей, например этанола, бутанола-1, диэтилового эфира, или ее обработкой парами перечисленных растворителей.

10.2. ОСАЖДЕНИЕ НА КОЛЛЕКТОРЕ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ФЛОТАЦИЕЙ

Микроэлементы выделяют из водного раствора осаждением на небольшом количестве неорганического или органического коллектора. Затем осадок флотируют. Если необходимо, то к раствору добавляют ионогенные поверхностно-активные вещества с зарядом ионов противоположным знаку заряда поверхности осадка.

10.2.1. Факторы, влияющие на концентрирование

Осадок коллектора. Коллектор необходимо выбирать с учетом требований, предъявляемых к нему как при осаждении микроэлементов (см. разд. 7.2), так и при флотации. Обычно предпочтение отдают объемным хлопьевидным осадкам, размер частиц которых превышает диаметр пузырьков газа. В этом случае многочисленные мелкие пузырьки газа легко захватываются осадком и обеспечивают его хорошую плавучесть. Перед флотацией осадок коллектора коагулируют при перемешивании раствора пробы. Для концентрирования флотацией используют следующие коллекторы [665, 666]: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, CdS , PbS , тионалид, дитизон, *n*-диметиламинобензилиденродамин, 1-нитрозо-2-нафтол, 2-меркаптобензимидазол, 2-меркаптобензотиазол, α -бензоиноксим. При работе с раствором пробы объемом 100–1000 мл обычно требуется 10–100 мг осадка коллектора.

Барботирование. Пузырьки газа диаметром 0,1–0,5 мм получают с помощью диска из спеченного стекла с размером пор 5–10 мкм. Пузырьки газа указанного диаметра легко захватываются хлопьевидным осадком, а также обеспечивают образование стабильного слоя пены на поверхности раствора в присутствии поверхностно-активных веществ. Добавление к раствору небольшого количества ($\approx 1\%$) органических растворителей (метанол, этанол, ацетон, метилцеллозольв) способствует сохранению в потоке мелких пузырьков (растворители предотвращают срастание пузырьков при их появлении из соседних пор диска).

Скорость потока газа выбирают такой, чтобы раствор перемешивался спокойно и пузырьки газа часто сталкивались с частицами осадка. В растворе объемом 100–300 мл скорость потока газа обычно устанавливают 1–2 мл·см⁻²·мин⁻¹. Время барботирования колеблется от нескольких секунд до нескольких минут.

Кислотность раствора. Оптимальная кислотность раствора определяется главным образом условиями выделения микроэлементов на коллекторе. Осаждение микроэлементов и флотацию осадка обычно проводят при одной и той же кислотности раствора.

Поверхностно-активные вещества. Как правило, при флотации осадков неорганических веществ используют поверхностно-активные вещества, которые переводят гидрофильные поверхности осадков в гидрофобные. Так как заряд поверхности осадков гидроксидов зависит от кислотности раствора и в изoeлектрической точке изменяет свой знак, то в зависимости от условий эксперимента применяют катионные или анионные поверхностно-активные вещества. Часто действие катионных и анионных поверхностно-активных веществ проявляется в очень большом интервале кислотности раствора (рис. 31) [667]. Это вызвано тем, что мелкие пузырьки газа удерживаются в межповерхностном пространстве хлопьевидного осадка вопреки его гидрофильности и наличию небольшого заряда на поверхности.

Другая важная роль поверхностно-активных веществ заключается в образовании стабильного слоя пены, удерживающей флотируемые осадки на поверхности раствора.

При флотации наиболее часто используют олеат и додецилсульфат натрия (анионные поверхностно-активные вещества). Их обычно растворяют в этаноле, который способствует образованию мелких пузырьков газа. При анализе морской воды флотацию гидроксида железа рекомендуют проводить с использованием смеси олеата и додецилсульфата натрия [668]. Эти поверхностно-активные вещества выполняют различные функции: олеат натрия способствует флотации, а додецилсульфат натрия образует на поверхности раствора стабильный слой пены.

Флотация осадков неорганических соединений без применения поверхностно-активных веществ. В некоторых случаях возможно проводить флотацию без добавок поверхностно-активных веществ. Например, объемный хлопьевидный осадок гидроксида железа (III) флотируют из раствора, содержащего небольшое количество ($\approx 1\%$) метилцеллозольва [669] или твердых частиц парафина ($T_{пл} = 56-58^\circ\text{C}$) диаметром менее 1 мм, которые образуются при добавлении нагретого до 65°C этанольного раствора парафина к водному раствору пробы.

Объемные хлопьевидные осадки органических соединений, используемые в качестве коллектора, хорошо флотируются мелкими пузырьками газа и стабильно удерживаются на поверхности раствора не только при добавлении поверхностно-активных веществ, но и без них. Избыточных количеств поверхностно-активных веществ следует избегать, поскольку образующаяся при этом обильная пена не может быть разрушена органическими растворителями без растворения осадка коллектора.

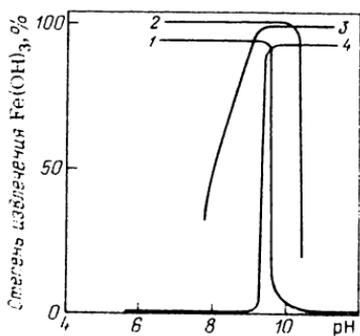


Рис. 31. Флотация осадка гидроксида железа (III) в присутствии олеата натрия (1), в присутствии этанола и олеата натрия (2), в присутствии бензалькон хлорида и этанола (3), в присутствии бензальконхлорида (4).

10.2.2. Применение в неорганическом анализе

Концентрирование флотацией широко используют при анализе воды (табл. 36). Микроэлементы, содержащиеся в пресных или морских водах на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/л, количественно концентрируются из проб объемом 250–3000 мл с коэффициентом концентрирования от нескольких десятков до нескольких сотен. При анализе морской воды удается отделить микроэлементы от щелочных и щелочноземельных элементов. Флотацию с использованием в качестве коллектора осадка гидроксида индия применяют для группового концентрирования тяжелых металлов, которые адсорбированы или окклюдированы суспендированными в воде частицами, связаны в комплексные соединения гуминовыми кислотами, или присутствуют в пресных водах в виде неорганических коллоидных частиц и ионов [689].

Микропримеси, содержащиеся в чистых металлах на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/г, также концентрируют флотацией (табл. 37).

Концентрирование микроэлементов флотацией имеет следующие преимущества.

1. Метод является более быстрым и удобным, чем методы концентрирования осаждением, требующие применения трудоемких и продол-

Таблица 36. Концентрирование микроэлементов из проб воды осаждением на коллекторе с последующей флотацией

Микроэлементы	pH	Коллектор	Метод определения	Литература
As ^V , Bi, Mo ^{VI} , P ^V , Sb ^{III,V} , Se ^{IV} , Sn ^{II,IV}	4	Fe(OH) ₃	ААС, Ф.	[671– 676]
V ^V	5	»	ААС	[677]
Se ^{IV}	3,5–5,3	»	Ф.	[678]
U ^{VI}	5,7	»	Ф.	[679]
Cu ^{II} , Zn	7,6	»	ААС, Ф.	[680]
As ^{III,V}	8–9	»	ААС	[681, 682]
Cd, Co, Cr ^{III} , Cu ^{II} , Fe ^{III} , Mn ^{II} , Ni, Pb, Zn	9,5	Al(OH) ₃	ААС	[683]
Cd, Co, Cr ^{III} , Cu ^{II} , Mn ^{II} , Ni, Pb	9,5	In(OH) ₃	АЭС– ИСП	[685]
U ^{VI}	5,7	Th(OH) ₄	Фл.	[684]
	6,6	TiO ₂ · xH ₂ O*	Ф.	[685]
Hg ^{II}	1	CdS	ААС	[686]
Ag	2	PbS	ААС	[687]
	1	2-Меркапто- бензотиазол	ААС	[688]

* Предварительно полученный осадок.

Таблица 37. Концентрирование микроэлементов при анализе металлов с осаждением с коллектором и последующей флотацией

Матрица	Микроэлементы	pH	Коллектор	Метод определения	Литература
Zn	Sn ^{IV} Fe ^{III} , Pb	6 Раствор аммиака	Fe(OH) ₃ Bi(OH) ₃	Ф. ААС	[670] [690]
Pb, Zn Cu	Ag, Cu ^{II} Ag	1-1,5 1	Дитизон л-Диметиламинобензилденродамин	ААС Ф.	[691] [661]
Zn	Co	3	1-Нитрозо-2-нафтол	ААС	[692]

жительных операций отделения осадка от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием.

2. Флотация объемных хлопьевидных осадков не требует высокой квалификации аналитика, более надежна и менее продолжительна, чем ионная флотация (см. разд. 10.3).

3. Обычно достигается более высокий коэффициент концентрирования, чем при использовании ионной флотации.

10.3. ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ

При ионной флотации концентрируемые вещества растворяются в несмешивающихся с водой органических растворителях, помещенных на поверхности раствора.

10.3.1. Факторы, влияющие на концентрирование

Поверхностно-активные вещества. Применяют поверхностно-активные вещества, имеющие знак заряда противоположный заряду концентрируемых ионов (или ионов комплексных соединений) и селективно взаимодействующие с ними. Количество поверхностно-активных веществ должно быть несколько большим, чем требуется по стехиометрии, однако их большой избыток может снизить степень извлечения микроэлементов.

Кислотность раствора. Оптимальную область pH раствора следует выбирать, исходя из условий взаимодействия концентрируемых ионов с комплексобразующими реагентами и поверхностно-активными веществами.

Барботирование. Восходящий поток пузырьков газа получают с помощью диска из спеченного стекла с размером пор 5–10 или 20–30 мкм. В каждом отдельном случае необходимо тщательно оптимизировать продолжительность барботирования и скорость потока газа, так как обычно бывает трудно установить завершение флотации.

Сопутствующие ионы. Увеличение числа сопутствующих ионов обычно приводит к уменьшению степени извлечения микроэлементов, вероятно, вследствие конкуренции между концентрируемыми и сопутствующими ионами за взаимодействие с поверхностно-активными веществами.

Таблица 38. Концентрирование микроэлементов ионной флотацией при анализе воды

Микроэлементы	Комплексообразующие реагенты и поверхностно-активные вещества	Метод определения	Литература
U ^{VI}	Арсеназо III, тетрадецилдиметилбензиламмонийхлорид	Ф.	[693, 694]
Ce ^{VI}	Цетилэтилдиметиламмонийбромид	Ф.	[695]
Cr ^{VI}	Дифенилкарбазид, додецилсульфат натрия	Ф.	[696]
Cu ^{II} , хлорид метилртути (II)	n-Бутилксантогенат калия, цетилтриметиламмонийбромид	ААС, Ф., газовая хроматография	[697, 699]
Сульфид	N,N-Диметил-n-фенилендиамин, додецилсульфат натрия	Ф.	[700]
Нитрит	n-Аминобензосульфамид, N-1-нафтилэтилендиамин, додецилсульфат натрия	Ф.	[701]
Cu ^{II*} , Fe ^{III*}	3-(2-Пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин, додецилсульфат натрия	Ф.	[702, 703]

* Растворитель находится на поверхности раствора.

10.3.2. Применение в неорганическом анализе

Применение ионной флотации для концентрирования 10^{-6} г/л микроэлементов при анализе пресных и морских вод обобщено в табл. 38.

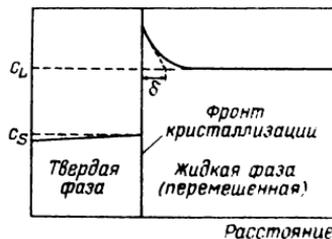
Для достижения коэффициента концентрирования 10^3 ионную флотацию 0,1–1 мкг Ag, Au^{III}, Co, Cu^{II} и Fe^{III} из 200 мл пробы воды, содержащей 0,5–3 г Mg, Na или Zn, проводили дважды. Степень извлечения микроэлементов составила более 90% [662].

11. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЗОННАЯ ПЛАВКА

Методы концентрирования, рассматриваемые в этой главе, основаны на явлении сегрегации, в результате которого концентрация примесей (c_s) в только что выделенной твердой фазе отличается от концентрации (c_l) примесей в жидкой фазе. Типичный концентрационный профиль распределения примесей при кристаллизации показан на рис. 32. Коэффициент распределения k ($\equiv c_s/c_l$) определяет эффективность концентрирования: чем выше значение k , тем эффективнее концентрирование, при $k = 1$ концентрирование не происходит. Коэффициент распределения описывается уравнением:

$$k = \frac{K}{K + (1 - K) \exp(-\beta\delta/D)} \quad (46)$$

Рис. 32. Концентрационный профиль распределения примесей при кристаллизации ($k < 1$)



где K — равновесный коэффициент распределения, определяемый как отношение концентраций микроэлементов в твердой и жидкой фазах при данной температуре в фазовой диаграмме; J — скорость образования твердой фазы; δ — толщина диффузионного слоя; D — константа диффузии микроэлементов в жидкой фазе.

Из уравнения (46) следует, что k изменяется от единицы до K с уменьшением скорости образования твердой фазы, увеличением константы диффузии и степени перемешивания жидкой фазы.

11.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Для концентрирования микроэлементов из разбавленных растворов большую часть воды удаляют в виде чистого льда [704–712]. Это особый случай кристаллизации, при котором коэффициент распределения фактически равен нулю. Этим методом в 10–100 раз концентрируют растворы объемом от нескольких десятков миллилитров до нескольких литров, используя сосуды из стекла и полиэтилена. В правильно подобранных условиях, обеспечивающих образование чистого льда, степень извлечения ртути на уровне 10^{-6} г/л составляет более 95%. Концентрирование кристаллизацией, осуществляемое замораживанием растворов, хотя и длительно, однако обладает тем преимуществом, что потери микроэлементов вследствие испарения и химических взаимодействий минимальны.

11.2. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ ЗОННОЙ ПЛАВКОЙ

Зонную плавку осуществляют медленным последовательным перемещением расплавленной узкой зоны вдоль твердой пробы. Пробу располагают горизонтально или вертикально в соответствующем контейнере.

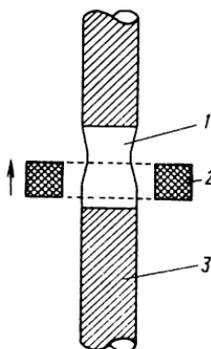
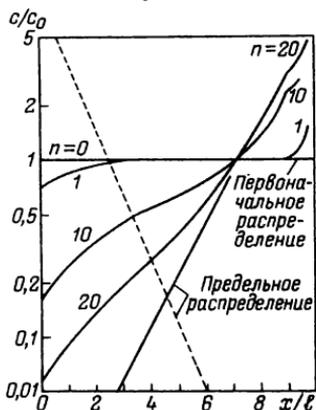


Рис. 33. Зонная плавка пробы во взвешенном состоянии:

1 — расплавленная зона; 2 — индукционная катушка или кольцевой нагреватель; 3 — пробка в виде прутка

Рис. 34. Кривые распределения примесей для различного числа проходов (n) [713]:

1, 1 — 10, $k = 0.7$ (сплошная линия) $k = 1.5$ (пунктирная линия)



Для предотвращения загрязнений пробы материалом контейнера зонную плавку проводят во взвешенном состоянии (рис. 33). В этом случае расплавленная зона удерживается на месте силами поверхностного натяжения без использования контейнера.

Примеси концентрируются у конечного участка слитка при $k < 1$ и у начального при $k > 1$. После проведения зонной плавки распределение примесей в пробе рассчитывают математическими методами [731]. Кривые распределения примесей приведены на рис. 34. При большом числе проходов в одном направлении коэффициент распределения примесей принимает постоянное значение и называется предельным распределением. Единичное распределение ($n = 1$) и предельное распределение ($n = \infty$) аналитически описываются уравнениями:

$$c/c_0 = 1 - (1 - k)\exp(-kx/l) \quad (x \leq L - l)$$

$$c/c_0 = [(L - x)/l]^{k-1} \quad (L - l \leq x < L) \quad (47)$$

$$c/c_0 = A \exp(Bx) \quad (x < L - l) \quad (48)$$

где c — концентрация примесей; c_0 — первоначальная концентрация примесей; x — расстояние от начала слитка пробы; L — длина слитка пробы; l — толщина зоны плавления; A и B — константы, определяемые из уравнений:

$$k = Bl[\exp(Bl) - 1]^{-1} \quad (49)$$

$$A = BL[\exp(BL) - 1]^{-1} \quad (50)$$

Толщина зоны плавления определяет крутизну наклона предельной кривой распределения в полулогарифмических координатах.

Зонную плавку применяют для получения материалов высокой чистоты, а также для концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. Например, концентрирование зонной плавкой во взвешенном состоянии использовано при определении бора и фосфора в кремнии высокой чистоты путем измерения электропроводности анализируемого материала [714]. Поскольку фосфор является донором, а бор акцептором электронов, то электропроводность зависит от разности их концентраций. Фосфор и бор имеют различные коэффициенты распределения (0,4 и 0,8 соответственно). После 40 проходов концентрация фосфора в пробе резко уменьшается и только примеси бора определяют p -тип электропроводности. Первоначальные концентрации фосфора и бора рассчитывают по результатам измерений электропроводности до и после проведения зонной плавки.

12. Методы концентрирования при анализе воды

В природных и сточных водах микроэлементы находятся в различных химических формах. Например, в пресной и морской воде микроэлементы присутствуют в виде гидратированных ионов с различной степенью окисления, неорганических и органических комплексных ионов, неионных растворимых форм и коллоидных частиц. Микроэлементы часто бывают адсорбированы, окклюдированы или просто захвачены неорганическими, органическими или биологическими суспендированными частицами [715-719]. Информация по химическому состоянию и форме

нахождения микроэлементов в природных и сточных водах необходима при геохимических исследованиях, решении проблем охраны окружающей среды, изучения биологического действия микроэлементов и очистке вод. Иногда равновесные концентрации различных форм микроэлементов можно рассчитать, используя опубликованные данные по химическим равновесиям в растворах, рН, окислительно-восстановительным потенциалам и др. Иногда можно непосредственно определить микроэлементы, присутствующие в пробах воды в различных химических формах. Для этого используют потенциометрические измерения с ионоселективными электродами, вольтамперометрические и спектрофотометрические методы анализа, однако их возможности ограничены. Селективные методы концентрирования различных химических форм микроэлементов дополняют перечисленные методы.

В предыдущих главах были описаны различные методы концентрирования микроэлементов в водах. Следует обратить внимание на необходимость осторожного применения для концентрирования микроэлементов в водах экстракции и сорбции, которые были опробованы только на искусственно составленных растворах. Также следует быть осторожным и при интерпретации полученных результатов [720–722]. При определении общего содержания микроэлементов в природных и сточных водах обычно рекомендуют проводить следующие подготовительные операции: 1) отделение суспендированных частиц фильтрованием или центрифугированием; 2) разложение органических веществ озонением, мокрой минерализацией или облучением ультрафиолетовым светом; 3) перевод одноионных ионов в одну степень окисления.

В этой главе рассматриваются методы концентрирования, используемые при определении микроэлементов, присутствующих в водах в различных формах. Применяя эти методы, следует помнить, что равновесия могут изменяться по мере извлечения тех или иных форм микроэлементов.

12.1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

12.1.1. Фильтрация и ультрафильтрация

Фильтрацию широко используют при анализе природных вод для отделения суспендированных частиц [723]. Для этих целей обычно применяют выпускаемые промышленностью мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, которые изготавливают из целлюлозы, синтетических полимеров, стекла и металлов. Высокое содержание суспендированных частиц в пробе приводит к засорению пор фильтра, уменьшению их диаметра и снижению скорости фильтрования. Применение вакуума, повышенного давления, частая смена фильтров помогают преодолеть эти затруднения. При фильтровании проб может наблюдаться адсорбция растворенных веществ материалом фильтра, загрязнение проб примесями, содержащимися в фильтре или воздухе, а также разрыв фитопланктоновых ячеек фильтра при фильтровании под вакуумом или при повышенном давлении.

Ультрафильтрацию через фильтры *Diaflo Ultrafiltration Membrane UM-2* (молекулярная масса ≈ 1000) использовали для концентрирования микроэлементов, ассоциированных с гумусом, в озерных водах [724].

12.1.2. Диализ

При диализе морской воды отфильтрованную пробу помещают в диализную трубку из целлюлозы со средним размером пор 4,8 нм [725]. В процессе диализа, окончание которого определяют по отрицательной реакции на хлориды, периодически меняют дистиллированную воду. Значительная часть цинка (до 30%) не подвергается диализу, видимо, вследствие образования соединений с органическими веществами. При диализе *in situ* диализный мешок со средним размером пор 4,8 нм помещают непосредственно в природный водоем и выделяют растворенные формы микроэлементов без опасения их адсорбции стенками посуды и аппаратуры [726]. Этот метод также используют для изучения взаимодействия гумуса с микроэлементами в озерной воде [724].

