

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского

Н. М. Кузьмин
Ю. А. Золотов

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Ответственный редактор
академик И.П. АЛИМАРИН



МОСКВА "НАУКА" 1988

Концентрирование следов элементов / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. — М.: Наука, 1988. — 268 с. — ISBN 5-02-001328-5

Монография посвящена теории и практике предварительного концентрирования следов элементов. Дана общая характеристика процесса, подробно описаны основные методы концентрирования — экстракция, сорбция, соосаждение, испарение и родственные ему методы и др. Значительное внимание уделено сочетанию концентрирования с методами последующего определения следов элементов. Рассмотрено использование концентрирования в анализе объектов окружающей среды, биологических объектов, минерального сырья, чистых веществ, различных промышленных материалов.

Для химиков-аналитиков, работающих в научно-исследовательских и заводских лабораториях, для радиохимиков и технологов, а также студентов и преподавателей химических специальностей.

Табл. 33. Ил. 37. Библиогр.: 1460 назв.

Рецензенты:

доктор химических наук *И.Г. Юделевич*,

кандидат химических наук *А.Б. Бланк*

К 1804000000-248
042 (02) -88 — 156-88 — III

© Издательство "Наука", 1988

ISBN 5-02-001328-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Без развития теории и практики концентрирования следов элементов* аналитическая химия не смогла бы решить многие важные задачи, поставленные перед ней наукой, техникой, народным хозяйством. Широкое использование прямых инструментальных методов анализа не приводит, как иногда считают, к снижению роли методов предварительного концентрирования. Напротив, выявляются их новые достоинства. На основе сочетания разделения, концентрирования и определения родилась новая группа перспективных методов анализа — гибридные методы, которые интенсивно разрабатываются и используются. Развиваются и химические, и физические методы концентрирования. Все это привело к тому, что концентрирование следов элементов заняло существенное место в системе методов аналитической химии. Оно позволяет, в частности, снизить пределы обнаружения методов определения и раздвинуть границы их применения, дает возможность резко уменьшить потребность в стандартных образцах и упростить градуировку. Концентрирование используют в лабораториях химической промышленности, черной и цветной металлургии, горнодобывающей и электронной промышленности, геологической службы, сельского хозяйства и службы охраны окружающей среды.

Проблемам предварительного концентрирования следов элементов посвящены специальные монографии [1–3]. Кроме того, общие вопросы концентрирования рассмотрены в ряде других книг, а также обзоров. В сотнях оригинальных публикаций теоретического и прикладного характера выборочно обсуждены разные стороны отдельных методов концентрирования, их комбинация с методами определения, а главным образом приведены конкретные методики, в которых концентрирование применяют при анализе объектов различной природы и назначения.

Авторы этой монографии, используя собственный опыт и обширный литературный материал, пытались изложить методологию концентрирования следов элементов, основы наиболее распространенных методов концентрирования, пути их рационального сочетания с методами последующего определения и, наконец, осветить использование концентрирования в анализе разнообразных объектов. В книге рассматривается главным образом концентрирование следов элементов в неорганическом анализе. Концентрирование органических микрокомпонентов и газов не обсуждается. Обращалось внимание на то, чтобы охватить по возможности все известные методы концентрирования, рассмотреть сферы их применения в различных областях, определить, где и какой метод лучше применить. какой методике отдать предпочтение при проведении массовых анализов. Всего

* Под термином «следы элементов» мы понимаем элемент, относительное содержание которого не превышает 0,01%.

в нашем распоряжении было более 15 тысяч работ, цитируется же приблизительно десятая часть от общего числа публикаций.

От монографии "Концентрирование микроэлементов" [1], изданной в 1982 г., предлагаемая книга существенно отличается. Значительно переработаны вторая и третья главы — основные в книге. Гораздо шире освещается автоматизация концентрирования. Учтены новые тенденции в развитии экстракционных и особенно сорбционных методов (в том числе создание и использование высокоэффективных экстрагентов и сорбентов), а также более широкое использование испарения и родственных ему методов. Должное внимание уделено флотации, которая во многих случаях успешно заменяет соосаждение, и, конечно, большим возможностям мембранных методов. Приняты во внимание заметные изменения в сочетании концентрирования и последующего определения. Так, в монографии нашли отражение способы введения концентратов в любых агрегатных состояниях в индуктивно связанную плазму, пламенные и электротермические атомизаторы; развитие сорбционно-фотометрического и химикорентгенофлуоресцентного метода; разработка гибких, легко перестраиваемых схем концентрирования и определения; развитие проточно-инжекционного анализа. Переработана и четвертая глава, посвященная использованию концентрирования в анализе важнейших объектов.