12.1.3. Гель-хроматография

В гель-хроматографии для разделения растворенных веществ используют пористые полимерные гели (молекулярные сита), которыми заполняют колонку. Метод применяют для фракционного разделения (по размеру молекул или молекулярной массе) растворимых металлорганических соединений, например соединений микроэлементов с гуминовыми веществами в природных и сточных водах [727–730]. Так, при анализе пробы воды на хроматограмме наблюдаются два отчетливых пика. Первый соответствует фракции веществ с молекулярной массой ≈ 10000 , содержащей 100 нг меди, второй – фракции веществ с молекулярной массой 500–1000, которая содержит ≈ 700 нг меди. Свободных ионов меди в пробе не обнаружено. Метод также применяют для изучения взаимодействия ионов металлов с органическими веществами в природных водах.

12.1.4. Центрифугирование

Разделение с применением гравитационного поля 48 000 *g* использовано при анализе морской воды [731]. Из полученных данных следует, что, по-видимому, часть Cd, Cu, Pb и Zn ассоциирована с коллоидными и другими мелкими частицами.

12.2. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

12.2.1. Отделение и концентрирование микроэлементов в виде летучих соединений

Этот метод применяют при определении различных химических форм мышьяка, селена, олова, сурьмы и ртути, содержащихся в природных водах на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/л.

Мышьяк. Летучесть моно-, ди- и триметиларсина используют для их отделения от других менее летучих соединений мышьяка обычным барботированием газа (например, гелия) через пробу воды [732]. Неорганические соединения мышьяка(III) селективно переводят в арсин действием на раствор пробы с $\text{pH} = 4 - 6$ тетрагидробората натрия и удаляют образующийся AsH_3 потоком газа [732-735]. Неорганические соединения мышьяка(III) и (V), а также его метил-, диметил- и триметилпроизводные одновременно восстанавливают при $\text{pH} = 0 - 1$ тетрагидроборатом натрия соответственно до арсина, метил-, диметил- и триметиларсина, выделяют полученные соединения из раствора, собирают их в охлаждаемой жидким азотом ловушке, затем разделяют фракционным испарением, газохроматографически и определяют атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным методами или с помощью пламенно-ионизационного детектора или детектора по захвату электронов [732, 736-738].

Селен. Диметилселенид и диметилдиселенид отделяют от труднолетучих соединений селена барботированием газа через пробу воды, собирают в охлаждаемой ловушке и разделяют газохроматографически. Разделение труднолетучих неорганических соединений селена(IV) и селена(VI) проводят селективной отгонкой SeH_4 , образующегося при действии тетрагидробората натрия на растворы пробы, подкисленной хлороводородной кислотой до концентрации ее 4М. Общее содержание селена в пробе определяют после количественного восстановления селена(VI) до селена(IV) нагреванием подкисленного раствора. Селен во всех указанных выше химических формах определяют атомно-абсорбционным методом [739].

Олово. Неорганические соединения олова(IV), а также галогениды метил-, диметил-, триметил-, диэтил-, триэтил-, *n*-бутил-, ди-*n*-бутил-, три-*n*-бутил- и фенилолова выделяют из проб природной воды в виде гидридов, образующихся при действии тетрагидробората натрия. После разделения фракционным испарением их определяют атомно-абсорбционным методом [470].

Сурьма. Неорганические соединения сурьмы(III), а также производные метил- и диметилсурьмы выделяют отгонкой после их восстановления тетрагидроборатом натрия соответственно до стибина, метил- и диметилстибина, собирают в охлаждаемой ловушке, разделяют хроматографически и определяют атомно-абсорбционным методом. Сурьма(III), в отличие от сурьмы(V), селективно восстанавливается до стибина при $\text{pH} \approx 7$ [741].

Ртуть. Неорганические соединения ртути можно селективно восстановить до металла раствором олова(II) [742-745] или тетрагидроборатом натрия [746] в присутствии ртутьорганических соединений. После восстановления ртуть испаряют и определяют атомно-абсорбционным методом в холодных парах. Общее содержание ртути определяют после восстановления всех ее соединений до металла. Применение различных восстановителей позволяет дифференцированно определять неорганические соединения ртути, ее арил- [например, хлоридфенилртути(II)] и алкил- [например, хлорид метилртути(II)] производные [747]. В щелочном растворе смесь ЭДТА и гидроксилamina

восстанавливает до металла только неорганические соединения ртути. Смесь хлорида олова(II) и ЭДТА восстанавливает неорганические соединения ртути и ее арил-производные. Смесью хлоридов калия и олова(II) восстанавливаются все формы ртути. Автоматизированная система определения ртути основана на комбинации метода концентрирования и атомно-абсорбционного детектирования в холодных парах.

12.2.2. Экстракция

Неполярные органические соединения из природных вод экстрагируются органическими растворителями. Поскольку медь из морской воды экстрагируется только частично, предполагают, что она находится в воде в виде комплексных соединений с органическими веществами [748]. Медь, марганец, свинец и цинк также полностью не экстрагируются из морской воды хлороформом в виде комплексных соединений с диэтилдитиокарбаминатом натрия или метилизобутилкетонем в виде пирролидиндитиокарбаминатов, вероятно вследствие образования ассоциатов с коллоидными и суспендированными частицами или прочных комплексных соединений с другими веществами [725, 749].

Экстракцию используют для разделения микроэлементов, присутствующих в природных водах в различных степенях окисления, например $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{Cr}^{\text{VI}}$, $\text{As}^{\text{III}} - \text{As}^{\text{V}}$ и $\text{Se}^{\text{IV}} - \text{Se}^{\text{VI}}$. После выделения микроэлемента в той или иной степени окисления его определяют методами атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным развращением, газовой хроматографии и др. Хром(VI) селективно экстрагируют в виде диэтилдитиокарбаминатов или пирролидиндитиокарбаминатов метилизобутилкетонем или хлороформом. При этом хром(III) остается в водной фазе [750–752]. Для одновременного выделения из раствора хрома(VI) и хрома(III) последний окисляют церием(IV), персульфатом, перманганатом и экстрагируют. Аликват 336 в толуоле используют для селективной экстракции хрома(VI) и хрома(III) соответственно из кислых ($\text{pH} = 2$) и нейтральных ($\text{pH} = 6 - 8$) растворов. 1 М по тиоцианату [753]. Мышьяк(III) селективно экстрагируют в виде пирролидиндитиокарбамината метилизобутилкетонем (нитробензолом) [754, 755] или вторичным бутилдитиофосфатом аммония в гексане [756]. Мышьяк(V) остается в водной фазе. Для одновременного выделения мышьяка(III) и мышьяка(V) последний восстанавливают до As^{III} нодидом калия, смесью гидросульфита и тиосульфата натрия, а затем проводят экстракцию. Селен(IV) селективно экстрагируется в виде диэтилдитиокарбамината тетрахлоридом углерода [757], 1,2-диамино-3,5-дибромбензолом [758] или 4-нитро-*o*-фенилендиамином в толуоле в виде пiazоселенола [759]. Селен(VI) остается в водной фазе. Для выделения всех форм селена экстракцией их предварительно переводят в селен(IV) или фотохимически окисляют до селена(IV) и (VI).

12.2.3. Соосаждение с коллектором

Соосаждение с коллектором используют при анализе природных вод для разделения различных форм хрома или селена. Так, хром(III) соосаждают с гидроксидом железа(III). При этом хром(VI) остается в рас-

творе [760, 761]. Хром(VI) отделяют соосаждением с сульфатом бария после маскирования алюминия, хрома(III) и железа(III) салициловой кислотой [762] или с пирролидиндитиокарбаминатом кобальта при $\text{pH} = 4,0$ после соосаждения хрома(III) с гидроксидом железа(III) при $\text{pH} = 8,5$ [761]. После отделения хром определяют спектрофотометрическим или рентгенофлуоресцентным методом. Селен(IV) соосаждают с гидроксидом железа(III), а оставшийся в растворе селен(VI) выделяют на элементном теллуре, который получают восстановлением теллура(IV) сульфатом гидразина в кислом растворе [763] и определяют флуориметрически.

12.2.4. Электровыделение микроэлементов

При $\text{pH} = 4,7$ и потенциале $-1,8$ В относительно НКЭ Cr^{VI} и Cr^{III} восстанавливаются до металла и концентрируются на катоде из пирролитического графита в форме трубки, покрытой ртутью. При этом же pH раствора, но потенциале $-0,3$ В относительно НКЭ хром(VI) восстанавливается до хрома(III), который концентрируется на электроде по адсорбционному механизму [413].

12.2.5. Сорбционные методы

Значительная часть Cd, Cu, Ni, Pb и Zn не сорбируется из морских и сточных вод на колонках, заполненных хелатными смолами (Челекс 100, Дауэкс А-100). Видимо, это вызвано их адсорбцией или окклюзией коллоидными и суспендированными частицами органического и неорганического происхождения или существованием в виде достаточно прочных комплексных соединений [731, 749, 764–766].

Органические соединения из морской воды сорбируют на колонке, заполненной сорбентом с макросетчатой структурой и неионообменными группами (например Амберлит ХАД-2), а затем элюируют метанолом и водным раствором аммиака. Ионы металлов этими сорбентами не сорбируются. Установлено, что более 80% Cd, Cu, Fe и V присутствуют в морской воде в виде соединений с органическими веществами [767, 768]. Метиларсины отделяют от неорганических соединений мышьяка(III) и (V) ионообменной хроматографией [769, 770]. Метилртуть и неорганические соединения ртути(II) сначала сорбируют на активном угле, а затем разделяют десорбцией 0,1 М раствором азотной кислоты и 95%-ным ацетоном [771].

Сорбционные методы используют для разделения микроэлементов, присутствующих в природных и сточных водах в различных степенях окисления, например $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{Cr}^{\text{VI}}$ и $\text{Se}^{\text{IV}} - \text{Se}^{\text{VI}}$. Хром(VI) селективно сорбируют в присутствии хрома(III) из природных вод при $\text{pH} = 5$ на колонке с синтетическим ионитом. Затем хром(VI) элюируют 1 М раствором хлорида натрия или восстановителем [0,5 М раствор сульфата железа(II) в 1 М HCl] и определяют атомно-абсорбционным методом [772]. При анализе сточных вод Cr^{III} и Cr^{VI} переводят в комплексные соединения с пирролидиндитиокарбаминатом аммония и разделяют высокоэффективной жидкостной хроматографией [773]. Хром(III) выделяют на предварительно полученном гидратированном оксиде железа(III). При

этом хром(VI) остается в растворе [774-776]. Хром(III) и хром(VI) выделяют на гидратированных оксидах железа(III), железа(II) или висмута после восстановления хрома(VI) сульфитом натрия. Хром(VI) селективно сорбируется на колонке с хелатным сорбентом, содержащим в качестве функциональной диэтилдитиокарбаминатную группу [777]. Селен(IV) избирательно восстанавливают в присутствии селена(VI) до элементарного *L*-аскорбиновой кислотой, сорбируют на активном угле, который затем отфильтровывают и анализируют рентгенофлуоресцентным методом [778]. Общее содержание селена в воде определяют после восстановления его различных форм тиокарбамидом в серной кислоте при нагревании пробы с обратным холодильником и сорбции образовавшегося элементарного селена активным углем. Селен(IV) селективно сорбируют в присутствии селена(VI) из морской воды на смоле Амберлит ХАД-2 в виде комплексного соединения с диэтилдитиокарбаминатом натрия, элюируют смесью разбавленных азотной и хлорной кислот и определяют флуориметрически [779].

13. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ГАЗОВ

При анализе атмосферы и других газов возникает необходимость концентрирования жидких и твердых частиц (см. рис. 2), а также газообразных микрокомпонентов, присутствующих в пробе на уровне $10^{-4}\%$ (объемн.) и ниже.

13.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

Для концентрирования твердых частиц из газообразных проб используют фильтрацию, динамический удар, седиментацию, центрифугирование, термическое и электростатическое осаждение [780, 781].

Наиболее широкое применение получили фильтрация и концентрирование динамическим ударом. В первом методе большой объем пробы пропускают с заданной скоростью через волоконный или мембранный фильтр с размером пор 1–10 мкм. Материалами фильтров служат плавный диоксид кремния, различные сорта стекол, металлы, производные целлюлозы и синтетические полимерные материалы. При концентрировании динамическим ударом пробу газа пропускают с высокой линейной скоростью через каскад, представляющий собой сопло, в фронте которого установлена пластина для сбора частиц. Обычно применяют многокаскадный импактор (рис. 35), в котором сопло первого каскада имеет диаметр несколько миллиметров, а последнего несколько десятых долей миллиметра. Пробоотборник Андерсена состоит из восьми каскадов, в ка-

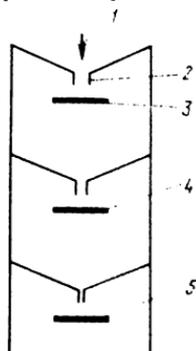


Рис. 35. Каскадный импактор:

1 выход газа; 2 сопло; 3 пластина с крупными частицами; 4 пластина с средними частицами; 5 пластина с мелкими частицами

ждом из которых размещено по 400 сопл. В нем частицы распределяются по размерам в интервале от 0,5 до 10 мкм.

Собранные частицы исследуют с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической или электронной микроскопии, анализируют спектроскопическими, электрохимическими методами, искровой масс-спектрометрией, методами нейтронно-активационного, рентгенофлуоресцентного анализа или с применением микрозонда [781].

13.2. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Для концентрирования микроколичеств газов широко используют их селективное поглощение растворами. Относительно большой объем пробы газа пропускают с заданной скоростью через барботер, содержащий поглотительный раствор (табл. 39). Небольшие пузырьки газа получают с помощью мелкопористого диска из спеченного стекла.

Применяют также концентрирование на твердых сорбентах. Сероводород, содержащийся в воздухе, поглощают анионитом в OH^- -форме; им заполняют трубку, через которую пропускают пробу воздуха. Затем сероводород элюируют 4 М раствором гидроксида натрия и определяют спектрофотометрически с малахитовым зеленым [782]. В качестве сорбента используют также мембранное сито, содержащее кадмий (II), которое при сорбции сероводорода изменяет цвет от белого до желтого [783]. Имобилизованный сульфид определяют спектрофотометрически с метиленовым голубым. Аммиак из воздуха сорбируют пропусканием пробы через трубку с пористым диоксидом кремния в форме бусинок (0,15–0,18 мм), обработанным гидроксидом калия, затем десорбируют при 280 °С и определяют газохроматографическим методом с применением хемиллюминесцентного детектора [784]. Пары ртути из воздуха сорбируют активным углем, металлическим серебром, золотом или диоксидом магния [785] и затем определяют атомно-абсорбционным методом в холодных парах. Для концентрирования компонентов из газообразных проб также используют фильтровальную бумагу, импрегнированную различными реагентами.

Многие газы, за исключением водорода, азота, кислорода, монооксида углерода, метана и инертных газов, конденсируют в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Водород селективно фильтруется через нагретую трубку из палладия или сплава палладий–серебро. Эти методы иногда можно применять для концентрирования микрокомпонентов при анализе газообразных проб.

Таблица 39. Поглотительные растворы для газов

Газ	Поглотительный раствор	Газ	Поглотительный раствор
SO_2	$\text{HgCl}_2 + \text{NaCl}$	HCN	NaOH
H_2S	$\text{CdSO}_4 + \text{NaOH}$, $\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	HF	NaOH
		HCl	Вода
		Cl_2	α -Толидин + HCl
NO_2	NaOH		
NH_3	H_3BO_3 , H_2SO_4	Hg	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

РАСТВОРИТЕЛИ

Таблица 40. Физические свойства растворителей

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³	Растворимость, % (масс.)	
				растворителя в воде	воды в растворителе
Гексан	1,9	69	0,66	0,001	0,01
Циклогексан	2,0	81	0,77	0,01	0,006
Четыреххлористый углерод	2,2	77	1,58	0,077	0,01
<i>n</i> -Диоксан	2,2	101	1,03	Смешивается с водой	
Бензол	2,3	80	0,87	0,178	0,06
Толуол	2,4	111	0,86	0,05	0,03
<i>m</i> -Ксилол	2,4	139	0,86	0,02	0,04
Сероуглерод	2,6	46	1,26	0,29	0,005
Пентильовый эфир	2,8	187	0,78	—	—
Изопентильовый эфир	2,8	173	0,78	0,02	—
Бутиловый эфир	3,1	142	0,76	0,03	0,19
Пропильовый эфир	3,4	90	0,74	0,49	0,45
Изопропиловый эфир	3,9	68	0,72	1,2	0,57
Этиловый эфир	4,3	35	0,71	6,04	1,47
Пентилацетат	4,8	149	0,87	0,17	1,15
Хлороформ	4,8	61	1,48	0,82	0,07
Изобутилацетат	5,3	118	0,87	0,67	1,64
Этилацетат	6,0	77	0,90	8,08	2,94
Метилацетат	6,7	56	0,93	24	8
Тетрагидрофуран	7,6	66	0,89	Смешивается с водой	
Трибутилфосфат	8,0	289	0,98	0,04	4,67
Метилизобутилкетон	13,1	117	0,80	1,7	1,9
3-Метил-1-бутанол	14,7	131	0,81	2,67	9,61
Циклогексанол	15,0	161	0,97	3,75	11,78
Метилацеллозольв (2-метоксиэтанол)	16,9	125	0,96	Смешивается с водой	
1-Бутанол-2-метил-1-пропанол	17,9	108	0,80	10	16,9
Циклогексанон	18,3	156	0,94	2,3	8,0
Ацетон	20,7	56	0,78	Смешивается с водой	
Бис(2-хлорэтиловый) эфир	21,2	179	1,21	1,02	0,1
Этанол	24,6	78	0,79	Смешивается с водой	
Метанол	32,7	65	0,79	Смешивается с водой	
Нитробензол	34,8	211	1,20	0,19	0,24
Этиленгликоль	37,7	197	1,11	Смешивается с водой	
Вода	78,4	100	1,00	—	—

Данные взяты из книги: Riddick T. A., Bunger W. B.: Organic Solvents, New York, Wiley-Interscience, 1970 (3th. Ed.).

Таблица 41. Маскирующие реагенты для катионов

Катион	Маскирующий реагент
Ag	CN^- , I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , тиокарбамид, диэтилдитиокарбаминаг натрия
Al	OH^- , F^- , BF_4^- , ацетат, цитрат, формиат, оксалат, силицилат, тартрат, ацетилацетон, маннит, ЭДТА, триэтанолламин, тирон, сульфосалициловая кислота, 2,3-димеркаптопропанол
As	S^{2-} , 2,3-димеркаптопропанол, унитиол, цитрат, тартрат, OH^-
Au	CN^- , Br^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Ba	SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , ЭДТА, N,N-дигидроксиэтилглицин, цитрат, тартрат
Be	Цитрат, тартрат, ацетилацетон, сульфосалициловая кислота, тирон, ЭДТА, F^-
Bi	I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , F^- , OH^- , диэтилдитиокарбаминат натрия, 2,3-димеркаптопропанол, дитизон, тиогликолевая кислота, унитиол, цистеин, тиокарбамид, цитрат, тартрат, оксалат, тирон, сульфосалициловая кислота, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, PO_4^{3-} , аскорбиновая кислота
Ca	F^- , BF_4^- , полифосфаты, оксалат, тартрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, N,N-дигидроксиэтилглицин
Cd	I^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , цистеин, диэтилдитиокарбаминат натрия, 2,3-димеркаптопропанол, дитизон, тиогликолевая кислота, унитиол, цитрат, тартрат, глицин, N,N-дигидроксиэтилглицин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, NH_3 , тетраэтиленпентамин, 1,10-фенантролин
Ce	F^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, цитрат, тартрат, N,N-дигидроксиэтилглицин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, тирон
Co	CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , NO_2^- , цитрат, тартрат, тирон, глицин, N,N-дигидроксиэтилглицин, триэтанолламин, ЭДТА, диэтилдитиокарбаминаг натрия, 2,3-димеркаптопропанол, тиогликолевая кислота, унитиол, NH_3 , этилендиамин, триаминотриэтиламин, тетраэтиленпентамин, пентаэтиленгексамин, 1,10-фенантролин, диметилглиоксим, H_2O_2 , трифосфат
Cr	Формиат, ацетат, цитрат, тартрат, тирон, сульфосалициловая кислота, глицерин, N,N-дигидроксиэтилглицин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, F^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, трифосфат
Cu	NH_3 , этилендиамин, триаминотриэтиламин, триэтилететрамин, пентаэтиленгексамин, 1,10-фенантролин, глицин, N,N-дигидроксиэтилглицин, тартрат, цитрат, тирон, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, S^{2-} , диэтилдитиокарбаминаг натрия, 2,3-димеркаптопропанол, тиогликолевая кислота, цистеин, тиомочевина, CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- + SO_3^{2-}
Fe	F^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, OH^- , CN^- , тартрат, оксалат, цитрат, глицерин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, унитиол, 1,10-фенантролин, триаминотриэтиламин
Ga	OH^- , Cl^- , цитрат, оксалат, тартрат, ЭДТА, сульфосалициловая кислота, унитиол
Ge	F^- , оксалат, тартрат
Hf	PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, F^- , SO_4^{2-} , цитрат, оксалат, тартрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, N,N-дигидроксиэтилглицин, сульфосалициловая кислота, триэтанолламин, H_2O_2
Hg	Cl^- , CN^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , цистеин, диэтилдитиокарбаминаг натрия, 2,3-димеркаптопропанол, тиогликолевая кислота, тиомочевина, унитиол, тартрат, цитрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, триэтилендиамин, тетраэтиленпентамин, 1,10-фенантролин

Катион	Маскирующий реагент
In	F^- , Cl^- , SCN^- , тиогликолевая кислота, тиомочевина, унитиол, тартрат, ЭДТА, триэтанолламин
Ir	CN^- , SCN^- , цитрат, тартрат, тиомочевина
Mg	OH^- , F^- , BF_4^- , $P_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , гексаметафосфат, цитрат, тартрат, оксалат, тирон, глицоль, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин
Mn	F^- , $P_2O_4^{2-}$, CN^- , трифосфат, цитрат, тартрат, оксалат, тирон, сульфосалициловая кислота, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, 2,3-димеркаптопропанол, NH_3 , триаминотриэтиламин, 1,10-фенантролин
Mo	Цитрат, тартрат, оксалат, ацетилацетон, тирон, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, N,N-дигидроксиэтилглицин, F^- , трифосфат, H_2O_2 , SCN^- , маннит, аскорбиновая кислота
Nb	F^- , OH^- , цитрат, тартрат, оксалат, тирон, H_2O_2
Ni	CN^- , F^- , SCN^- , NH_3 , этилендиамин, триаминотриэтиламин, тетраэтиленпентамин, 1,10-фенантролин, цитрат, тартрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, сульфосалициловая кислота, N,N-дигидроксиэтилглицин, глицин, диэтилдитиокарбаминат натрия, тиогликолевая кислота, диметилглиоксим, трифосфат
Os	CN^- , SCN^- , тиомочевина
Pb	OH^- , F^- , Cl^- , I^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-} , трифосфат, диэтилдитиокарбаминат натрия, 2,3-димеркаптопропанол, тиогликолевая кислота, унитиол, ацетат, цитрат, тартрат, тирон, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин
Pd	CN^- , SCN^- , тиомочевина, I^- , NO_2^- , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , цитрат, тартрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, ацетилацетон
Pt	CN^- , SCN^- , I^- , NO_2^- , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , цитрат, тартрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, тиокарбамид
PЗЭ	F^- , цитрат, тартрат, оксалат, комплексон III
Ph	Цитрат, тартрат, тиокарбамид
Sb	F^- , Cl^- , I^- , OH^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, цитрат, тартрат, оксалат, триэтанолламин, 2,3-димеркаптопропанол, унитиол, тиогликолевая кислота
Se	F^- , I^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , тартрат, цитрат
Sn	F^- , Cl^- , I^- , OH^- , PO_4^{3-} , оксалат, цитрат, тартрат, ЭДТА, триэтанолламин, 2,3-димеркаптопропанол, тиогликолевая кислота, унитиол
Sr	F^- , SO_4^{2-} , цитрат, тартрат, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, N,N-дигидроксиэтилглицин
Ta	F^- , OH^- , цитрат, тартрат, оксалат, ЭДТА, H_2O_2
Te	F^- , I^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , цитрат, тартрат
Th	F^- , SO_4^{2-} , ацетат, оксалат, цитрат, тартрат, сульфосалициловая кислота, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, тирон, ацетилацетон
Ti	F^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , трифосфат, цитрат, тартрат, сульфосалициловая кислота, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, + H_2O_2 , тирон, маннит, аскорбиновая кислота, феррон, H_2O_2
Tl	Cl^- , CN^- , цитрат, тартрат, оксалат, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, унитиол
U	$(NH_4)_2CO_3$, цитрат, тартрат, оксалат, ацетилацетон, F^- , PO_4^{3-} , ЭДТА, H_2O_2 , 1,10-фенантролин, сульфосалициловая кислота
V	Цитрат, тартрат, оксалат, триэтанолламин, тирон, маннит, ЭДТА, CN^- , H_2O_2
W	F^- , PO_4^{3-} , SCN^- , цитрат, тартрат, оксалат, тирон, маннит, ЭДТА, H_2O_2 , трифосфат
Zn	CN^- , OH^- , SCN^- , трифосфат, цитрат, тартрат, глицоль, глицерин, триэтанолламин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, NH_3 , триаминотриэтиламин, тетраэтиленпентамин, 1,10-фенантролин,

Катион	Маскирующий реагент
Zr	глицин, N,N-дигидроксиэтилглицин, 2,3-димеркантопропанол, дитион, тиогликолевая кислота, унитиол F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $SO_4^{2-} + H_2O_2$, OH^- , цитрат, тартрат, оксалат, силицилат, сульфосалициловая кислота, пирогаллол, тирон, триэтанолламин, N,N-дигидроксиэтилглицин, нитрилотриуксусная кислота, ЭДТА, цистеин

Данные взяты из: Perrin D.D.: Masking and Demasking in Analytical chemistry in: Treatise on Analytical Chemistry (ed.) Kolthoff I.M., Elving P.T., Part I, Vol. 2, p. 609, New York, Wiley, 1979 (2nd Ed.)

ИОННЫЙ ОБМЕН

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 42. Коэффициенты распределения (D) элементов при их сорбции сильнокислотным катионитом (AG50W-X8) растворов хлороводородной кислоты

Катион	Концентрация HCl, M						
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
ZrO ²⁺	> 10 ⁵	> 10 ⁵	~ 10 ⁵	7250	489	61	14,5
Th ⁴⁺	> 10 ⁵	> 10 ⁵	~ 10 ⁵	2049	239	114	67
La ³⁺	> 10 ⁵	10 ⁵	2480	265,1	48	18,8	10,4
Ce ³⁺	> 10 ⁵	10 ⁵	2460	264,8	48	18,8	10,5
Y ³⁺	> 10 ⁵	> 10 ⁴	1460	144,6	29,7	13,6	8,6
Ba ²⁺	> 10 ⁴	2930	590	126,9	36	18,5	11,9
Hg ²⁺	> 10 ⁴	7600	640	94,2	33	19,2	13,6
Al ³⁺	8200	1900	318	60,8	12,5	4,7	2,8
Sr ²⁺	4700	1070	217	60,2	17,8	10,0	7,5
Ga ³⁺	> 10 ⁴	3036	260	42,58	7,75	3,2	0,36
Ca ²⁺	3200	790	151	42,29	12,2	7,3	5,0
Pb ²⁺	> 10 ⁴	1420	183	35,66	9,8	6,8	4,5
Fe ³⁺	9000	3400	225	35,45	5,2	3,6	2,0
Cr ³⁺	1130	262	73	26,69**	7,9	4,8	2,7
Tl ⁺	173	91	41	22,32	9,9	5,8	3,3
Ni ²⁺	1600	450	70	21,85	7,2	4,7	3,1
Co ²⁺	1650	460	72	21,29	6,7	4,2	3,0
Mg ²⁺	1720	530	88	20,99	6,2	3,5	3,5
Mn ²⁺	2230	610	84	20,17	6,0	3,9	2,5
Fe ²⁺	1820	370	66	19,77	4,1	2,7	1,8
Cs ⁺	182	99	44	19,41	10,4
UO ²⁺	5460	860	102	19,20	7,3	4,9	3,3
Ag ⁺	156	83	35	18,08	7,9	5,4	4,0
Cu ²⁺	1510	420	65	17,50	4,3	2,8	1,8
Hg ²⁺	4700	1090	121	16,85	5,9	3,9	2,8
Zn ²⁺	18,50	510	64	16,03	3,7	2,4	1,6
Rb ⁺	120	72	33	15,43	8,1
K ⁺	106	64	29	13,87	7,4
Be ²⁺	255	117	42	13,33	5,2	3,3	2,4
Ti ⁴⁺	> 10 ⁴	297	39	11,86	3,7	2,4	1,7
V ⁴⁺	...	230	44	7,20
Na ⁺	52	28,3	12	5,59	3,6
Li ⁺	33	18,9	8,1	3,83	2,5
Sn ⁴⁺	~ 10 ⁴	45	6,2	1,60	1,2

* В азотной кислоте.

** Присутствует не менее двух катионных форм. Данные взяты из: Strelow F. W. E. "Anal. Chem.," 1960, 32, 1186.

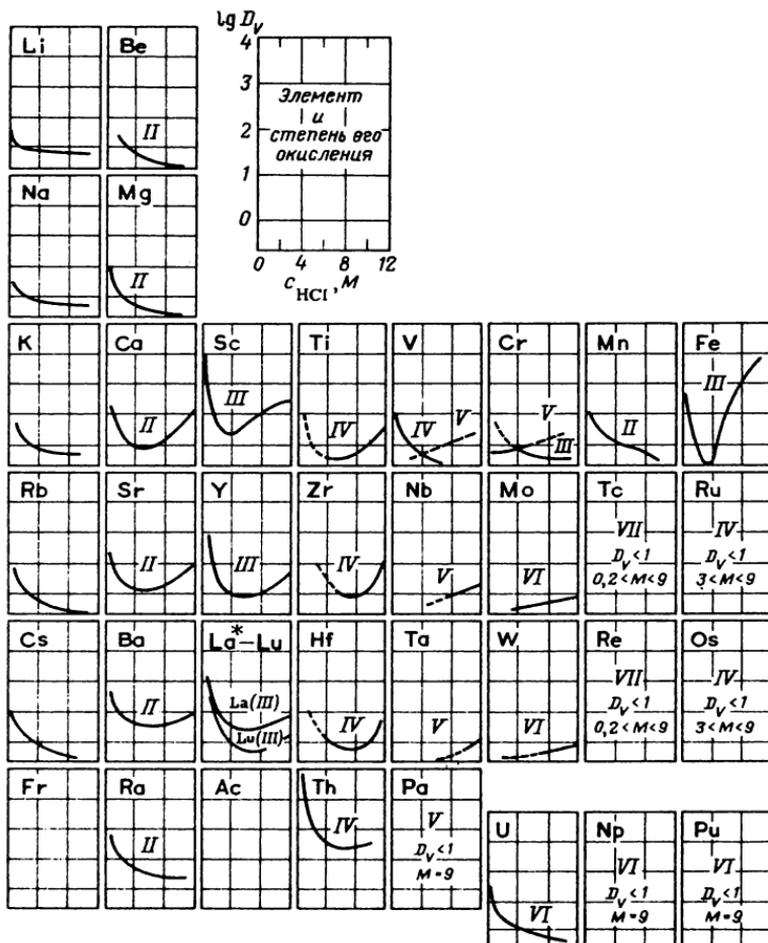
Катион	Концентрация HCl, M						
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Cd ²⁺	510	84	6,5	1,54	1,0	0,6	...
V ⁵⁺	13,9	7,0	5,0	1,10	0,7	0,2	0,3
Mo ⁵⁺	10,9	4,5	0,3	0,81	0,2	0,4	0,3
Se ⁴⁺	1,1	0,6	0,8	0,63	1,0	...	0,7
Bi ³⁺	10 ⁻³	10 ⁻³	< 1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
As ³⁺	1,4	1,6	2,2	3,81	2,2
Sb ³⁺	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	2,8
Pt ⁴⁺	1,4
Au ³⁺	0,5	0,1	0,4	0,84	1,0	0,7	0,2
Hg ²⁺	1,6	0,9	0,5	0,28	0,3	0,2	0,2

Таблица 43. Коэффициенты распределения (D) элементов при их сорбции сильноокислотным катионитом (AG50W-X8) из растворов хлорной кислоты

Катион	Концентрация HCl, M						
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Zr ^{IV}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1960	593	333
Th ^{IV}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁴	5780	844	509	686
La ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	2470	475	118	65	58
Ce ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	2380	459	114	58	53
Dy ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1370	258	63	45,7	39,1
Y ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1390	246	59	31,1	23,7
Bi ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	935	243	76	46,5	41,9
Yb ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1120	205	51	25,7	19,6
Tl ^I	2260	1550	548	176	57	37,9	40,6
Hg ^{II}	> 10 ⁴	4160	548	147	37,5	16,2	9,0
In ^{III}	> 10 ⁴	6620	619	128	31,6	17,1	13,9
Ba ^{II}	8350	2280	429	127	44,3	25,1	19,0
Cr ^{III}	> 10 ⁴	8410	585	120	29,0	13,6	10,5
Fe ^{III}	> 10 ⁴	7470	562	119	29,9	15,5	12,2
Pb ^{II}	6670	1850	368	117	38,9	21,9	17,1
Ga ^{III}	> 10 ⁴	5870	556	112	29,0	14,6	10,8
Al ^{III}	> 10 ⁴	5250	516	106	30,7	16,0	11,1
Hg ^{II}	2920	937	222	85	38,4	26,1	22,9
Sn ^{II}	2850	870	198	67	23,5	13,4	10,4
Ca ^{II}	1910	639	147	49,6	17,5	10,4	7,7
Cd ^{II}	1280	423	101	35,8	13,0	8,5	6,3
Fe ^{II}	1160	389	95	31,9	11,8	7,0	5,2
Mn ^{II}	1130	387	94	31,8	11,2	6,7	4,7
Ni ^{II}	1120	387	91	31,5	11,0	6,7	5,3
Co ^{II}	1120	378	92	31,1	11,0	6,7	4,8
Cu ^{II}	1110	378	90	30,3	10,1	6,1	4,5
Zn ^{II}	1080	361	88	29,5	9,9	6,6	5,3
U ^{VI}	763	276	75	29,0	14,5	14,0	18,1
Sn ^{IV}	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	11,9	9,0	7,5
Mg ^{II}	901	312	76	24,4	7,9	4,4	3,1
Tl ^I	235	131	52	23,4	8,2	4,1	2,7
Ag ^I	161	90	39,2	20,2	10,4	7,3	5,8
Tl ^{IV}	1911	549	88	19,1	7,6	5,6	5,7
V ^{IV}	542	201	50	17,6	6,9	4,7	4,4
Be ^{II}	567	206	49,2	14,0	4,4	2,3	1,9

Катион	Концентрация HClO_4 , M						
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Cs^{I}	124	70	27,3	12,2	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
Rb^{I}	110	61	24,4	10,9	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
K^{I}	94	52	21,2	9,7	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
NH_4^{I}	73	40,5	16,1	7,1	2,9	1,5	1,2
Na^{I}	58	32,1	13,8	7,0	3,7	2,7	2,1
Mg^{VI}	37,6	21,8	11,7	5,5	4,4	3,9	4,5
Li^{I}	33,3	18,3	7,9	3,9	2,3	1,9	1,6
V^{V}	12,6	9,3	6,4	3,0	1,1	0,8	1,0
V^{V}	16,3	9,8	4,5	2,2	1,3	0,7	0,8
Mg^{VI}	1,1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	1,3
W^{VI}	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,4

* В присутствии пероксида водорода. Данные взяты из: Strelow F.W.E., Sondorp H. "Talanta", 1972, 19, 1115.



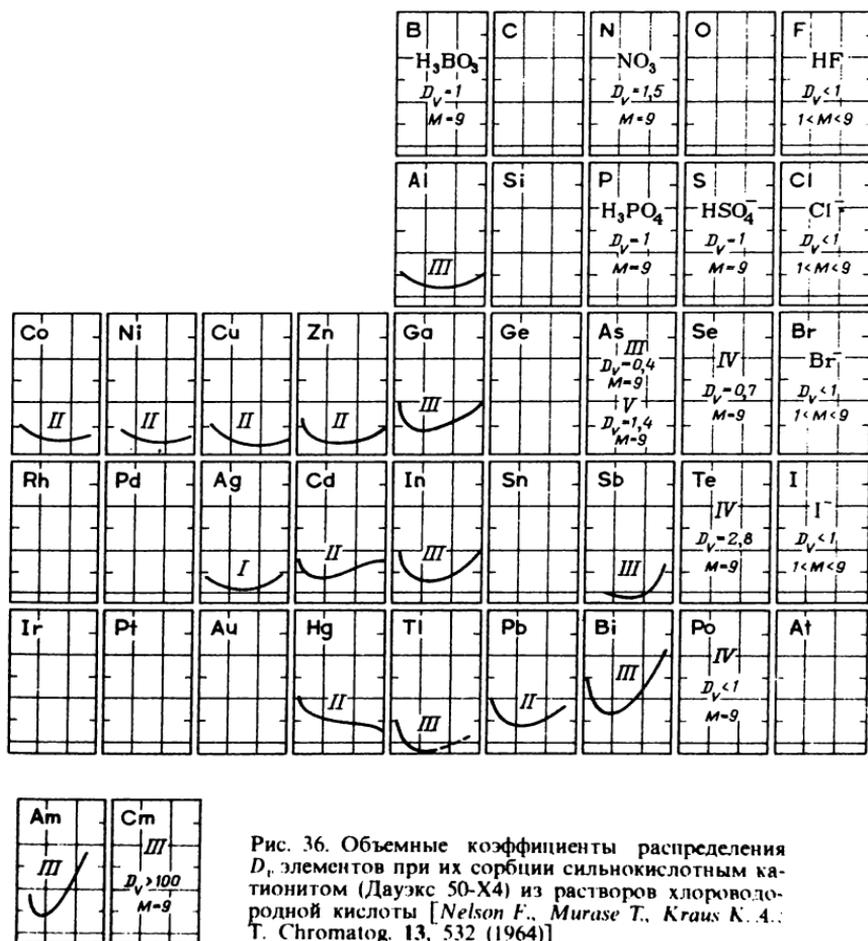
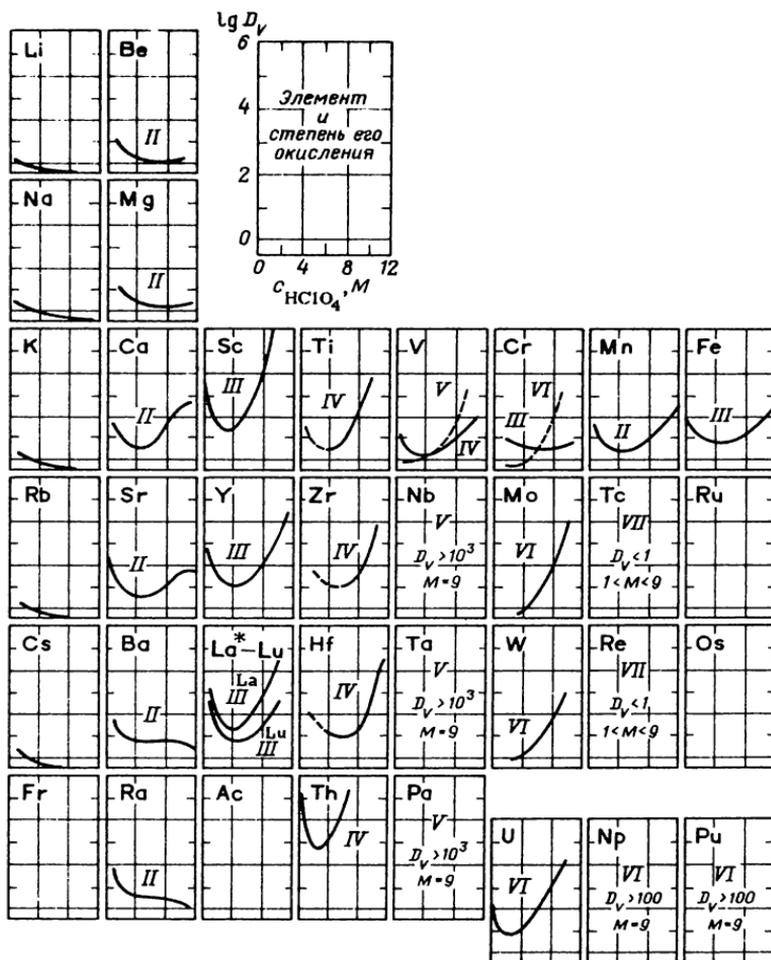