Предложения и пожелания, высказанные специалистами на разных стадиях подготовки книги, помогли осмыслить многочисленные разрозненные материалы. Мы пользуемся случаем, чтобы выразить благодарность ответственному редактору монографии академику И.П. Алимарину, рецензентам — доктору химических наук И.Г. Юделевичу и кандидату химических наук А.Б. Бланку, всем коллегам, которые внимательно прочитали рукопись книги или отдельные ее разделы и высказали ряд ценных замечаний и пожеланий.

Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
2. Minczewski J., Chwastowska J., Dybczynski R. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. Chichester: Wiley-Intersci., 1982. 345 p..
3. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 152 с.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

| | |
|-----------|---|
| ААС | – атомно-абсорбционная спектрометрия |
| АФС | – атомно-флуоресцентная спектрометрия |
| АЭС | – атомно-эмиссионная спектрометрия |
| АЭС – ИСП | – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой |
| ВЭЖХ | – высокоэффективная жидкостная хроматография |
| ВЭТТ | – высота, эквивалентная теоретической тарелке |
| ГМФТМ | – N,N-гексамтилен-N'-фенилтиомочевина |
| ДАПМ | – диантипирилметан |
| ДПТК | – диэтилдитиокарбаминат натрия |
| ДНДАО | – динитраты диалкилолова |
| ДФТМ | – дифенилтиомочевина |
| ИВ | – инверсионная вольтамперометрия |
| ИВМ | – ИВ металлов |
| ИВТФ | – ИВ твердых фаз |
| ИМС | – искровая масс-спектрометрия |
| ИСП | – индуктивно связанная плазма |
| НАА | – нейтронно-активационный анализ |
| НГХ | – неорганическая газовая хроматография |
| α-НПО | – α-нонилпиридиноксид |
| ПАВ | – поверхностно-активное вещество |
| ПААС | – пламенная ААС |
| ПИА | – проточно-инжекционный анализ |
| ПИА – ААС | – сочетание ПИА с ААС |
| ПЭГ | – полиэтиленгликоль |
| РФС | – рентгенофлуоресцентная спектрометрия |
| СРКЭ | – стационарный ртутный капельный электрод |
| ТАБАХ | – триалкилбензиламмонийхлорид |
| ТОА | – три-n-октиламин |
| ТОФО | – триоктилфосфиноксид |
| ТСХ | – тонкослойная хроматография |
| ТФА | – тетрафениларсонийхлорид |
| ТФФ | – трифенилфосфин |
| ФМБП | – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 |
| ЭИВ | – экстракционная ИВ |
| ЭПР | – электронный парамагнитный резонанс |
| ЭТААС | – ААС с электротермической атомизацией |

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ

Методы аналитической химии можно разделить на две большие группы. В первую входят методы разделения и концентрирования компонентов (изотопов, элементов, молекул, фаз), во вторую – методы определения (обнаружения) компонентов анализируемого объекта. На стыке методов этих двух групп появились гибридные методы. Все эти методы корнями уходят в разные разделы химии и физики (неорганической, органической и физической химии, электрохимии, спектроскопии, ядерной физики и т.д.), однако в значительной мере базируются и на собственных теоретических предпосылках аналитической химии. В этой книге методы определения, конечно, рассматриваться не будут: в нашу задачу входит лишь описание особенностей и возможностей разделения и концентрирования; будут затронуты также гибридные методы.

Для описания разделения и концентрирования употребляют по крайней мере три термина: "разделение", "концентрирование", "выделение". *Разделение* – операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого. *Концентрирование* – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента. В первом случае компоненты, составляющие смесь, могут отличаться или не отличаться по концентрации друг от друга, а во втором идет речь о разделении компонентов, концентрации которых резко различаются. Термин "выделение" лучше всего описывает один из вариантов разделения или концентрирования, когда нужные компоненты выделяют в самостоятельную фазу или часть фазы.

При разделении и концентрировании используют чаще всего одни и те же методы: экстракцию, осаждение и соосаждение, сорбционные и электрохимические методы, управляемую кристаллизацию, методы испарения и др. Отдельные методы, например электрофорез, больше пригодны для разделения компонентов, чем для концентрирования. С другой стороны, пробирную плавку применяют именно для концентрирования. Успех применения каждого метода зависит от того, насколько правильно выбраны условия, обеспечивающие количественный переход нужного (или мешающего) компонента в одну из фаз, либо, если это гомогенная система, накопление компонента в определенной части системы.