Рис. 36. Объемные коэффициенты распределения D_V элементов при их сорбции сильнокислотным катионитом (Дауэкс 50-X4) из растворов хлороводородной кислоты [Nelson F., Murase T., Kraus K. A.: T. Chromatog. 13, 532 (1964)]



B		C		N		O		F	
H ₃ BO ₃				NO ₃				HF	
$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$				$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$				$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$	
Al		Si		P		S		Cl	
				H ₃ PO ₄		HSO ₄ ⁻		Cl ⁻	
III				$D_V < 1$ $0,5 < M < 9$		$D_V < 1$ $0,5 < M < 9$		$D_V < 1$ $1 < M < 12$	
Co		Ni		Cu		Zn		Ga	
II		II		II		II		III	
$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$		$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$		$D_V < 1$ $1 < M < 9$		$D_V < 1$ $M = 9$		$D_V < 1$ $0,5 < M < 12$	
Rh		Pd		Ag		Cd		In	
III		II		I		II		III	
$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$		$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$		$D_V < 1$ $1 < M < 9$		$D_V < 1$ $M = 9$		$D_V < 1$ $0,5 < M < 12$	
Ir		Pt		Au		Hg		Tl	
III IV		IV		III		II		III	
$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$		$D_V < 1$ $0,2 < M < 9$		$D_V < 1$ $0,1 < M < 12$		$D_V < 1$ $0,1 < M < 12$		$D_V < 1$ $0,3 < M < 12$	
Am		Cm							
III		$D_V = 1$ $M = 9$							

Рис. 37. Объемные коэффициенты распределения D_V элементов при их сорбции сильнокислотным катионитом (Дауэкс 50-X4) из растворов хлорной кислоты [Nelson F., Murase T., Kraus K. A.: T. Chromatog. 13, 533 (1964)]

Таблица 44. Коэффициенты распределения (D) элементов при их сорбции сильнокислотным катионом (АС30W-X8) из растворов азотной кислоты

Катион	Концентрация HNO_3 , М						
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Zr ^{IV}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁴	6500	652	112	30,7
Hf ^{IV}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁴	2400	166	61	20,8
Th ^{IV}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1180	123	43,0	24,8
La ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1870	267	47,3	17,1	9,1
Ce ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1840	246	44,2	15,4	8,2
Yb ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1150	193	41,3	16,0	9,0
Er ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1100	182	38,2	14,9	8,0
Y ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1020	174	35,8	13,9	10,0
Sm ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1000	168	29,8	10,9	7,2
Gd ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1000	167	29,2	10,8	6,9
In ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	680	118	23,0	10,1	5,8
Sc ^{III}	> 10 ⁴	3300	500	116	23,3	11,6	7,6
Cr ^{III}	5100	1620	418	112	27,8	19,2	10,9
Hg ^I	> 10 ⁴	7600	640	94	33,5	19,2	13,6
Ga ^{III}	> 10 ⁴	4200	445	94	20,0	9,0	5,8
Al ^{III}	> 10 ⁴	3900	392	79	16,5	8,0	5,4
Fe ^{III}	> 10 ⁴	4100	362	74	14,3	6,2	3,1
Ba ^{II}	5000	1560	271	68	13,0	6,0	3,6
B ^{III}	> 10 ⁴	7340	371	61	8,0	3,7	3,0
Sr ^{II}	3100	775	146	39,2	8,8	6,1	4,7
Pb ^{II}	> 10 ⁴	1420	183	35,7	8,5	5,5	4,5
Ca ^{II}	1450	480	113	35,3	9,7	4,3	1,8
Cd ^{II}	1500	392	91	32,8	10,8	6,8	3,4
Co ^{II}	1260	392	91	28,8	10,1	6,1	4,7
Mn ^{II}	1240	389	89	28,4	11,4	7,1	3,0
Ni ^{II}	1140	384	91	28,1	10,3	8,6	7,3
Cu ^{II}	1080	356	84	26,8	8,6	4,8	3,1
Zn ^{II}	1020	352	83	25,2	7,5	4,6	3,6
U ^{VI}	659	262	69	24,4	10,7	7,4	6,6
Mg ^{II}	794	295	71	22,9	9,1	5,8	4,1
Tl ^I	173	91	41,0	22,3	9,9	5,8	3,3
Ag ^I	156	86	36,0	18,1	7,9	5,4	4,0
Hg ^{II}	4700	1090	121	16,9	5,9	3,9	2,8
Cs ^I	148	81	34,8	16,8	7,6	4,7	3,4
Be ^{II}	553	183	52	14,8	6,6	4,5	3,1
Ti ^{IV}	1410	461	71	14,6	6,5	4,5	3,4
V ^{IV}	495	157	35,6	14,0	4,7	3,0	2,5
Rb ^I	118	68	29,1	13,4	6,6	4,1	2,9
K ^I	99	59	26,2	11,4	5,7	3,5	2,6
Te ^{IV}	40,3	19,7	8,5	5,0	2,4	0,6	0,2
Pd ^{II}	97	62	23,5	9,1	3,4	2,7	2,5
Rh ^{III}	78	44,7	19,5	7,8	4,1	2,1	1,0
Na ^I	54	29,4	12,7	6,3	3,4	2,0	1,3
Lv ^I	33,1	18,6	8,0	3,9	2,6	1,7	1,1
V ^V	20,0	10,9	4,9	2,0	1,2	0,8	0,5
Mo ^{VI}	10 ⁻³	5,2	2,9	1,6	1,0	0,8	0,6
Nb ^V	11,6	6,3	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1
Se ^{IV}	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As ^{III}	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Данные взяты из: Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. T. C. "Anal. Chem.," 1965, 37, 107.

Таблица 45. Коэффициенты распределения (*D*) элементов при их сорбции сильнокислотным катионитом (AG50W-X8) из растворов серной кислоты

Катион	Концентрация H ₂ SO ₄ , M						
	0,05	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
La ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1860	329	68	24,3	12,1
Ce ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1800	318	66	23,8	11,8
Sm ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1460	269	56	20,1	10,0
Y ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1380	253	49,9	18,0	9,4
Yb ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1330	249	48,1	17,3	8,8
Gd ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1390	246	46,6	17,9	8,9
Er ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	1300	242	48,6	16,7	8,5
Bi ^{III}	> 10 ⁴	> 10 ⁴	6800	235	32,3	11,3	6,4
Ga ^{III}	> 10 ⁴	3500	618	137	26,7	10,0	4,9
Al ^{III}	> 10 ⁴	8300	540	126	27,9	10,6	4,7
Hg ^{II}	7900	1790	321	103	34,7	16,8	12,2
In ^{III}	> 10 ⁴	3190	376	87	17,2	6,5	3,8
Mn ^{II}	1590	610	165	59	17,4	8,9	5,5
Fe ^{III}	> 10 ⁴	2050	255	58	13,5	4,6	1,8
Cr ^{III}	198	176	126	55	18,7	0,9	0,2
Th ^{IV}	> 10 ⁴	3900	263	52	9,0	3,0	1,8
Tl ^I	452	236	97	49,7	20,6	11,6	8,7
Tl ^{III}	6500	1490	205	47,4	12,0	7,2	5,2
V ^{IV}	1230	490	140	46,6	11,5	2,4	0,4
Ni ^{II}	1390	590	140	46,0	16,5	6,1	2,8
Fe ^{II}	1600	560	139	46,0	15,3	9,8	6,6
Cd ^{II}	1420	540	144	45,6	14,8	6,6	4,3
Zn ^{II}	1570	550	135	43,2	12,2	4,9	4,0
Co ^{II}	1170	433	126	42,9	14,2	6,2	5,4
Cu ^{II}	1310	505	128	41,5	13,2	5,7	3,7
Mg ^{II}	1300	484	124	41,5	13,0	5,6	3,4
Sc ^{III}	5600	1050	141	34,9	8,5	4,4	3,4
Be ^{II}	840	305	79	27,0	8,2	3,9	2,6
Cs ^I	175	108	52	24,7	9,1	4,8	3,5
Rb ^I	148	91	43,8	21,3	8,3	4,4	3,1
K ^I	138	86	41,1	19,4	7,4	3,7	2,9
Rh ^{III}	80	49,3	28,5	16,2	4,5	2,2	1,3
Pd ^{II}	109	71	32,5	13,9	6,0	3,8	2,7
Hf ^{IV}	2690	1240	160	12,1	1,7	1,0	0,7
U ^{VI}	596	118	29,2	9,6	3,2	2,3	1,8
Ti ^{IV}	395	225	45,8	9,0	2,5	1,0	0,4
Na ^I	81	47,7	20,1	8,9	3,7	2,6	1,7
Li ^I	48,0	28,2	11,7	5,8	3,0	1,6	1,1
Te ^{IV}	10 ⁻³	30,8	9,8	5,2	2,6	0,6	0,3
Zr ^{IV}	546	474	98	4,6	1,4	1,2	1,0
V ^V	27,1	15,2	6,7	2,8	1,2	0,7	0,4
Nb ^V	14,2	7,4	4,0	1,9	0,7	0,5	0,3
Mo ^{VI}	10 ⁻³	5,3	2,8	1,2	0,5	0,3	0,2
Se ^{IV}	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As ^{III}	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Данные взяты из: Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. T. C. "Anal. Chem.", 1965, 37, 108

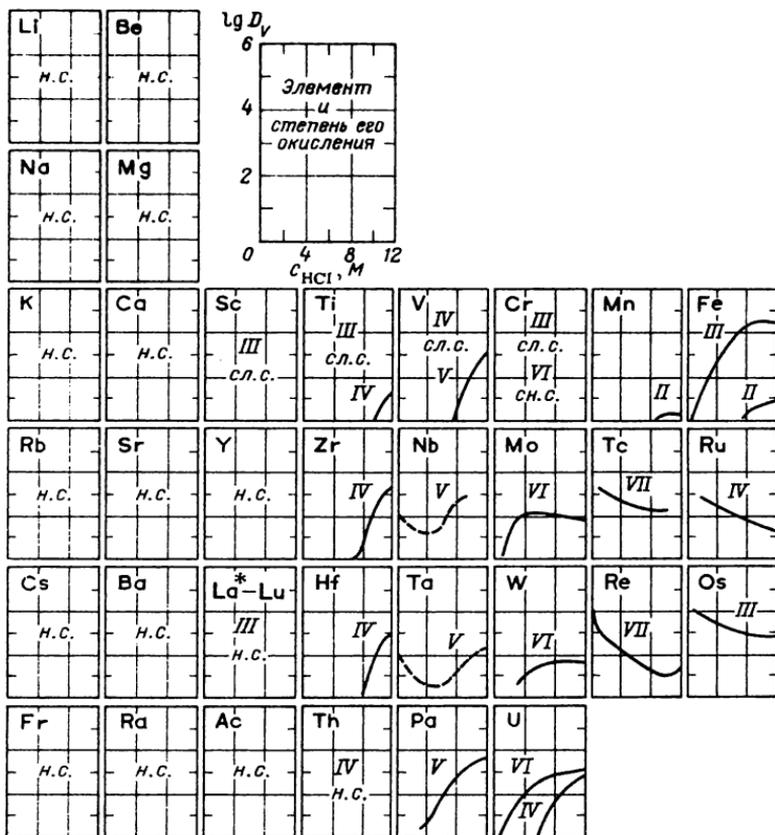


Рис. 38. Объемные коэффициенты распределения D_v элементов при их сорбции сильноосновным аннионом из растворов хлороводородной кислоты [Kraus

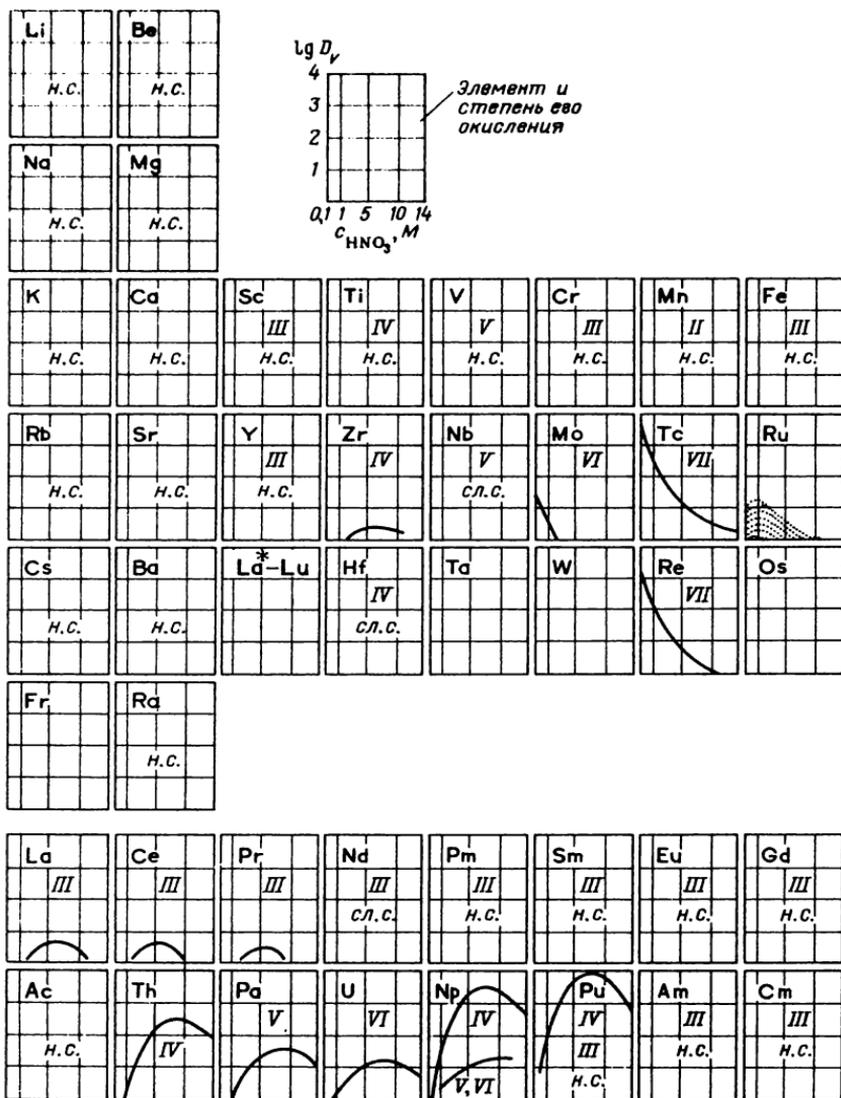


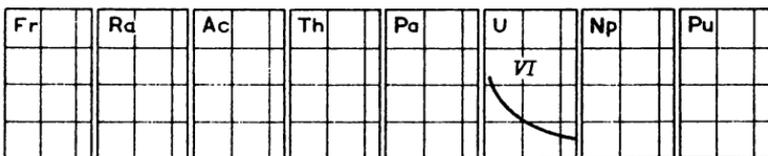
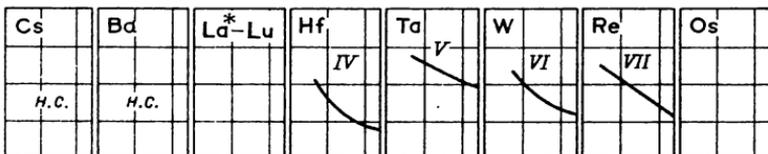
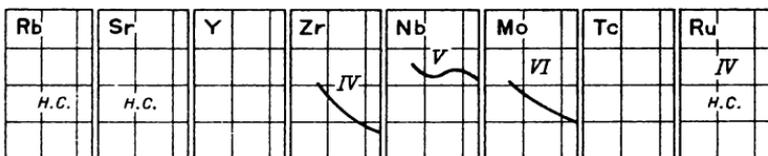
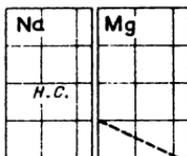
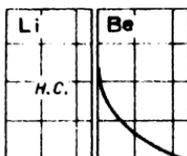
Рис. 39. Коэффициенты распределения D_D элементов при их сорбции сильноосновным анионом (Даузок I-X10) из растворов азотной кислоты [Faris T. P.,

				B III H.C.	C	N	O
				Al III H.C.	Si	P V H.C.	S
Co II H.C.	Ni II H.C.	Cu II H.C.	Zn II H.C.	Ga III H.C.	Ge	As V H.C.	Se
Rh III СЛ.С.	Pd II	Ag I H.C.	Cd II H.C.	In III H.C.	Sn IV СЛ.С.	Sb V H.C.	Te IV H.C.
Ir III H.C.	Pt	Au III	Hg II	Tl I СЛ.С. III	Pb II	Bi III	Po

Tb III H.C.	Dy III H.C.	Ho III H.C.	Er III H.C.	Tm III H.C.	Yb III H.C.	Lu III H.C.
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Buchanan R. F.: Anal. Chem. 36, 1158 (1964):

н.с. - не сорбируется из растворов 0,1 М HNO₃; сл.с. - слабо сорбируется



B	C	N	O	F
III				

Al	Si	P	S	Cl
III		III V I		

Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
II H.C.	II H.C.	I II H.C.	II H.C.	III H.C.		V III H.C.		

Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
III IV	II CH.C.	I H.C.	II H.C.	III H.C.	II IV	V CH.C. III	IV	

Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
	IV CH.C.	III CH.C.	II	I H.C. III	II СЛ.С.	III H.C.		

Am	Sm

Рис. 40. Коэффициенты распределения D_f элементов при их сорбции сильноосновным анионом (Дауэкс I-X10) из растворов фтороводородной кислоты [Faris T. P.: Anal. Chem. 32, 521 (1960)] н.с. - не сорбируется из растворов 1-24 M HF; сл.с. - слабо сорбируется; сн.с. - сильно сорбируется, $\lg D > 2$

Таблица 46. Коэффициенты распределения (D) элементов при их сорбции сильноосновным аннионитом (АСГ1-Х8) из растворов серной кислоты

Катион	Концентрация H_2SO_4 , M								
	0,005	0,015	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Cr(VI)	25000	18000	12000	7800	4400	2100	800	435	302
Mo(VI)	60000	527	533	671	484	232	52	13,7	4,6
W(VI)*	528	457	337	222	127	96	110
Mo(VI)*	2560	1400	451	197	74	43,3	33,0
Ir(IV)	1010	690	450	310	220	180	160	160	170
Ir(III)	625	525	388	270	218	160	118	92	75
Ta(V)*	1860	1070	310	138	50	11,4	3,9
Zr(IV)	Гидрол.	> 10 ³	1350	704	211	47,3	11,0	5,2	2,9
U(VI)	1160	1130	521	248	91	26,6	9,3	4,8	2,9
Hf(IV)	Гидрол.	> 10 ³	4700	701	57	12,0	3,2	1,9	1,2
Th(IV)	116	82	34,6	21,4	8,3	3,7	2,0	1,1	0,6
Sc(III)	64	44,5	21,5	10,9	4,8	2,6	1,5	0,9	0,5
V(V)*	370	102	45,4	10,9	4,6	2,5	2,1	1,9	1,9
Fe(III)	54	39,9	15,6	9,1	3,6	1,4	0,9	0,6	< 0,5
Nb(V)*	120	96	3,4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Bi(III)	17,7	4,7	2,1	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Rh(III)	39,0	30,0	12,8	5,4	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
V(V)	1410	320	6,5	3,3	1,6	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5
In(III)	7,4	5,1	2,4	0,8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cr(III)	5,1	3,4	2,1	0,7	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Se(IV)	8,1	5,3	1,1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
V(IV)	3,4	1,7	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As(III)	2,4	1,5	0,9	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As(V)	1,3	0,8	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ga(III)	1,2	0,8	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Yb(III)	1,2	0,8	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ti(IV)*	Гидрол.	Гидрол.	Гидрол.	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

* В присутствии H_2O_2 .

Данные взяты из: Strelow F. W. E., Bothma C. T. C. "Anal. Chem.," 1967, 39, 596.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mizuike A., Pinta M. - Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 1519.
2. Doležal J. et al. Decomposition Techniques in Inorganic Analysis. London, Iliffe Books Ltd., 1968.
3. Šulček Z. et al. - Crit. Rev. Anal. Chem., 1977, v. 6, p. 255.
4. Gorsuch T. T. The Destruction of Organic Matter, Oxford, Pergamon, 1970.
5. Старик И. Е. Основы радиохимии. Москва - Ленинград: Наука, 1959, 1969.
6. Beneš P., Majer V. Trace Chemistry of Aqueous Solutions - General Chemistry and Radiochemistry, Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier, 1980.
7. Paulhamus J. A. Airborne Contamination - In: Ultrapurity/M. Zief, R. Speights, eds., p. 255. New York: Marcel Dekker 1972.
8. Dams R. et al. - Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 861.
9. Morgan G. B. et al. - Science, 1970, v. 170, p. 289.
10. The Japan Radioisotope Association: Environmental Monitoring by Activation Analysis, p. 105. Tokyo, 1979.
11. Zoller W. H. et al. - Science, 1974, v. 183, p. 198.

12. Zief M., Mitchell J. W. Contamination Control in Trace Element Analysis, New York: Wiley, 1976.
13. Maienthal E. J.- U.S. Nat. Bur. Stds. Tech. Note, 1970, 545, p. 53.
14. Sandell E. B., Onishi H. Photometric Determination of Traces of Metals - General Aspects, New York: Wiley, 1978.
15. Massee R. et al.-Anal. Chim. Acta, 1981, v. 127, p. 181.
16. Kuehner E. C., Freeman D. H. Containers for Pure Substances. In: Purification of Inorganic and Organic Materials/Ed. M. Zief. New York: Marcel Dekker. 1969.
17. Kotz L. et al.-Talanta, 1979, v. 26, p. 681.
18. Adams P. B. Glass Containers for Ultrapure Solutions, In: Ultrapurity/M. Zief, R. Speights, eds., p. 293, New York: Marcel Dekker. 1972.
19. Robertson D. E. Contamination Problems in Trace-Element Analysis and Ultrapurification, In: Ultrapurity/M. Zief, R. Speights, eds., p. 207, New York: Marcel Dekker, 1972.
20. Hetherington G., Bell L. W. Vitreous Silica. In: Ultrapurity/M. Zief, R. Speights, eds., p. 353, New York: Marcel Dekker, 1972.
21. Thiers R. E. Separation, Concentration and Contamination, In: Trace Analysis/J. H. Yoe, H. J. Koch, Jr., eds., p. 637, New York: Wiley, 1957.
22. Thiers R. E. Contamination in Trace Element Analysis and its Control. In: Methods of Biochemical Analysis/Ed. D. Glick, Vol. 5, New York: Interscience, 1957, p. 273.
23. Vasilevskaya L. S. Working with High-Purity Materials, In: Analysis of High-purity Materials/Ed. I. P. Alimarin, p. 13, Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1968.
24. Mori S.-Anal. Chim. Acta, 1979, v. 108, p. 325.
25. Bothner M. H., Robertson D. E.-Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 592.
26. Cragin J. H.-Anal. Chim. Acta, 1979, v. 110, p. 313.
27. Thompson G., Bankston D. C.-Appl. Spectry, 1970, v. 24, p. 210.
28. Ando A.-Bunseki, 1975, v. 1975, p. 512.
29. Mizuike A., Iino A.-Anal. Chim. Acta, 1979, v. 111, p. 251.
30. Mizuike A., Iino A.-Ibid., 1981, v. 124, p. 427.
31. Mizuike A., Iino A.-Bunseki Kagaku, 1978, v. 27, p. 358.
32. Tschöpel P. et al.-Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, Bd 302, S. 1.
33. Karin R. W. et al.-Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 2296.
34. Moody J. R., Lindstrom R. M.-Ibid., 1977, v. 49, p. 2264.
35. Laxen D. P. H., Harrison R. M.-Ibid., 1981, v. 53, p. 345.
36. Rohda T.-Bunseki Kagaku, 1972, v. 21, p. 502, 506.
37. Kuehner E. C. et al.-Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 2050.
38. Mattinson J. M.-Ibid., 1972, v. 44, p. 1715.
39. Little K., Brooks J. D.-Ibid., 1974, v. 46, p. 1343.
40. Dabeka R. W. et al.-Ibid., 1976, v. 48, p. 1203.
41. Conway B. E. et al.-Ibid., 1973, v. 45, p. 1331.
42. Irving H., Cox J. J.-Analyst, 1958, v. 83, p. 526.
43. Kwestroo W., Visser J.-Ibid., 1965, v. 90, p. 297.
44. Veillon C., Reamer D. C.-Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 549.
45. Harai M., Mizuike A.-Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3753.
46. Reiner D., Poe D. P.-Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 889.
47. LaFleur P. D. ed., Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis, 2 Vols., Nat. Bur. Stds. Special Publication, 1976, p. 422.
48. Conway E. J. Microdiffusion Analysis and Volumetric Error, London. Crosby Lockwood, 1950.
49. Werner W., Tölg G.-Fresenius Z. Anal. Chem., 1975, Bd 276, S. 103.
50. Kirkbright G. F., Sargent M. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy, p. 637, London-New York-San Francisco, Academic Press, 1974.
51. Bricker J. L.-Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 492.
52. Larsen R. P., Ingber N. M.-Ibid., 1959, v. 31, p. 1084.
53. Melnick L. M. et al. (ed.) Determination of Gaseous Elements in Metals, New York: Wiley, 1974.
54. Grallath E., Tölg G.-Mikrochim. Acta 1978 II, 1978, p. 547.
55. Luke C. L.-Anal. Chem., 1949, v. 21, p. 1369; 1957, v. 29, p. 1227.
56. Mizuike A., Kondo A. Mikrochim. Acta 1971, 1971, p. 841.

57. Miwa T. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1972, v. 60, p. 475.
58. Miwa T. et al. *Bunseki Kagaku*, 1978, v. 27, p. 228.
59. Terada K. et al. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, v. 50, p. 396.
60. Sakamoto T. et al. *Bunseki Kagaku*, 1975, v. 24, p. 457.
61. Miyazaki A. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1977, v. 90, p. 119.
62. Thompson M. et al. *Analyst*, 1978, v. 103, 568, 705.
63. Pahlavanpour B. et al. *Ibid.*, 1980, v. 105, p. 756; 1981, v. 106, p. 467.
64. Andrae M.O., Froelich P.N., Jr. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 287.
65. Berndt H. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 296, S. 377.
66. Drinkwater J.E. *Analyst*, 1976, v. 101, p. 672.
67. Jin K. et al. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1979, v. 52, p. 2276; 1981, v. 54, p. 2934.
68. Subramanian K.S. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1981, Bd 305, S. 382.
69. Grallath E. et al. *Ibid.*, 1980, v. 302, p. 40.
70. Holt B.D. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, p. 124.
71. Ishihara Y. et al. *Bunseki Kagaku*, 1962, v. 11, p. 566.
72. Ishihara Y., Komuro H. *Ibid.*, 1963, v. 12, p. 380.
73. Terada K. et al. *Talanta*, 1975, v. 22, p. 41.
74. Luke C.L. *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, p. 1405.
75. Eberle A.R., Lerner M.W. *Ibid.*, 1960, v. 32, p. 146.
76. Freegarde M., Cartwright J. *Analyst*, 1962, v. 87, p. 214.
77. Oldfield J.H., Bridge E.P. *Ibid.*, 1960, v. 85, p. 97.
78. Mykytiuk A. et al. *Anal. Chem.*, 1976, v. 48, p. 1462.
79. Hoffmeister W. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1978, Bd 290, S. 289.
80. Boutron C. *Anal. Chim. Acta*, 1972, v. 61, p. 140.
81. Boutron C., Martin S. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 140.
82. Mizuike A., Takata Y. *Bunseki Kagaku*, 1963, v. 12, p. 1192.
83. Veleker T.J., Mehalchick E.J. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, p. 767.
84. Miyamoto M. *Bunseki Kagaku*, 1963, v. 12, p. 233.
85. Kawasaki K., Higo M. *Anal. Chim. Acta*, 1965, v. 33, p. 497.
86. Kometani T.Y. *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 2289.
87. Rees W.T. *Analyst*, 1962, v. 87, p. 202.
88. Pohl F.A., Bonsels W. *Mikrochim. Acta* 1960, p. 641; 1962, 1962, p. 97.
89. Ferri D., Buldini P.L. *Anal. Chim. Acta*, 1981, v. 126, p. 247.
90. Alimarin I.P. (ed.). *Analysis of High-Purity Materials, Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations*, 1968.
91. Luke C.L., Campbell M.E. *Anal. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1588; 1956, v. 28, p. 1340.
92. Brophy V.A. et al. *Ibid.*, 1954, v. 26, p. 430.
93. Heffelfinger R.E. et al. *Ibid.*, 1962, v. 34, p. 621.
94. Oldfield J.H., Mack D.L. *Analyst*, 1962, v. 87, p. 778.
95. Mack D.L. *Ibid.*, 1963, v. 88, p. 481.
96. Itsuki K., Kaji T. *Bunseki Kagaku*, 1959, v. 8, p. 703.
97. Bradshaw G., Rands J. *Analyst*, 1960, v. 85, p. 76.
98. Nishimura K. et al. *Bunseki Kagaku*, 1964, v. 13, p. 220.
99. Bush E.L. *Analyst*, 1963, v. 88, p. 614.
100. Yokosuka S., Shirakawa S. *Bunseki Kagaku*, 1958, v. 7, p. 363.
101. Schreiber E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1965, Bd 210, S. 93.
102. Jones R.H. *Analyst*, 1946, v. 71, p. 60.
103. Itsuki K. et al. *Bunseki Kagaku*, 1960, v. 9, p. 840.
104. Miyamoto M. *Ibid.*, 1961, v. 10, p. 98, 102.
105. Eiten N., Muschaweck J. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1964, Bd 206, S. 17.
106. Joshi B.D. et al. *Ibid.*, 1972, Bd 260, S. 107.
107. Bangia T.R., Joshi B.D. *Ibid.*, 1977, Bd 283, S. 191.
108. Neeb K.H. *Ibid.*, 1966, Bd 221, S. 200.
109. Geilmann W., Neeb R. *Angew. Chem.*, 1955, v. 67, p. 26.
110. Heinrichs H. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 294, S. 345.
111. Zilbershtein Kh. I. (ed.). *Spectrochemical Analysis of Pure Substances*, p. 245, Bristol, Adam Hilger Ltd., 1977.
112. Grallath E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1980, Bd 300, S. 97.
113. Winterkorn M. et al. *Mikrochim. Acta*, 1977, Suppl. 7, p. 27.
114. Pugh H., Waterman W.R. *Anal. Chim. Acta*, 1971, v. 55, p. 97.

115. *Harrison T.S., Spikings R.J.* -Ibid., 1973, v. 67, p. 145.
116. *Schoch P. et al.* Fresenius Z. Anal. Chem., 1974, Bd 271, S. 12.
117. *Ducret L., Cornet C.* -Anal. Chim. Acta, 1961, v. 25, p. 542.
118. *Meyer A. et al.* Fresenius Z. Anal. Chem., 1978, Bd 290, S. 292; 1981. Bd 305, S. 1.
119. *Han H.B. et al.* -Anal. Chim. Acta, 1981, v. 128, p. 9.
120. *Han H.B. et al.* -Ibid., 1982, v. 134, p. 3.
121. *Farzaneh A. et al.* -Fresenius Z. Anal. Chem., 1979, Bd 296, S. 383.
122. *Geilmann W. et al.* -Ibid., 1957, Bd 154, S. 418.
123. *Geilmann W.* -Ibid., 1958, Bd 160, S. 410.
124. *Geilmann W., Neeb K.H.* -Ibid., 1959, Bd 165, S. 251.
125. *Geilmann W., Estebaranz A.A.* -Ibid., 1962, Bd 190, S. 60.
126. *Neeb K.H.* -Ibid., 1963, Bd 194, S. 255.
127. *Geilmann W., Hepp H.* -Ibid., 1964, Bd 200, S. 241.
128. *Marshall R.R., Hess D.C.* -Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 960.
129. *Bächmann K. et al.* -Fresenius Z. Anal. Chem., 1979, Bd 294, S. 337; 1979, Bd 296, S. 374.
130. *Keck P.H. et al.* -Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 995.
131. *Mandelstam S.* -Appl. Spectry, 1957, v. 11, p. 157.
132. *O'Connell R.F.* -Ibid., 1964, v. 18, p. 179.
133. *Harrison S.H. et al.* -Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1685.
134. *Hall A., Godinho M.C.* -Anal. Chim. Acta, 1980, v. 113, p. 369.
135. *Beyer K.W., Aepli O.T.* -Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 1779.
136. *Bächmann K. et al.* -Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, Bd 301, S. 3.
137. *Spachidis C. et al.* -Ibid., 1981, Bd 306, S. 268.
138. *Sinclair V.M. et al.* -Analyst, 1966, v. 91, p. 582.
139. *Rajić S.R., Marković S.V.* -Anal. Chim. Acta, 1970, v. 50, p. 169.
140. *Takeuchi T. et al.* -J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1961, v. 64, p. 1367.
141. *Fukasawa T. et al.* -Bunseki Kagaku, 1973, v. 22, p. 280; 1977, v. 26, p. 200.
142. *Joshi B.D. et al.* -Mikrochim. Acta, 1974, 1974, p. 829.
143. *Neeb K.H.* -Fresenius Z. Anal. Chem., 1964, Bd 200, S. 278.
144. *Neeb K.H.* -Ibid., 1965, Bd 211, S. 334.
145. *Hirano S. et al.* -Bunseki Kagaku, 1969, v. 18, p. 574, 1270.
146. *Koch W.* Metallkundliche Analyse, Dusseldorf: Verlag Stahleisen. 1965.
147. *Bächmann K.* -Talanta, 1982, v. 29, p. 1.
148. *Morrison G.H., Freiser H.* Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1957.
149. *Stary J.* The Solvent Extraction of Metal Chelates, New York: Macmillan, 1964.
150. *Marcus Y., Kertes A.S.* Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, London - New York - Sydney - Toronto: Wiley - Interscience, 1969.
151. *Zolotov Yu. A.* Extraction of Chelate Compounds. Ann Arbor: Humphery Science Publ., 1970.
152. *Koch O.G., Koch-Dedic G.A.* Handbuch der Spurenanalyse, Teil 1. Berlin: Springer, 1974.
153. *Sekine T., Hasegawa Y.* Solvent Extraction Chemistry Fundamentals and Applications, New York: Marcel Dekker, 1977.
154. *Tanimura T. et al.* -Science, 1970, v. 169, p. 54.
155. *Motojima K.* Progress in Nuclear Energy, Ser. IX. Analytical Chemistry. Oxford: Pergamon, 1967, Vol. 8, Part 1, p. 49.
156. *Perrin D.D.* Masking and Demasking of Chemical Reaction. New York: Wiley - Interscience, 1970.
157. *Perrin D.D.* Masking and Demasking of Chemical Reactions. New York, Wiley - Interscience, 1970.
158. *Wytttenbach A., Bajo S.* -Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1813.
159. *Klinkhammer G.P.* -Ibid., 1980, v. 52, p. 117.
160. *Āanke M. et al.* -J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem Sect., 1971, v. 92, p. 983.
161. *Armannsson H.* -Anal. Chim. Acta, 1979, v. 110, p. 21.
162. *Smith R.G., Jr., Windom H.L.* -Ibid., 1980, v. 113, p. 39.
163. *Shigematsu T. et al.* -Bunseki Kagaku, 1973, v. 22, p. 1162.
164. *Korkisch J., Sorio A.* Anal. Chim. Acta, 1975, v. 79, p. 207.
165. *Tweeten T.N., Knoeck J.W.* Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 64.

166. *Lo J. M. et al.* Ibid., 1977, v. 49, p. 1146.
167. *Yamazaki M. et al.* *Bunseki Kagaku*, 1981, v. 30, p. 40.
168. *Gilbert T.R., Clay A.M.* *Anal. Chim. Acta*, 1973, v. 67, p. 289.
169. *Aldous K.M. et al.* *Anal. Chem.*, 1975, v. 47, p. 1034.
170. *Jan T.K., Young D.R.* Ibid., 1978, v. 50, p. 1250.
171. *Sperling K.R.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1978, Bd 292, S. 113.
172. *Bone K.M., Hibbert W.D.* *Anal. Chim. Acta*, 1979, v. 107, p. 219.
173. *Danielsson L.-G. et al.* Ibid., 1978, v. 98, p. 47.
174. *McLeod C.W. et al.* *Analyst*, 1981, v. 106, p. 419.
175. *Dornemann A., Kleist H.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1978, Bd 291, S. 349.
176. *Mizuno T.-J.* *Chem. Soc. Japan*, 1973, 1973, p. 1904.
177. *Brooks R.R.* *Talanta*, 1965, v. 12, p. 505, 511.
178. *Jones M. et al.* *Anal. Chim. Acta*, 1973, v. 63, p. 210.
179. *Suzuki M. et al.* *Talanta*, 1965, v. 12, p. 989.
180. *Yanagisawa M. et al.* Ibid., 1967, v. 14, p. 933.
181. *Watanabe K., Kawagaki K.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, v. 48, p. 1812.
182. *Mereček J., Singer E.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1964, Bd 203, S. 336.
183. *Hubbard G.L., Green T.E.* *Anal. Chem.*, 1966, v. 38, p. 428.
184. *Koch O.G.* *Mikrochim. Acta*, 1958, 1958, p. 402.
185. *Luke C.L., Campbell M.E.* *Anal. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1588.
186. *Payne S.T.* *Analyst*, 1952, v. 77, p. 278.
187. *Fowler E.W.* Ibid., 1963, v. 88, p. 380.
188. *Veteker T.J.* *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, p. 87.
189. *Takahisa M. et al.* *Bunseki Kagaku*, 1971, v. 20, p. 188.
190. *Kawakubo S. et al.* Ibid., 1981, v. 30, p. 594.
191. *Fuller C.W., Whitehead J.* *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 68, p. 407.
192. *Sanzolone R.F. et al.* Ibid., 1979, v. 105, p. 247.
193. *Koch O.G.* *Mikrochim. Acta*, 1958, 1958, p. 92, 151, 347.
194. *Apple R.F., White J.C.* *Talanta*, 1966, v. 13, p. 43.
195. *Delves H.T. et al.* *Analyst*, 1971, v. 96, p. 260.
196. *Amore F.* *Anal. Chem.*, 1974, v. 46, p. 1597.
197. *Leitner S.S., Savory J.* *Anal. Chim. Acta*, 1975, v. 74, p. 133.
198. *Willis J.B.* *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, p. 614.
199. *Ružicka J., Starý J.* *Substoichiometry in Radiochemical Analysis*, Oxford: Pergamon, 1968.
200. *Donaldson E.M., Inman W.R.* *Talanta*, 1966, v. 13, p. 489.
201. *Bankmann E., Specker H.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1958, Bd 162, S. 18.
202. *Carson R.* *Analyst*, 1958, v. 83, p. 472.
203. *Pohl F.A., Bonsels W.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1958, Bd 161, S. 108.
204. *Nishimura K., Imai T.* *Bunseki Kagaku*, 1964, v. 13, p. 518.
205. *Marczenko Z. et al.* *Talanta*, 1974, v. 21, p. 93.
206. *Jackson H., Phillips D.S.* *Analyst*, 1962, v. 87, p. 712.
207. *Parissakis G., Issopoulos P.B.* *Mikrochim. Acta*, 1965, 1965, p. 28.
208. *Futekov L. et al.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1981, Bd 306, S. 381.
209. *Hirano S. et al.* *Bunseki Kagaku*, 1960, v. 9, p. 164.
210. *Korenaga T.* *Mikrochim. Acta* 1979 I, 1979, p. 435.
211. *Burke K.E.* *Analyst*, 1972, v. 97, p. 19.
212. *Burke K.E.* *Talanta*, 1974, v. 21, p. 417.
213. *Jackwerth E.* *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1964, Bd 206, S. 335.
214. *Jackwerth E., Schneider E.-L.* Ibid., 1965, Bd 207, S. 188.
215. *Nakamura H. et al.* *Bunseki Kagaku*, 1964, v. 13, p. 509.
216. *Hirano S. et al.* *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1959, v. 62, p. 622.
217. *Hirano S. et al.* *Bunseki Kagaku*, 1962, v. 11, p. 1127.
218. *Knapp J.R. et al.* *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, p. 1374.
219. *Kuroha T. et al.* *Bunseki Kagaku*, 1971, v. 20, p. 1137.
220. *Tsukahara I., Yamamoto T.* *Anal. Chim. Acta*, 1972, v. 61, p. 33; 1973, v. 63, p. 464; 1982, v. 135, p. 235.
221. *Tsukahara I., Tanaka M.* Ibid., 1980, v. 116, p. 383.
222. *Tsukahara I., Tanaka M.* *Talanta*, 1980, v. 27, p. 655.
223. *Tsukahara I., Yamamoto T.* Ibid., 1981, v. 28, p. 585.
224. *Yang M.H. et al.* *J. Radioanal. Chem.*, 1977, v. 37, p. 801.