Различают абсолютное и относительное концентрирование (рис. 1.1). *Абсолютное концентрирование* – операция (процесс), в результате которой микрокомпоненты переводятся из большой массы образца в малую,

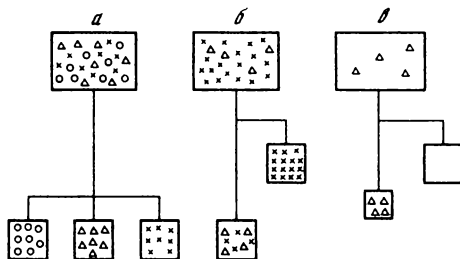


Рис. 1.1. Разделение (а), относительное (б) и абсолютное (в) концентрирование

при этом концентрация микрокомпонентов повышается. Примером может служить испарение матрицы при анализе вод, минеральных кислот и органических растворителей. *Относительное концентрирование* — операция, в результате которой увеличивается соотношение между микро- и главными мешающими макрокомпонентами; к последним в этом случае не относят растворитель. Относительное концентрирование можно рассматривать как частный случай разделения с той лишь разницей, что в данном случае концентрации компонентов резко различаются. Здесь отношение масс исходной и конечной проб большого значения не имеет. Главная цель относительного концентрирования — замена матрицы, по тем или иным причинам затрудняющей анализ, на подходящий коллектор. Например, определяя медь и цинк в арсениде галлия, можно экстрагировать матричные элементы (после растворения пробы в хлористоводородной кислоте в присутствии брома) активным кислородсодержащим растворителем и затем любым методом определять микрокомпоненты.

На практике относительное и абсолютное концентрирование часто комбинируют: заменяют матричные элементы на иную органическую или неорганическую матрицу и "сжимают" концентрат микрокомпонентов до необходимой массы дополнительным воздействием, например простым упариванием.

ЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОБЛАСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Концентрирование микроэлементов занимает важное место среди приемов современной аналитической химии. Обычно аналитический цикл включает отбор пробы, ее подготовку к определению, собственно определение и обработку результатов. Концентрирование является составной частью стадии обработки (подготовки) пробы. Наряду с ним операциями этой стадии анализа могут быть разложение пробы, например растворением, маскирование и простое разделение отдельных ее компонентов. Выбор операций на стадии подготовки пробы в большой степени зависит от решаемой задачи, природы самой пробы и метода последующего определения. Здесь нет универсальных рецептов.

Развитие инструментальных методов прямого анализа -- искровой масс-спектрометрии, атомно-абсорбционного, нейтронно-активационного анализа и др. -- не уменьшило интерес к методам концентрирования. Повысились только требования к концентрированию, к сочетанию его с методом определения. Внедрение новых инструментальных методов не только не ограничило сферу применения концентрирования, но инициировало выявление его новых возможностей.

Ранее основным, если не единственным, достоинством концентрирования считали то, что оно позволяет снизить относительные пределы обнаружения микрокомпонентов. Конечно, такое снижение действительно достигается во многих случаях. В качестве примеров можно привести инверсионную вольтамперометрию, атомно-эмиссионный с предварительным концентрированием и экстракционно-фотометрический методы анализа. Удачное использование концентрирования поставило эти методы в один ряд с самыми чувствительными инструментальными методами. Затем выяснилось, что в ряде случаев концентрирование снижает и абсолютный предел обнаружения микрокомпонентов. Это имеет место, в частности, в экстракционно-атомно-абсорбционной спектрометрии: введение в пламя горючего экстракта микроэлементов часто благоприятно влияет на условия распыления и процесс атомизации.

Концентрирование расширило возможности многих методов определения, обеспечивая устранение матричного эффекта, который часто значительно ухудшает пределы обнаружения и другие метрологические параметры методик, а в некоторых случаях вообще исключает возможность определения тех или иных микроэлементов выбранным методом. Предварительное концентрирование значительно облегчает градуировку, и это исключительно важно. Удаление матрицы в результате концентрирования позволяет применять унифицированные образцы сравнения на единой основе (водные растворы в спектрофотометрии и флуориметрии, графитовый коллектор в атомно-эмиссионной спектрометрии и т.п.).