225. *Utsumi S. et al.*-J. Chem. Soc Japan 1974, 1974, p. 1073.
226. *Heffelfinger R.E. et al.*-Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 112.
227. *Rooney R.C.*-Analyst, 1958, v. 83, p. 83.
228. *Répas P. et al.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1965, Bd 207, S. 263.
229. *Owens E.B.*-Appl. Spectry, 1959, v. 13, p. 105.
230. *Oldfield J.H., Bridge E.P.*-Analyst, 1961, v. 86, p. 267.
231. *Monnier D., Prod'hom G.*-Anal. Chim. Acta, 1964, v. 31, p. 101.
232. *Ramamurty C.K. et al.*-Mikrochim. Acta 1980 1, 1980, p. 79.
233. *Kakumoto S.*-Bunseki Kagaku, 1964, v. 13, p. 1016.
234. *Utsuki K., Nishino K.*-Ibid., 1960, v. 9, p. 557.
235. *Miyamoto M.*-Ibid., 1960, v. 9, p. 748, 753, 869; 1961, v. 10, p. 217.
236. *Cordis V. et al.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1976, Bd 279, S. 355.
237. *Pohl F.A., Bonsels W.*-Mikrochim. Acta 1961, 1961, p. 314.
238. *Miyamoto M.*-Bunseki Kagaku, 1960, v. 9, p. 925.
239. *Duke J.F.* Ultrapurification of Semiconductor Materials/M.S. Brooks, J.K. Kennedy, eds. New York: Macmillan, 1962, p. 356.
240. *Nishimura K., Imui T.*-Bunseki Kagaku, 1964, v. 13, p. 423.
241. *Jackwerth E.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 19, Bd 202, S. 81; 1964, Bd 206, S. 269.
242. *Jackwerth E.*-Ibid., 1965, Bd 211, S. 254.
243. *Jackwerth E.*-Ibid., 1966, Bd 216, S. 73.
244. *Motojima K. et al.*-Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 571.
245. *Osumi Y. et al.*-Bunseki Kagaku, 1971, v. 20, p. 1393.
246. *Bangia T.R. et al.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1982, Bd 310, S. 410.
247. *Startseva E.A. et al.*-Ibid., 1980, Bd 300, S. 28.
248. *Busev A.I. et al.*-Talanta, 1972, v. 19, p. 173.
249. *Murata K. et al.*-Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 805.
250. *Kawamoto H., Akaiwa H.*-Chem. Lett. 1973, 1973, p. 259.
251. *Fujinaga T. et al.*-Bunseki Kagaku, 1969, v. 18, p. 398, 1113; 1971, v. 20, p. 1255; 1976, v. 25, p. 313.
252. *Fujinaga T. et al.*-Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2090; 1975, v. 48, p. 899.
253. *Fujinaga T., Puri B.K.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1974, Bd 269, S. 340.
254. *Puri B.K. et al.*-Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 3415.
255. *Kawase A. et al.*-Bunseki Kagaku, 1981, v. 30, p. 229.
256. *Barney J.E., II.*-Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 1283.
257. *Barney J.E., II, Haight G.P., Jr.*-Ibid., 1955, v. 27, p. 1285.
258. *Nelson K.H., Grimes M.D.*-Ibid., 1960, v. 32, p. 594.
259. *Samuel B.W., Brunnock J.V.*-Ibid., 1961, v. 33, p. 203.
260. *Lancaster W.A., Everingham M.R.*-Ibid., 1964, v. 36, p. 246.
261. *Haas C.S. et al.*-Ibid., 1964, v. 36, p. 245.
262. *Taguchi I.*-Bunseki, 1979, 1979, p. 370.
263. *Kamada H. (ed.)* Modern Methods of State Analysis of Steels. Tokyo: AGNE Pub. Inc., 1979.
264. *Tsukahara I. et al.*-Bunseki Kagaku, 1969, v. 18, p. 1229, 1236.
265. *Tsukahara I.*-Ibid., 1970, v. 19, p. 1496, 1502; 1971, v. 20, p. 596; 1972, v. 21, p. 370.
266. *Tsukahara I., Yabuki E.*-J. Japan Inst. Metals, 1972, v. 36, p. 66.
267. Analytical Methods Committee: Methods for the Determination of Trace Impurities in Aluminum. Tokyo, Japan Light Metal Association, 1978, p. 152.
268. *Matsumoto K. et al.*-Anal. Chim. Acta, 1980, v. 115, p. 149.
269. *Simensen C.J., Strand G.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1981, Bd 308, S. 11.
270. *Matsumoto K. et al.*-Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, p. 20.
271. *Matsumoto K. et al.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1981, Bd 309, S. 398.
272. *Matsumoto K.*-Anal. Chim. Acta, 1981, v. 123, p. 297.
273. *Jackwerth E., Kulok A.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1971, Bd 257, S. 28.
274. *Jackwerth E., Messerschmidt J.* Ibid., 1975, Bd 274, S. 205.
275. *Jackwerth E., Messerschmidt J.* Anal. Chim. Acta, 1976, v. 87, p. 341.
276. *Höhn R., Jackwerth E.*-Erzmetall, 1976, Bd 29, S. 279.
277. *Jackwerth E. et al.*-Fresenius Z. Anal. Chem., 1972, Bd 260, S. 177.
278. *Jackwerth E. et al.* Ibid., 1973, Bd 264, S. 1.
279. *Höhn R., Jackwerth E.* Ibid., 1976, Bd 282, S. 21.

280. Höhn R. et al. *Spectrochim. Acta*, 1974, B, v. 29, p. 225.
281. Jackwerth E. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1977, v. 94, p. 225.
282. Höhn R., Jackwerth E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1978, Bd 289, S. 47.
283. Matsumoto K., Kiba T. *Bunseki Kagaku*, 1981, v. 30, p. 12.
284. Kiba T. et al. *Ibid.*, 1975, v. 24, p. 116.
285. Matsumoto K. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1981, Bd 305, S. 370.
286. Luke C.L., Flaschen S.S. *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, p. 1406.
287. Parker C.A., Barnes W.J. *Analyst*, 1960, v. 85, p. 828.
288. Morrison G.H., Rupp R.L. *Anal. Chem.*, 1957, v. 29, p. 892.
289. Newton D.C. et al. *Analyst*, 1960, v. 85, p. 870.
290. Fukuda K. et al. *Bunseki Kagaku*, 1974, v. 23, p. 75.
291. Rynastewicz J. et al. *Anal. Chem.*, 1954, v. 26, p. 935.
292. Mizuike A. et al. *Talanta*, 1972, v. 19, p. 527.
293. Mizuike A., Fukuda K. *Mikrochim. Acta* 1975 I, 1975, p. 281.
294. Mizuike A., Kono T. *Ibid.*, 1970, 1970, p. 665.
295. Mizuike A. et al. *Ibid.*, 1970, 1970, p. 1095.
296. Mizuike A., Fukuda K. *Ibid.*, 1972, 1972, p. 257.
297. Furman N.H. (ed.) *Standard Methods of Chemical Analysis*, Vol. I, Princeton, N.J. - New York - Toronto - London, D. Van Nostrand, 1962, p. 475.
298. Beamish F.E. *Talanta*, 1967, v. 14, p. 1133.
299. Beamish F.E., Van Loon J.C. *Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals*, Oxford: Pergamon, 1972.
300. Davies B.E. (ed.) *Applied Soil Trace Elements*, Chichester - New York - Brisbane - Toronto: Wiley, 1980.
301. Salutsky M.L. *Precipitates - Their Formation, Properties, and Purity*, In: *Treatise on Analytical Chemistry*/I.M. Kolthoff and P.J. Elving, eds., Part I, Vol. 1, Chap. 18, p. 733, New York: Interscience, 1959.
302. Hermann J.A., Suttle J.F. *Precipitation and Crystalization*, In: *Treatise on Analytical Chemistry*/I.M. Kolthoff and P.J. Elving, eds., Part I, Vol. 3, Chap. 32, p. 1367, New York: Interscience, 1961.
303. Kolthoff I.M. et al. *Quantitative Chemical Analysis*, London: Macmillan, 1969.
304. Gordon L. et al. *Precipitation from Homogeneous Solution*, New York: Wiley, 1959.
305. Jackwerth E. *Pure a. Appl. Chem.*, 1979, v. 51, p. 1149.
306. Englis D.T., Burnett B.B. *Anal. Chim. Acta*, 1955, v. 13, p. 574.
307. Katsura T. *Bunseki Kagaku*, 1961, v. 10, p. 1323.
308. Jackwerth E. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1972, Bd 260, S. 101.
309. Meyer J. *Ibid.*, 1966, Bd 219, S. 147.
310. Meyer J. *Ibid.*, 1967, Bd 231, S. 241.
311. Luke C.L. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, p. 836.
312. Mutano N., Kawase A. *Bunseki Kagaku*, 1962, v. 11, p. 346.
313. Kawase A. *Ibid.*, 1962, v. 11, p. 1162.
314. Luke C.L. *Anal. Chem.*, 1955, v. 27, p. 1150.
315. Hair R.P., Newman E.J. *Analyst*, 1964, v. 89, p. 42.
316. Jackwerth E., Willmer P.G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1976, Bd 279, S. 23.
317. Shigetomi Y., Hirota Y. *Bunseki Kagaku*, 1975, v. 24, p. 148.
318. Marczenko Z. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1981, v. 10, p. 195.
319. Luke C.L. *Anal. Chim. Acta*, 1968, v. 41, p. 237.
320. Hirokawa K. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1972, Bd 260, S. 4.
321. Kessler J.E., Mitchell J.W. *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, p. 1644.
322. Kessler J.E. et al. *Talanta*, 1979, v. 26, p. 21.
323. Ujihira Y. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 1963, v. 84, p. 642.
324. Okochi H., Sudo E. *Bunseki Kagaku*, 1973, v. 22, p. 431.
325. Chan Y.K., Riley J.P. *Anal. Chim. Acta*, 1965, v. 33, p. 36.
326. Chan K.M., Riley J.P. *Ibid.*, 1966, v. 34, p. 337.
327. Chuecas L., Riley J.P. *Ibid.*, 1966, v. 35, p. 240.
328. Kouimtzis Th.A. et al. *Ibid.*, 1981, v. 123, p. 315.
329. Shimizu T. et al. *Bunseki Kagaku*, 1981, v. 30, p. 113.
330. Hudnik V. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 98, p. 39.
331. Bruninx E., Van Meyl E. *Ibid.*, 1975, v. 80, p. 85.
332. Kaneko E. *Bunseki Kagaku*, 1978, v. 27, p. 250.

333. Shimizu T., Sakai K.- J. Chem. Soc. Japan 1981, 1981, p. 26.
334. Shigematsu T. et al.-Ibid. Pure Chem. Sect., 1964, v. 85, p. 490.
335. Sato A., Saitoh N.-Bunseki Kagaku, 1976, v. 25, p. 663.
336. Abu-Hilal A. H., Riley J. P.- Anal. Chim. Acta, 1981, v. 131, p. 175.
337. Tsuyama A., Nakashima S.- Bunseki Kagaku, 1980, v. 29, p. 81.
338. Shigetomi Y.-Ibid., 1975, v. 24, p. 699.
339. Portmann J. E., Riley J. P.- Anal. Chim. Acta, 1966, v. 35, p. 35.
340. Chan K. M., Riley J. P.- Ibid., 1966, v. 36, p. 220.
341. Ishibashi M. et al.- J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., 1962, v. 83, p. 295.
342. Owa T. et al.- Bunseki Kagaku, 1972, v. 21, p. 878.
343. Reinhardt K. H., Müller H. J.- Fresenius Z. Anal. Chem., 1978, Bd 292, S. 359.
344. Perry D. L. et al.- Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 1048.
345. Shigematsu T. et al.- J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., 1963, v. 84, p. 336.
346. Weiss H. V., Lai M. G.- Anal. Chim. Acta, 1963, v. 28, p. 242.
347. Weiss H. V. et al.- Ibid., 1961, v. 25, p. 550.
348. Weiss H. V., Lai M. G.- Talanta, 1961, v. 8, p. 72.
349. Lai M. G., Weiss H. V.- Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 1012.
350. Portmann J. E., Riley J. P.- Anal. Chim. Acta, 1964, v. 31, p. 509.
351. Gohda S.- Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 1704.
352. Liardon O., Ryan D. E.- Anal. Chim. Acta, 1976, v. 83, p. 421.
353. Weiss H. V. et al.- Ibid., 1979, v. 104, p. 337.
354. Shigematsu T. et al.- Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 609.
355. Riley J. P., Topping G.- Anal. Chim. Acta, 1969, v. 44, p. 234.
356. Silvey W. D., Brennan R.- Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 784.
357. Vanderstappen M. G., Van Grieken R. E.- Talanta, 1978, v. 25, p. 653.
358. Watanabe H. et al.- Ibid., 1972, v. 19, p. 1363.
359. Panayappan R. et al.- Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 1125.
360. Watanabe H., Ueda T.- Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 411.
361. Yang C. Y. et al.- Analyst, 1981, v. 106, p. 385.
362. Takemoto S. et al.- Bunseki Kagaku, 1976, v. 25, p. 40.
363. Scheubeck E.- Mikrochim. Acta 1980 II, 1980, p. 283.
364. Scheubeck E. et al.- Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, Bd 303, S. 257.
365. Pik A. J. et al.- Anal. Chim. Acta, 1979, v. 110, p. 61.
366. Boyle E. A., Edmond J. M.- Ibid., 1977, v. 91, p. 189.
367. Krishnamurty K. V., Reddy M. M.- Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 222.
368. Caravajal G. S. et al.- Anal. Chim. Acta, 1982, v. 135, p. 205.
369. Satake M. et al.- Mikrochim. Acta 1980 I, 1980, p. 455.
370. Tanaka K.- Bunseki Kagaku, 1961, v. 10, p. 612.
371. Itsuki K. et al.- Ibid., 1959, v. 8, p. 804; 1960, v. 9, p. 840.
372. Sudo N., Inoue S.- Ibid., 1969, v. 18, p. 717.
373. Okochi H., Sudo E.- Ibid., 1971, v. 20, p. 683.
374. Yanagihara T. et al.- Ibid., 1961, v. 10, p. 467.
375. Ishibashi M. et al.- Ibid., 1958, v. 7, p. 553.
376. Okochi H., Sudo E.- Ibid., 1969, v. 18, p. 1376; 1970, v. 19, p. 659.
377. Kato K.- Ibid., 1981, v. 30, p. 73.
378. Ko R., Anderson P.- Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 177.
379. Reichel W., Bleakley B. G.- Ibid., 1974, v. 46, p. 59.
380. Sudo E., Okochi H.- Bunseki Kagaku, 1969, v. 18, p. 501.
381. Sudo E., Ogawa H.- J. Japan Inst. Metals, 1964, v. 28, p. 421.
382. Young P. N. W.- Analyst, 1974, v. 99, p. 588.
383. Yoshimura W.- Bunseki Kagaku, 1981, v. 30, p. 347.
384. Mizuike A. et al.- Mikrochim. Acta 1974, 1974, p. 915.
385. Wurzinger H., Müller K.- Fresenius Z. Anal. Chem., 1977, Bd 284, S. 101.
386. Harada Y.- Bunseki Kagaku, 1982, v. 31, p. 130.
387. Koch O. G.- Fresenius Z. Anal. Chem., 1973, Bd 265, S. 29.
388. Miyamoto M.- Bunseki Kagaku, 1961, v. 10, p. 438.
389. Luke C. L.- Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 1680.
390. Blakeley St. J. H. et al.- Ibid., 1973, v. 45, p. 1941.
391. Hirose A., Ishii D.- J. Radioanal. Chem., 1974, v. 20, p. 17.
392. Ko R., Weiler M. R.- Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 85.
393. Kallmann S. et al.- Ibid., 1960, v. 32, p. 1278.

394. Nakajima T. et al. *Bunseki Kagaku*, 1970, v. 19, p. 1183.
395. Ishii D., Takeuchi T. *Ibid.*, 1962, v. 11, p. 174.
396. Yamagihara T. et al. *Ibid.*, 1959, v. 8, p. 576.
397. Jackwerth E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1968, Bd 235, S. 235.
398. Jackwerth E. et al. *Ibid.*, 1969, Bd 247, S. 149.
399. Jackwerth E. *Ibid.*, 1970, Bd 251, S. 353.
400. Luke C.L. *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, p. 572.
401. Grünwald P. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1976, Bd 279, S. 187.
402. Kujirai O. et al. *Talanta*, 1982, v. 29, p. 27.
403. Hirano S., Ujihira Y. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1963, v. 66, p. 939.
404. Veale C.R., Wood R.G. *Analyst*, 1960, v. 85, p. 371.
405. Jackwerth E. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 299, S. 362.
406. Pakalns P. *Anal. Chim. Acta*, 1971, v. 57, p. 51.
407. Yoshikawa S., Nakamura R. *Bunseki Kagaku*, 1981, v. 30, p. 17.
408. Berndt H., Messerschmidt J. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 299, S. 28.
409. Dehm R.L. et al. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, p. 607.
410. Farquhar M.C. et al. *Ibid.*, 1966, v. 38, p. 208.
411. Jackwerth E., Salewski S. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1982, Bd 310, S. 108.
412. Volland G. et al. *Anal. Chem.*, 1977, v. 90, p. 15.
413. Batley G.E., Matousek J.P. *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 2031; 1980, v. 52, p. 1570.
414. Torsi G. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1981, v. 124, p. 143.
415. Lingane J.J. *Electroanalytical Chemistry*, New York, Interscience, 1958.
416. Neeb R. *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Weinheim/Bergstr., Verlag Chemie GmbH, 1969.
417. Brainina Kh.Z. *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, New York: Wiley, 1974.
418. Vydra F. et al. *Electrochemical Stripping Analysis*, Chichester: Ellis Horwood, 1976.
419. Mizuike A. et al. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, v. 42, p. 253.
420. Thomassen Y. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1976, v. 83, p. 103.
421. Mizuike A. et al. *Radioisotopes (Tokyo)*, 1968, v. 17, p. 199.
422. Vassos B.H. et al. *Anal. Chem.*, 1973, v. 45, p. 792.
423. Boslett J.A., Jr. et al. *Ibid.*, 1977, v. 49, p. 1734.
424. Lux F. *Radiochim. Acta*, 1962, v. 1, p. 20.
425. Lund W. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1976, v. 81, p. 319.
426. Malissa H., Marr I.L. *Mikrochim. Acta* 1971, 1971, p. 241.
427. Lund W., Larsen B.V. *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 70, p. 299; 1974, v. 72, p. 57.
428. Schaller K.-H. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1971, Bd 256, S. 123.
429. Miwa T. et al. *Bunseki Kagaku*, 1978, v. 27, p. 228.
430. Mizuike A., Mitsuya N. *Ibid.*, 1968, v. 17, p. 1259.
431. Maxwell J.A., Graham R.P. *Chem. Rev.*, 1950, p. 46, p. 471.
432. Page J.A. et al. *Analyst*, 1962, v. 87, p. 245.
433. Alimarin I.P., Petrikova M.N. *Inorganic Ultramicroanalysis*, Oxford, Pergamon, 1964.
434. Herringshaw J.F., Kassir Z.M. *Analyst*, 1962, v. 87, p. 923.
435. Schmidt W.E., Bricker C.E. *J. Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, p. 623.
436. Erdey-Gruz T., Vazsonyi-Zilahy A. *Z. Physik. Chem.*, 1936, Bd A177, S. 292.
437. Furman N.H. et al. *J. Wash. Acad. Sci.*, 1948, v. 38, p. 159.
438. Casto C.C. *Analytical Chemistry of the Manhattan Project/Ed. C.J. Rodden*. New York: McGraw-Hill, 1950, p. 511.
439. Sambucetti C.J. et al. *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Geneva, 1955, Vol. 8, p. 266, New York, United Nations, 1956.
440. Mizuike A., Hirano S. *Bunseki Kagaku*, 1958, v. 7, p. 545.
441. Mizuike A., Hirano S. *Proc. 2nd Symp. At. Energy*, Tokyo, 1958, vol. 3, p. 6.
442. Hirano S. et al. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1959, v. 62, p. 1491.
443. Hirano S. et al. *Bunseki Kagaku*, 1959, v. 8, p. 827.
444. Malvano R. *Anal. Chim. Acta*, 1967, v. 38, p. 341.
445. Taylor J.K., Smith S.W. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 1956, v. 56, p. 301.
446. Tölg G. *Talanta*, 1974, v. 21, p. 327.
447. Jensen F.O. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 72, p. 245.

448. *Batley G.E.* - *Ibid.*, 1981, v. 124, p. 121.
449. *Jørstad K., Salbu B.* - *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, p. 672.
450. *Center E.J. et al.* - *Ibid.*, 1951, v. 23, p. 1134.
451. *Spitz E.W. et al.* - *Ibid.*, 1954, v. 26, p. 304.
452. *Donaldson E.M.* - *Talanta*, 1981, v. 28, p. 461.
453. *Chirside R.C. et al.* - *Analyst*, 1957, v. 82, p. 18.
454. *Rooney R.C.* - *Ibid.*, 1958, v. 83, p. 546.
455. *Meites L.* - *Anal. Chem.*, 1955, v. 27, p. 977.
456. *Hirano S., Mizuike A.* - *Bunseki Kagaku*, 1959, v. 8, p. 746.
457. *Mizuike A. et al.* - *Mikrochim. Acta* 1973, 1973, p. 291.
458. *Hirano S., Mizuike A.* - *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1959, v. 62, p. 1497.
459. *Mizuike A.* - *Talanta*, 1962, v. 9, p. 948.
460. *Mizuike A., Ujihira Y.* - *Bunseki Kagaku*, 1963, v. 12, p. 748.
461. *Mizuike A. et al.* - *Mikrochim. Acta* 1971, 1971, p. 783.
462. *Mizuike A. et al.* - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 3596.
463. *Gantchev N., Dimitrova A.* - *Mikrochim. Acta* 1969, 1969, p. 1257.
464. *Fishman M.J.* - *Anal. Chem.*, 1970, v. 42, p. 1462.
465. *Dogan S., Haerdi W.* - *Anal. Chim. Acta*, 1975, v. 76, p. 345; 1976, v. 84, p. 89.
466. *Kurosawa F. et al.* - *J. Japan Inst. Metals*, 1979, v. 43, p. 1068; 1980, v. 44, p. 539, 677.
467. *Keulemans A.I.M.* *Gas Chromatography*. New York: Reinhold Pub. Corp., 1957, p. 96.
468. *Guedes da Mota M.M. et al.* - *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1977, Bd 285, S. 238; 1977, Bd 287, S. 19.
469. *Samuelson O.* *Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry*, Stockholm: Almqvist a. Wiksell and New York: Wiley, 1963.
470. *Inczédy J.* *Analytical Applications of Ion Exchangers*, Oxford: Pergamon, 1966.
471. *Rieman W. III, Walton H.F.* *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Oxford: Pergamon, 1970.
472. *Braun T., Farag A.B.* - *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 99, p. 1.
473. *Moody G.J., Thomas J.D.R.* - *Analyst*, 1979, v. 104, p. 1.
474. *Leitch R.E., DeStefano J.J.* - *J. Chromatogr. Sci.*, 1973, v. 11, p. 105.
475. *Schmuckler G.* - *Talanta*, 1965, v. 12, p. 281.
476. *Hirsch R.F. et al.* - *Ibid.*, 1970, v. 17, p. 483.
477. *Fritz J.S., Moyers E.M.* - *Ibid.*, 1976, v. 23, p. 590.
478. *Vernon F., Eccles H.* - *Anal. Chim. Acta*, 1973, v. 63, p. 403.
479. *Dingman J.F. Jr. et al.* - *Anal. Chem.*, 1974, v. 46, p. 774.
480. *Barnes R.M., Genna J.S.* - *Ibid.*, 1979, v. 51, p. 1065.
481. *Miyazaki A., Barnes R.M.* - *Ibid.*, 1981, v. 53, p. 299, 364.
482. *Ghosh J.P., Das H.R.* - *Talanta*, 1981, v. 28, p. 274.
483. *Ghosh J.P. et al.* - *Ibid.*, 1981, v. 28, p. 957.
484. *Colella M.B. et al.* - *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, p. 967, 2347.
485. *Koster G., Schmuckler G.* - *Anal. Chim. Acta*, 1967, v. 38, p. 179.
486. *Griesbach M., Lieser K.H.* - *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1980, Bd 302, S. 184.
487. *Lieser K.H., Thybusch D.* - *Ibid.*, 1981, Bd 306, S. 100.
488. *Kraus K.A., Nelson F.* - *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Geneva, 1955, Vol. 7, p. 113, New York, United Nations, 1956.
489. *Nelson F. et al.* - *J. Chromatog.*, 1964, v. 13, p. 503.
490. *Ruch R.R. et al.* - *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, p. 2311.
491. *Strelow F.W.E.* - *Ibid.*, 1960, v. 32, p. 1185.
492. *Nelson F., Michelson D.C.* - *J. Chromatog.*, 1966, v. 25, p. 414.
493. *Strelow F.W.E. et al.* - *Anal. Chem.*, 1965, v. 37, p. 106.
494. *Korkisch J., Ahluwalia S.S.* - *Talanta*, 1967, v. 14, p. 155.
495. *Korkisch J., Klakl E.* - *Ibid.*, 1969, v. 16, p. 377.
496. *Korkisch J. et al.* - *Ibid.*, 1967, v. 14, p. 1069.
497. *Faris J.P.* - *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, p. 520.
498. *Faris J.P., Buchanan R.F.* - *Ibid.*, 1964, v. 36, p. 1157.
499. *Strelow F.W.E., Bothma C.J.C.* - *Ibid.*, 1967, v. 39, p. 595.
500. *Nelson F. et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 339.
501. *Huff E.A.* - *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1921.

502. *Van Den Winkel P. et al.* Anal. Chim. Acta, 1971, v. 56, p. 241.
503. *Klaskl E., Korkisch J.* Talanta, 1969, v. 16, p. 1177.
504. *Akaiwa H. et al.* Chem. Lett. 1975, 1975, p. 1049.
505. *Akaiwa H. et al.* J. Radioanal. Chem., 1977, v. 36, p. 59.
506. *Akaiwa H. et al.* Talanta, 1977, v. 24, p. 394.
507. *Akaiwa H. et al.* Radioisotopes [Tokyo], 1979, v. 28, p. 291. (681; 1980, v. 29, p. 521).
508. *Going J. E. et al.* Anal. Chim. Acta, 1976, v. 81, p. 349.
509. *Berge D. G., Going J. E.* Ibid., 1981, v. 123, p. 19.
510. *Tanaka H. et al.* Talanta, 1976, v. 23, p. 489.
511. *Chikuma M. et al.* Ibid., 1980, v. 27, p. 807.
512. *Lee K. S. et al.* Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 255.
513. *Gohda S. et al.* Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, p. 485.
514. *Brajter K., Dabek-Zlotorzynska E.* Talanta, 1980, v. 27, p. 19.
515. *Small H. et al.* Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1801.
516. *Lochmüller C. H. et al.* Ibid., 1974, v. 46, p. 440.
517. *Yoshimura K. et al.* Talanta, 1976, v. 23, p. 449; 1978, v. 25, p. 579; 1980, v. 27, p. 693; 1982, v. 29, p. 173.
518. *Yoshimura K., Ohashi S.* Ibid., 1978, v. 25, p. 103.
519. *Toshimitsu Y. et al.* Ibid., 1979, v. 26, p. 273.
520. *Nigo S. et al.* Ibid., 1981, v. 28, p. 669.
521. *Tuck B., Osborn E. M.* Analyst, 1960, v. 85, p. 105.
522. *McNutt N. S., Maier R. H.* Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 276.
523. *James H.* Analyst, 1973, v. 98, p. 274.
524. *Smales A. A., Salmon L.* Ibid., 1955, v. 80, p. 37.
525. *Ramseyer G. O., Janauer G. E.* Anal. Chim. Acta, 1975, v. 77, p. 133.
526. *Wickbold R.* Fresenius Z. Anal. Chem., 1959, Bd 171, S. 81.
527. *Westland A. D., Langford R. R.* Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1996.
528. *Brooks R. R.* Analyst, 1960, v. 85, p. 745.
529. *Portmann J. E., Riley J. P.* Anal. Chim. Acta, 1966, v. 34, p. 201.
530. *Hiiro K. et al.* Bunseki Kagaku, 1973, v. 22, p. 1210.
531. *Kawabuchi K., Riley J. P.* Anal. Chim. Acta, 1973, v. 65, p. 271.
532. *Becknell D. E. et al.* Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1230.
533. *Sanemasa I. et al.* Anal. Chim. Acta, 1981, v. 130, p. 149.
534. *Korkisch J., Sorio A.* Ibid., 1975, v. 76, p. 393.
535. *Kiriyama T., Kuroda R.* Fresenius Z. Anal. Chem., 1977, Bd 288, S. 354.
536. *Kiriyama T. et al.* Ibid., 1981, Bd 307, S. 352.
537. *Tanaka T. et al.* Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, p. 43; 1981, v. 30, p. 131.
538. *Kelso F. S. et al.* Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 577.
539. *Korkisch J., Krivanec H.* Talanta, 1976, v. 23, p. 295.
540. *Abe M. et al.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 1090.
541. *Biechler D. G.* Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1054.
542. *Riley J. P., Taylor D.* Anal. Chim. Acta, 1968, v. 40, p. 479.
543. *Lee C. et al.* Talanta, 1977, v. 24, p. 241.
544. *Kingston H. M. et al.* Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 2064.
545. *Sturgeon R. E. et al.* Talanta, 1980, v. 27, p. 85.
546. *Sturgeon R. E. et al.* Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1585.
547. *Berman S. S. et al.* Ibid., 1980, v. 52, p. 488.
548. *Pakalns P.* Anal. Chim. Acta, 1980, v. 120, p. 289.
549. *Rasmussen L.* Ibid., 1981, v. 125, p. 117.
550. *Hirose A. et al.* J. Chem. Soc. Japan, 1974, 1974, p. 900.
551. *Hirose A. et al.* Anal. Chim. Acta, 1978, v. 97, p. 303.
552. *Figura P., McDuffie B.* Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 1950.
553. *Van Grieken R. E. et al.* Ibid., 1977, v. 49, p. 1326.
554. *Yamagami E. et al.* Analyst, 1980, v. 105, p. 491.
555. *Raynolds G. F.* Ibid., 1957, v. 82, p. 46.
556. *Iida Y., Mizuike A.* Bunseki Kagaku, 1964, v. 13, p. 68.
557. *Van Niekerk J. N. et al.* Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 213.
558. *Buchwald H., Wood L. G.* Ibid., 1953, v. 25, p. 664.
559. *Cranston H. A., Thompson J. B.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1946, v. 18, p. 323.
560. *Bosholm J.* Anal. Chim. Acta, 1966, v. 34, p. 71.

561. Hettel H. J., Fassel V. A. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 1311.
 562. Grossmann O. et al. Fresenius Z. Anal. Chem., 1966, Bd 219, S. 48.
 563. Spano E. F., Green T. E. Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 1341.
 564. Fukasawa T., Yamane T. Bunseki Kagaku, 1975, v. 24, p. 120.
 565. Kitazume E. et al. Ibid., 1978, v. 27, p. 566.
 566. Okochi H. Ibid., 1971, v. 20, p. 1381.
 567. Miwa T. et al. Talanta, 1970, v. 17, p. 108.
 568. Mizuike A. et al. Proc. 2nd Symp. At. Energy, Tokyo, 1958, Vol. 3, p. 9.
 569. Mizuike A. et al. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1958, v. 61, p. 1459; 1964, v. 67, p. 2042.
 570. Mizuike A. et al. Anal. Chim. Acta, 1965, v. 32, p. 428.
 571. Fukasawa T. et al. Bunseki Kagaku, 1968, v. 17, p. 713.
 572. Hirose A., Ishii D. J. Chem. Soc. Japan, 1972, 1972, p. 2364; 1974, 1974, p. 2351.
 573. Hirose A., Ishii D. J. Radioanal. Chem., 1977, v. 41, p. 37.
 574. Miyamoto M. Bunseki Kagaku, 1961, v. 10, p. 321.
 575. Yanagihara T. et al. Ibid., 1960, v. 9, p. 439, 539.
 576. Kawase A., Ogawa H. Ibid., 1962, v. 11, p. 1155.
 577. Yoshino Y., Kojima M. Ibid., 1957, v. 6, p. 160.
 578. Fukasawa T. et al. Ibid., 1970, v. 19, p. 1417.
 579. Fukasawa T., Katagiri K. Ibid., 1972, v. 21, p. 480.
 580. Imoto H. Ibid., 1961, v. 10, p. 124, p. 1354.
 581. Pietri C. E., Wenzel A. W. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 209.
 582. Wenzel A. W., Pietri C. E. Ibid., 1964, v. 36, p. 2083.
 583. Fukasawa T. et al. Bunseki Kagaku, 1971, v. 20, p. 193.
 584. Birks F. T. et al. Analyst, 1964, v. 89, p. 36.
 585. Nakashima F. Anal. Chim. Acta, 1964, v. 30, p. 167, 255.
 586. Huff E. A. Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 533.
 587. Mizuike A. et al. Bunseki Kagaku, 1972, v. 21, p. 1645.
 588. Sakamoto T. et al. Ibid., 1970, v. 19, p. 1218.
 589. Titze H. Mikrochim. Acta 1977 I, 1977, p. 475.
 590. Yoshino Y., Kojima M. Bunseki Kagaku, 1955, v. 4, p. 311.
 591. Chang C. C. et al. Fresenius Z. Anal. Chem., 1974, Bd 270, S. 187.
 592. Tera F. et al. Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 358.
 593. Ruch R. R. et al. Ibid., 1965, v. 37, p. 1565.
 594. Brody J. K. et al. Ibid., 1958, v. 30, p. 1909.
 595. Nakashima F. Anal. Chim. Acta, 1963, v. 28, p. 54.
 596. Mizuike A. et al. Ibid., 1969, v. 44, p. 425.
 597. Goode G. C., Campbell M. C. Ibid., 1962, v. 27, p. 422.
 598. Muzzarelli R. A. A., Rocchetti R. Ibid., 1973, v. 64, p. 371.
 599. Lieser K. H. et al. Fresenius Z. Anal. Chem., 1977, Bd 284, S. 361.
 600. Burba P., Lieser K. H. Ibid., 1977, Bd 286, S. 191; 1979, Bd 297, S. 374; 1979, Bd 298, S. 373.
 601. Burba P. et al. Ibid., 1978, Bd 289, S. 28; 1978, Bd 291, S. 273.
 602. Smits J. A., Van Grieken R. E. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1479.
 603. Smits J., Van Grieken R. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 123, p. 9.
 604. Förster M., Lieser K. H. Fresenius Z. Anal. Chem., 1981, Bd 309, S. 355.
 605. Maloney M. P. et al. Analyst, 1980, v. 105, p. 1087.
 606. Braun T., Abbas M. N. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 119, p. 113.
 607. Mazurski M. A. J. et al. Ibid., 1973, v. 65, p. 99.
 608. Yoshimura K. et al. Ibid., 1979, v. 109, p. 115; 1981, v. 130, p. 345.
 609. Mizuike A., Fukuda K. Ibid., 1969, v. 44, p. 193.
 610. Fukuda K., Mizuike A. Ibid., 1970, v. 51, p. 77; 1973, v. 67, p. 207.
 611. Mizuike A. et al. Mikrochim. Acta 1979 II, 1979, p. 487.
 612. Fujinaga T. et al. Talanta, 1979, v. 26, p. 964.
 613. Fukuda K., Mizuike A. Bunseki Kagaku, 1968, v. 17, p. 65; 1969, v. 18, p. 1130.
 614. Fukuda K. et al. Radioisotopes (Tokyo), 1970, v. 19, p. 247.
 615. Cheng K. L., Guh H. Y. Mikrochim. Acta 1978 I, 1978, p. 55.
 616. Terada K. et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1060; 1980, v. 53, p. 1605.
 617. Terada K. et al. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 116, p. 127.
 618. Terada K., Nakamura K. Talanta, 1981, v. 28, p. 123.

619. Leyden D. E., Luttrell G. H. *Anal. Chem.*, 1975, v. 47, p. 1612.
620. Leyden D. E. et al. *Ibid.*, 1976, v. 48, p. 67.
621. Leyden D. E. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1976, v. 84, p. 97.
622. Guedes da Mota M. M. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1977, Bd 287, S. 19; 1979, Bd 296, S. 345.
623. Jezorek J. R., Freiser H. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 366.
624. Hirayama K., Unohara N. *Bunseki Kagaku*, 1980, v. 29, p. 452.
625. Sturgeon R. E. et al. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 2337.
626. Topping J. J., MacCrehan W. A. *Talanta*, 1974, v. 21, p. 1281.
627. Taguchi S., Goto K. *Ibid.*, 1980, v. 27, p. 819.
628. Taguchi S. et al. *Ibid.*, 1981, v. 28, p. 613.
629. Watanabe H. et al. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 738.
630. Sturgeon R. E. et al. *Talanta*, 1982, v. 29, p. 167.
631. Lorber K., Muller K. *Mikrochim. Acta* 1976 I, 1976, p. 375.
632. Krefeld R. et al. *Ibid.*, 1965, 1965, p. 133.
633. Jackwerth E. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1973, Bd 266, S. 1.
634. Koshima H., Onishi H. *Talanta*, 1980, v. 27, p. 795.
635. Kimura M., Kawanami K. *J. Chem. Soc. Japan*, 1981, 1981, p. 1.
636. Vanderborgh B. M., Van Grieken R. E. *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 311.
637. Jackwerth E., Berndt H. *Anal. Chim. Acta*, 1975, v. 74, p. 299.
638. Berndt H., Jackwerth E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1978, Bd 290, S. 369.
639. Berndt H. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1977, v. 93, p. 45.
640. Jackwerth E. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1974, Bd 271, S. 120.
641. Berndt H., Messerschmidt J. *Ibid.*, 1981, Bd 308, S. 104.
642. Berndt H. et al. *Ibid.*, 1982, Bd 310, S. 230.
643. Amphlett C. B. *Inorganic Ion Exchangers*, Amsterdam: Elsevier, 1964.
644. Vesely V., Pekarek V. *Talanta*, 1972, v. 19, p. 219, 1245.
645. Sulcek Z., Sixta V. *Anal. Chim. Acta*, 1971, v. 53, p. 335.
646. Lieser K. H. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 298, S. 378.
647. Fukuda K., Mizuike A. *Anal. Chim. Acta*, 1970, v. 51, p. 527.
648. Miwa T. et al. *Bunseki Kagaku*, 1970, v. 19, p. 786.
649. Hiraide M. et al. *Ibid.*, 1980, v. 29, p. 102.
650. Ito S. et al. *Ibid.*, 1980, v. 29, p. 655.
651. Kar K. R., Singh G. *Mikrochim. Acta*, 1968, 1968, p. 560.
652. Kar K. R. et al. *Ibid.* 1968, 1968, p. 1198.
653. Feldman C., Rains T. C. *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, p. 405.
654. Disam A. et al. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 295, S. 97.
655. Gregorowicz Z. et al. *Ibid.*, 1980, Bd 303, S. 381.
656. Hoshino Y. et al. *J. Chem. Soc. Japan* 1977, 1977, p. 808; 1981, 1981, p. 19.
657. Wolff E. W. et al. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1566.
658. Sebba F. *Ion Flotation*, Amsterdam: Elsevier, 1962.
659. Lemlich R. (ed.) *Adsorptiv Bubble Separation Techniques*, New York: Academic Press, 1972.
660. Gieves R. B. *Chem. Eng. J.*, 1975, v. 9, p. 93.
661. Fukuda K., Mizuike A. *Bunseki Kagaku*, 1968, v. 17, p. 319.
662. Mizuike A. et al. *Ibid.*, 1969, v. 18, p. 519.
663. Mizuike A., Hiraide M. *Pure a. Appl. Chem.*, 1982, v. 54, p. 1556.
664. Hiraide M., Mizuike A. *Rev. Anal. Chem.*, in press.
665. Hiraide M., Mizuike A. *Bunseki Kagaku*, 1977, v. 26, p. 655.
666. Hiraide M., Mizuike A. *Ibid.*, 1980, v. 29, p. 84.
667. Hiraide M., Mizuike A. *Ibid.*, 1977, v. 26, p. 47.
668. Hiraide M. et al. *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, p. 804.
669. Hiraide M., Mizuike A. *Bunseki Kagaku*, 1974, v. 23, p. 522.
670. Mizuike A., Hiraide M. *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 69, p. 231.
671. Nakashima S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1979, v. 52, p. 1844.
672. Nakashima S. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 654.
673. Nakashima S. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1980, Bd 303, S. 10.
674. Nakashima S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, v. 54, p. 291.
675. Kim Y. S., Zeitlin H. *Separ. Sci.*, 1971, v. 6, p. 505.
676. Chaine F. E., Zeitlin H. *Ibid.*, 1974, v. 9, p. 1.
677. Haqadome M., Zeitlin H. *Anal. Chim. Acta*, 1976, v. 86, p. 289.