Еще одно достоинство концентрирования заключается в том, что оно позволяет иметь дело с более представительными пробами и тем самым уменьшает погрешность пробоотбора. Многие современные физические методы определения, обладая весьма низким пределом обнаружения, дают информацию о составе анализируемой пробы очень небольшой массы; иногда это миллиграммовые количества вещества. С одной стороны, в этом их достоинство, с другой -- существенный недостаток, поскольку малая проба может быть не представительной. Концентрирование обеспечивает выделение микроэлементов из большой навески. Классический пример тому -- применение пробирной плавки при анализе руд, содержащих благородные металлы, неравномерно распределенные в породе. На стадии концентрирования удобно вводить внутренние стандарты, если они нужны, или дозированные количества микроэлементов, если количественный анализ осуществляют с использованием метода добавок. Концентрирование с полным отделением матрицы полезно при анализе токсичных, радиоактивных и дорогостоящих веществ.

Нередко концентрирование является неотделимой частью предварительной подготовки проб к анализу [1]. Например, при разложении образцов почв или минералов смесями, содержащими фтористоводородную кислоту,

отгоняется кремний в виде летучего тетрафторида. Из природных и сточных вод при подготовке пробы отгоняют саму воду, а растительные объекты и животные ткани почвы почти всегда минерализуют сухим или мокрым методом.

Концентрированию свойственны и недостатки. Они особенно проявляются в том случае, когда аналитик "нарушает границы" действия методов концентрирования. Концентрирование усложняет и удлинняет определение, появляется потребность в дополнительной очистке реактивов, возрастают потери и загрязнения, иногда уменьшается число определяемых микроэлементов и ухудшаются метрологические параметры методики.

Распространение особо чувствительных физических методов анализа, позволяющих определять микроэлементы до $n \cdot 10^{-15}$ г, заставляет приспосабливать к ним концентрирование. Оно часто сильно расширяет их возможности. Можно привести пример с беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией, которую вначале развивали как метод, не нуждающийся в удалении матрицы. Вскоре выяснилось, что неселективные помехи, возникающие в присутствии матрицы, увеличивают абсолютный предел обнаружения микроэлементов. Концентрирование снимает это ограничение.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Каждый метод концентрирования имеет свои количественные характеристики, однако существуют по крайней мере три величины, которые целесообразно использовать при описании любого метода концентрирования: степень извлечения, коэффициент концентрирования и коэффициент разделения.

Степень извлечения (R) — безразмерная величина, показывающая, какая доля абсолютного количества микроэлемента сосредоточена в концентрате:

$$R = q_{\text{к}}/q_{\text{пр}}.$$

Здесь $q_{\text{к}}$ и $q_{\text{пр}}$ — абсолютные количества микроэлемента в концентрате и пробе соответственно. Степень извлечения чаще выражают в процентах:

$$R = (q_{\text{к}}/q_{\text{пр}}) \cdot 100.$$

Зная степень извлечения, можно исправлять результат определения на величину систематической погрешности, обусловленной потерей микроэлемента в результате неполного извлечения. Например, если степень извлечения $R = 0,8$, результат определения следует исправить делением полученной величины на 0,8.

Степень извлечения чаще всего определяют при анализе стандартных либо специально приготовленных синтетических образцов с известным содержанием микроэлемента. При этом следует учитывать возможность потерь и загрязнений, особенно при работе с малыми концентрациями микроэлементов [2], которые могут существенно исказить определяемую величину. Поэтому такие эксперименты проводят в строго контролируемых условиях, полностью имитирующих реальный процесс концентрирования. При прочих равных условиях степень извлечения может зависеть от концентрации микроэлемента и его состояния. Характер этой зависимости

уточняют обычно на стадии разработки и апробации конкретного приема концентрирования.

Коэффициент концентрирования (K) – величина, показывающая, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств матрицы и микроэлемента в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной пробе:

$$K = \frac{q_k/Q_k}{q_{пр}/Q_{пр}} = R Q_{пр}/Q_k,$$

где Q_k и $Q_{пр}$ – абсолютные количества матрицы в концентрате и пробе соответственно. Так как $q_{пр} \ll Q_{пр}$ и $q_k \ll Q_k$, то $Q_{пр}$ и Q_k обычно принимают равными общей массе пробы и концентрата соответственно. Если степень извлечения равна 1 ($R = 100\%$), уравнение упрощается:

$$K = Q_{пр}/Q_k.$$

Коэффициент концентрирования учитывают при построении градуировочных графиков, выражающих зависимость аналитического сигнала от массы или концентрации микроэлементов. Поправку на коэффициент концентрирования вносят также при количественном анализе другими способами, например методом добавок. При высоких степенях абсолютно-го концентрирования массу концентрата трудно измерить с необходимой точностью. В этом случае концентрацию микроэлемента в пробе (c , %) рассчитывают по уравнению