678. Tzeng J. H., Zeitlin H. - *Ibid.*, 1978, v. 101, p. 71.
679. Kim Y. S., Zeitlin H. - *Anal. Chem.*, 1971, v. 43, p. 1390.
680. Kim Y. S., Zeitlin H. - *Separ. Sci.*, 1972, v. 7, p. 1.
681. Nakashima S. - *Analyst*, 1978, v. 103, p. 1031.
682. Nakashima S. - *Bunseki Kagaku*, 1979, v. 28, p. 561.
683. Hiraide M. et al. - *Anal. Chim. Acta*, 1976, v. 81, p. 185.
684. Leung G. et al. - *Ibid.*, 1972, v. 60, p. 229.
685. Williams W. J., Gillam A. H. - *Analyst*, 1978, v. 103, p. 1239.
686. Joyce D., Zeitlin H. - *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 69, p. 27.
687. Rothstein N., Zeitlin H. - *Anal. Lett.*, 1976, v. 9, p. 461.
688. Hiraide M., Mizuike A. - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, v. 48, p. 3753.
689. Hiraide M. et al. - *J. Chem. Soc. Japan* 1981, 1981, p. 161.
690. Mizuike A. et al. - *Bunseki Kagaku*, 1977, v. 26, p. 137.
691. Hiraide M., Mizuike A. - *Talanta*, 1975, v. 22, p. 539.
692. Mizuike A. et al. - *Bunseki Kagaku*, 1977, v. 26, p. 72.
693. Sekine K., Onishi H. - *Anal. Chim. Acta*, 1972, v. 62, p. 468.
694. Sekine K. - *Mikrochim. Acta* 1975 I, 1975, p. 313.
695. Aoyama M. et al. - *Bunseki Kagaku*, 1981, v. 30, p. 224.
696. Aoyama M. et al. - *Anal. Chim. Acta*, 1981, v. 129, p. 237.
697. Hobo T. et al. - *Bunseki Kagaku*, 1975, v. 24, p. 288.
698. Hobo T. et al. - *Ibid.*, 1978, v. 27, p. 104.
699. Suzuki S. et al. - *Ibid.*, 1982, v. 31, p. 13.
700. Aoyama M. et al. - *Ibid.*, 1982, v. 31, p. E7.
701. Aoyama M. et al. - *Ibid.*, 1982, v. 31, p. E99.
702. Kotsuji K. et al. - *Ibid.*, 1977, v. 26, p. 475.
703. Kotsuji K. et al. - *Ibid.*, 1979, v. 28, p. 263.
704. Shapiro J. - *Science*, 1961, v. 133, p. 2063.
705. Kobayashi S., Lee G. F. - *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, p. 2197.
706. Smith G. H., Tasker M. P. - *Anal. Chim. Acta*, 1965, v. 33, p. 559.
707. Shapiro J. - *Anal. Chem.*, 1967, v. 39, p. 280.
708. Mizuike A., Kano S. - *Bunseki Kagaku*, 1968, v. 17, p. 354.
709. Murozumi M. et al. - *Ibid.*, 1970, v. 19, p. 1057.
710. Yonehara N., Kamada M. - *Ibid.*, 1977, v. 26, p. 129; 1981, v. 30, p. 620.
711. Yonehara N. et al. - *Ibid.*, 1981, v. 30, p. 617.
712. Yonehara N. et al. - *J. Chem. Soc. Japan*, 1981, 1981, p. 166.
713. Pfann W. G. - *Zone Melting*, New York: Wiley, 1966.
714. Pfann W. G., Theuerer H. C. - *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, p. 1574.
715. Stumm W., Brauner P. A. - *Chemical Speciation*. In: *Chemical Oceanography*. J. P. Riley, G. Skirrow, eds. New York: Academic Press, 1975, p. 173.
716. Florence T. M. - *Water Res.* 1977, v. 11, p. 681.
717. Florence T. M., Batley G. E. - *Talanta*, 1977, v. 24, p. 151.
718. Stumm W., Morgan J. J. - *Aquatic Chemistry*, New York: Wiley, 1981.
719. Buffle J. - *Tr. Anal. Chem.*, 1981, v. 1, p. 90.
720. Smits J. et al. - *Anal. Chim. Acta*, 1979, v. 111, p. 215.
721. Bruland K. W. et al. - *Ibid.*, 1979, v. 105, p. 233.
722. Lieser K. H. et al. - *Mikrochim. Acta* 1980 II, 1980, p. 445.
723. Batley G. E., Gardner D. - *Water Res.*, 1977, v. 11, p. 745.
724. Beneš P. et al. - *Ibid.*, 1976, v. 10, p. 711.
725. Slowey J. F., Hood D. W. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, v. 35, p. 121.
726. Beneš P., Steinnes E. - *Water Res.*, 1974, v. 8, p. 947.
727. Bender M. E. et al. - *Environ. Sci. Technol.*, 1970, v. 4, p. 520.
728. Mantoura R. F. C., Riley J. P. - *Anal. Chim. Acta*, 1975, v. 78, p. 193.
729. Means J. L. et al. - *Limnol. Oceanogr.*, 1977, v. 22, p. 957.
730. Steinberg C. - *Water Res.*, 1980, v. 14, p. 1239.
731. Abdullah M. I. et al. - *Anal. Chim. Acta*, 1976, v. 84, p. 363.
732. Andreae M. O. - *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 820.
733. Aggett J., Aspell A. C. - *Analyst*, 1976, v. 101, p. 341.
734. Howard A. G., Arbab Zavar M. H. - *Ibid.*, 1980, v. 105, p. 338.
735. Hinners T. A. - *Ibid.*, 1980, v. 105, p. 751.
736. Braman R. S. et al. - *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 621.
737. Shaikh A. U., Tallman D. E. - *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 98, p. 251.

738. Howard A.G., Arbab Zavar M.H. *Analyst*, 1981, v. 106, p. 213.
739. Cutter G.A. *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 98, p. 59.
740. Hodge V.F. et al. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 1256.
741. Andrae M.O. et al. *Ibid.*, 1981, v. 53, p. 1766.
742. Umezaki Y., Iwamoto K. *Bunseki Kagaku*, 1971, v. 20, p. 173.
743. Baltisberger R.J., Knudson C.L. *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 73, p. 265.
744. Minagawa K. et al. *Ibid.*, 1980, v. 115, p. 103.
745. Oda C. E., Ingle J.D., Jr. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 2305.
746. Mizunuma H. et al. *Bunseki Kagaku*, 1979, v. 28, p. 695.
747. Goulden P.D., Anthony D.H.J. *Anal. Chim. Acta*, 1980, p. 120, p. 129.
748. Slowey J.F. et al. *Nature*, 1967, v. 214, p. 377.
749. Florence T.M., Batley G.E. *Talanta*, 1976, v. 23, p. 179.
750. Hiuro K. et al. *Bunseki Kagaku*, 1976, v. 25, p. 122.
751. Osaki S. et al. *Ibid.*, 1976, v. 25, p. 358.
752. Bergmann H., Hardt K. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 297, S. 381.
753. Jong G.J. de, Brinkman U.A. Th. *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 98, p. 243.
754. Kamada T. *Talanta*, 1976, v. 23, p. 835.
755. Yamamoto Y., Kamada T. *Bunseki Kagaku*, 1976, v. 25, p. 567.
756. Chakraborti D. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1980, v. 120, p. 121.
757. Kamada T. et al. *Talanta*, 1978, v. 25, p. 15.
758. Shimoishi Y., Tōei K. *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 100, p. 65.
759. Measures C.L., Burton J.D. *Ibid.*, 1980, v. 120, p. 177.
760. Chuecas L., Riley J.P. *Ibid.*, 1966, v. 35, p. 240.
761. Pik A.J. et al. *Ibid.*, 1981, v. 124, p. 351.
762. Yamazaki H. *Ibid.*, 1980, v. 113, p. 131.
763. Yoshii O. et al. *Bunseki Kagaku*, 1977, v. 26, p. 91.
764. Muzzarelli R.A.A., Rocchetti R. *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 69, p. 35.
765. Bruland K.W. et al. *Ibid.*, 1979, v. 105, p. 233.
766. Figura P., McDuffie B. *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, p. 1433.
767. Sugimura Y. et al. *Deep-Sea Res.*, 1978, v. 25, p. 309.
768. Sugimura Y. et al. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 1978, v. 34, p. 93.
769. Grabinski A.A. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 966.
770. Pacey G.E., Ford J.A. *Talanta*, 1981, v. 28, p. 935.
771. Koshima H., Onishi H. *Bunseki Kagaku*, 1981, v. 30, p. 672.
772. Pankow J.F., Janauer G.E. *Anal. Chim. Acta*, 1974, v. 69, p. 97.
773. Schwedt G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, Bd 295, S. 382.
774. Fukai R., Vas D. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 1967, v. 23, p. 298.
775. Cranston R.E., Murray J.W. *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 99, p. 275.
776. Nakayama E. et al. *Ibid.*, 1981, v. 130, p. 289, 401; 1981, v. 131, p. 247.
777. Miyazaki A., Barnes R.M. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 364.
778. Robberecht H.J., Van Grieken R.E. *Ibid.*, 1980, v. 52, p. 449.
779. Sugimura Y., Suzuki Y. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 1977, v. 33, p. 23.
780. Cadle R.D. *The Measurement of Airborne Particles*, New York: Wiley, 1975.
781. Malissa H. (ed.) *Analysis of Airborne Particles by Physical Methods*, West Palm Beach, CRC Press, 1978.
782. Paez D.M., Guagnini O.A. *Mikrochim. Acta* 1971, 1971, p. 220.
783. Vasireddy S. et al. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 868.
784. Kashihiro N. et al. *Bunseki Kagaku*, 1982, v. 31, p. E 13.
785. Janssen J.H. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1977, v. 92, p. 71.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 16
Адсорбция 16
 на поверхности кристаллов 67
Автоклав 36
Активный уголь 109
Амберлит ХАД-2 98
6-Аналин-1,3,5-триазин-3,4-дитиол 72
Анализ
 субстехиометрический 15
 люминесцентный 15
 рентгенофлуоресцентный 91, 116
Андерсена пробоотборник 115
Аниониты сильнокислотные 88, 128, 130, 133, 134
Анодное растворение 82
Анодный деполяризатор 76
Ассоциаты ионные 51
Атомизация электротермическая 20
Атомно-абсорбционная спектроскопия 15
Атомно-флуоресцентная спектроскопия 15
Ацетамид 65
Ацетилацетон 47
Ацетон 117

Барботирование 103
 α -Бензоиноксим 72
Бензол 117
Бертело – Нернста уравнение 66
Биномиальное распределение 45
Бис (2-гидроксиэтил) дитиокарбамат 51
Бис (2-хлорэтиловый) эфир 117
Боксы перчаточные 21
Бромиды 51
Бумага
 импрегнированная 87, 98
 ионообменная 95
1-Бутанол-2-метил-1-пропанол 117
Бутиловый эфир 117
Буферные растворы 76
Буферы окислительно-восстановительные 79

Вакуум-плавление 38
Вакуум-экстракция 38
Випор 25, 26
Вола 117
Вольтамперометрия инверсионная 15
Воронка делительная 42
Выделение
 матрицы 81
 электрохимическое 78
Высаливатели 56

Гаусса нормальное распределение 45
Гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония 53
Гексан 117
Гель-хроматография 111
Гель декстриновый 98
8-Гидроксихинолин 47
Гранулы
 макропористые 87
 макроресчатые 87

ДДТК 51, 53
Демпфер 24
Деполяризатор(ы) 75
 катодный 76
Дернера-Госкинса уравнение 66
Детекторы кондуктометрические 90
Детергенты 28
Диализ 111
Дибензилдитиокарбаминат железа 72
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин 72
n-Диметиламинобензилденродамиин 71, 98, 106
Динамический удар 115
n-Диоксан 117
Диоксид кремния плавленный 25, 26
Диспергатор с замкнутым циклом 34
Дистилляция 29, 30
 изопиестическая 30
 изотермическая 30
 с носителем 20
Диэлектрическая проницаемость 117
Дитизон 98
Диэтилдитиокарбаминат диэтиламмония 72
Донная ртуть 77
Дубильная кислота 72

Загрязнения
 из воздуха 21
 – реагентов 29
 пробы 18, 20
Зонная плавка 107, 108

Изобутилацетат 117
Изопентиловый эфир 117
Изопропиловый эфир 117
Импактор каскадный 115
Индикаторы радиоактивные 17
Иодиды 51
Иониты синтетические 83, 87, 88, 92, 94, 95, 96
Ионный обмен 31, 83, 120
Ионометрия 15
Испарение 33
 из матрицы 33, 34, 36
 – растворов 34
 микроэлементов 34

Камера
 микродиффузионная 94
 выпарная 24
Катиониты сильнокислотные 88, 120, 121, 126, 127

- Кварц 26
 Кислотность раствора 103
 Коллектор 71, 72, 73, 105, 106
 Константа
 распределения 41, 66
 ступенчатого комплексобразова-
 ния 50
 Контрольный опыт 18
 Концентрационный профиль 107
 Концентрирование 15, 19, 62
 методы физические 110
 в статических условиях 83
 на ртутном катоде 80
 твердых частиц 115
 Коэффициент(ы)
 вариации 19
 концентрирования 18, 82
 кристаллизации 66
 распределения 41, 42, 44, 48, 83,
 120, 121, 126, 127, 130, 133, 134
 – объемный 85, 123, 125, 128
 – равновесный 108
 селективности 89
 Кривая(ые)
 проскока 91
 распределения
 – хелатов 46
 – элемента 48
 элюирования 85, 86
 Кристаллизация 107
 Кристаллы смешанные 66
 м-Ксилол 117
 Купферон 47, 74
 Купферонат
 железа 74
 меди 74
 Логарифмическое распределение 66, 67
 Маскирование 50
 Маскирующие реагенты 51, 118
 Масса пробы 20
 Масс-спектрометрия 15
 Мельница шаровая 27
 Мембрана 87
 2-Меркаптобензимидазол 71, 72
 Метанол 117
 Метафосфорная кислота 65
 Метилацетат 117
 3-Метил-1-бутанол 117
 Метилизобутилкетон 117
 Метилцеллозольв(2-метоксиэтанол)
 117
 Метод(ы)
 анализа 58, 59
 атомно-абсорбционный 20
 атомно-флуоресцентный 20
 атомно-эмиссионный 20
 газового анализа 15
 добавок 17
 каталитические 15
 Метод(ы)
 концентрирования микроэлемен-
 тов 14
 рентгенофлуоресцентный 91
 сожжения 39
 сорбционные 114
 электрохимические титриметриче-
 ские 15
 МИБК 59
 Микрозонд
 ионный 20
 электронный 20
 Микроэлементы 13
 испарение 34
 выделение электрохимическое 114
 Минерализация мокрая 36
 Мокрое окисление 14
 Нафталин 72
 Нейтронно-активационный анализ
 81, 116
 Нитробензол 117
 1-Нитрозо-2-нафтол 71, 72, 98, 106
 Озоление
 мокрое 46
 низкотемпературное 40
 сухое 15, 28, 36, 40
 Окклюзия 67
 Осаждение 64
 матрицы 64, 68
 на коллекторе 103
 термическое 145
 электростатическое 115
 Отгонка
 из расплавов 38
 – твердых веществ 38
 матрицы из твердых веществ 39
 – расплавов 39
 – сожжением 40
 ПАН 53, 72
 ПДТКА 53
 Пенопласты 87
 Пенополиуретан с открытыми ячей-
 ками 87
 Пентилацетат 117
 Пентильовый эфир 117
 Перекристаллизация 32
 Переосаждение 68
 Перчатки из синтетических матери-
 алов 32
 Песок 27
 Пирекс 26, 28
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАИ) 47,
 53
 Пирромидиндитиокарбаминат ammo-
 ния 47, 72
 Плавка пробирная 20
 Платина 25, 26
 Поверхностно-активные вещества 76,
 104

- Поглощительные растворы 116
 Поливинилпирролидон 72
 Полипропилен 25
 Политетрафторэтилен 25, 26, 27
 Полиэтилен
 высокого давления 25, 26
 низкого давления 25, 26
 Полярография 15
 Посуда
 обработка поверхности 27
 очистка 28
 Предел обнаружения 14
 Пропиловый эфир 117
 Проточно-инжекционный анализ 20
 Пуассона распределение 86
- Разделение**
 на активном угле 100
 – ионообменной бумаге 95
 – неорганических ионитах 100
 с помощью пенополиуретана 97
 гомогенное 67
- Растворение** 74
 газов в воде 31
 селективное 60, 63
 – матрицы 61
 – микроэлементов 62
- Растворители** 117
 органические 53, 54
- Реагенты** особой чистоты 29
- Резжстракция** 30, 46
- Ртутный метод** 78
- Седиментация** 115
- Сероуглерод** 117
- Силикагель** 98, 101
- Синергизм** 51
- Сожжение** в кислородной колбе 40
- Сопутствующие ионы** 106
- Соосаждение** 32, 52, 66, 70, 73
- Сорбенты** 99 сл.
 хелатные 88
- Сорбция** 16, 83
 матрицы 95
 микроэлементов 90
 условия 92
- Созжстракция** 51
- Спектроскопия**
 рентгеновская 15
 фотоакустическая 15
- Спектрофотометрия** 15
- Сплавление** окислительное 14
- Стандартное отклонение** 19
- Стеклоуглерод** 25, 26
- Стеклообразные бусины** 99
- Степень извлечения** 17, 42
- Ступка** 27
- ТБФ** 59
- Теноилтрифторацетон (ТТА)** 60, 72
- Теоретические тарелки** 85
- Теория тарелок** 85
- Термическая устойчивость** 88
- Тетрагидрофуран** 117
- Тионалид** 71, 72
- Тиосульфат** 51
- Тиоцианаты** 51
- Толуол** 117
- Трибутилфосфат** 117
- Трихлорацетат** 65
- Триэтилфосфат** 65
- Углеродный(ая)**
 стержень 78
 трубка 78
- Ультрафильтрация** 110
- Фаянса – Панета – Гана* правило 67
- Фильтрация** 32, 110, 115
- Фильтрование** через пористый диск сорбента 84
- Фильтры**
 мембранный 87
 НЕРА 22
 предварительный 24
 ФП 22
- Флотация** 102, 104
- Функциональная группа** 88
- Хлороформ** 117
- Хроматография**
 высокого давления 15
 газовая 15
 жидкостная 83
 капельная промывочная 44
 колоночная 84
 экстракционная 45
- Хроматографическая колонка** 84
- Цементация** 82
- Центрифугирование** 111, 115
- Цианиды** 51
- Циклогексанон** 117
- Чистые вытяжные шкафы** 21, 23, 24
- Чистая комната**
 класса 100 21, 24
 с вертикальным ламинарным потоком воздуха 23
 – не ламинарным потоком воздуха 23
 – горизонтальным ламинарным потоком воздуха 23
- Чистые столы** 21, 23, 24
- ЭДТА** 51, 118, 119, 120
- Экстракторы**
 скорость 52
 непрерывные 43
- Экстракционные системы** хелатные 46
- Экстракция** 16, 32, 41, 58, 113
 гомогенная 57
 матрицы в виде хелатов 55
 микроэлементов в виде хелатов 52

- из неводных образцов 60
- непрерывная 43
- периодическая 42, 44
- противоточная 44
- расплавами органических соединений 60
- трехфазная 57
- хелатов металлами 46
- Электровыделение 74
 - микроэлементов 11
 - на ртутном катоде 77
 - твердых электродах 74
- Электрод
 - вспомогательный 75
 - ртутисульфатный 75
 - насыщенный каломельный 75
- Электрод
 - рабочий 75, 78
 - сравнения 75
- Электролиз 76, 80, 81
- Электроосаждение 32
- Этанол 117
- Этилацетат 117
- Этиленгликоль 117
- Этиловый эфир 117
- Эффект высаливания 57
- Ячейки
 - для флотации 102
 - электролитическая 63, 75, 78
 - с диафрагмой 75

Научное издание

А. Мещуке

**МЕТОДЫ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ**

Редактор В. Л. Абрамова.
Художник Б. А. Котляр.
Художественный редактор К. К. Федоров.
Технический редактор О. В. Тюрина.
Корректоры О. Е. Иваницкая,
М. В. Черниковская.

ИБ № 1969

Сдано в наб. 09.12.85. Подп. в печ. 09.07.86. Формат бумаги 60 × 90^{1/4}.
Бумага офс. № 1. Гарнитура гаймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,5.
Усл. кр.-отт. 9,75. Уч.-изд. л. 11,17. Тираж 4200 экз. Зак. № 2109. Цена
1 р. 70 к. Изд. № 3051.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»
107076, Москва, ул. Стромынка, д. 21/2.

Набрано на Можайском полиграфкомбинате Союзполиграфпрома
при Государственном Комитете СССР по делам
издательства, полиграфии и книжной торговли
г. Можайск, ул. Мира, 93

Отпечатано с готовых пленок Московской типография № 4 Союз-
полиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам изда-
тельства, полиграфии и книжной торговли, Москва, 129041, Б. Переж-
лавская, 46.