$$c = \frac{q_k}{R Q_{пр}} \cdot 100.$$

Коэффициент разделения S – величина, обратная коэффициенту концентрирования, выражается соотношением

$$S = (Q_k/q_k) : (Q_{пр}/q_{пр}).$$

ИНДИВИДУАЛЬНОЕ И ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Во многих случаях аналитику нужно проводить многоэлементные определения. Так, в объектах окружающей среды определяют примеси многих тяжелых металлов, в почвах, растениях и животных тканях – довольно многочисленные микроэлементы, в электронных материалах – разнообразные вредные микропримеси и легирующие микроэлементы. Исследование неизвестного, только что синтезированного вещества всегда связано с получением широкой информации о его элементном составе. Поэтому методы многоэлементного анализа получили большое распространение. Перед таким определением необходимо сконцентрировать сразу группу определяемых элементов.

Однако не всегда можно за один аналитический прием охарактеризовать состав вещества. К тому же очень нужны и одноэлементные определения (определение золота в рудах и концентратах, ртути в воздухе производственных помещений, дочернего элемента в материнском и т.п.). К сожалению, большинство одноэлементных методов, например спектрофотомет-

рия и флуориметрия, потому и являются таковыми, что присутствие нескольких компонентов в пробе искажает результаты определения или вообще не позволяет установить концентрацию нужного микрокомпонента. Следовательно, возникает необходимость устранить помехи, обусловленные многоэлементностью пробы, повысить избирательность определения: маскировать матричные и другие мешающие компоненты, изменить степень окисления элемента матрицы или микроэлемента, т.е. создать условия, когда матрица и прочие микроэлементы не влияют на результаты. Концентрирование обеспечивает и это. Таким образом, практика химического анализа требует от методов концентрирования решения проблемы как группового, так и индивидуального выделения микроэлементов.

Что же такое индивидуальное и групповое концентрирование? Хотя это кажется достаточно ясным, дадим соответствующие определения. *Индивидуальное концентрирование* – это операция, в результате которой из образца выделяется один микроэлемент или последовательно несколько микроэлементов. *Групповое концентрирование* – процесс, при котором за один прием выделяется несколько микроэлементов. Оно удобно для всех многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионная и рентгенофлуоресцентная спектрометрия, искровая масс-спектрометрия и т.д.), индивидуальное же – для одноэлементных (фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия).

Концентрирование достигается в результате использования различия в химических и физических свойствах макро- и микроэлементов: растворимости, сорбции, электрохимических характеристиках, температурах кипения, сублимации, агрегатном состоянии и размере ионов или соединений, величин их заряда или массы и т.д. Индивидуальное концентрирование – более тонкий и сложный процесс. Исследователю приходится сталкиваться не только с различиями свойств микроэлементов и матрицы; необходимо одновременно использовать различия в свойствах микроэлементов или создавать их искусственно.

Избирательность концентрирования повышается, если оно является многоступенчатым. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя хроматографические методы, зонная плавка.

УДАЛЕНИЕ МАТРИЦЫ И ВЫДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Концентрирование может быть осуществлено двумя способами: удалением матрицы и выделением микроэлементов. Оба способа с успехом используют на практике. Трудно отдать предпочтение одному из этих вариантов вообще, безотносительно к объекту анализа и методу последующего определения. Действительно, выбор варианта сильно зависит от характера анализируемого объекта. Если матрица простая (один-два элемента), легче удалять именно матрицу. Если же основа многоэлементная (сложные минералы и сплавы, почвы), выделяют микроэлементы.

Выбор зависит и от используемого метода концентрирования. Например, соосаждение удобнее для выделения микроэлементов, чем для удаления матрицы, так как при этом микроэлементы могут частично соосаждаться с матрицей. Испарение удобно для отделения матрицы сравнительно прос-

Таблица 1.1

Взаимосвязь между объектом анализа и используемым методом концентрирования

| Методы | Воды | Минеральное сырье | Чистые вещества, неорганические материалы | Металлы и сплавы | Органические вещества | Растения, иные биологические объекты |
|--|------|-------------------|---|------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Экстракционные | - + | - + | ++ | ++ | - + | - + |
| Сорбционные | - + | ++ | ++ | ++ | - + | - + |
| Осаждение и соосаждение | - + | - + | ++ | ++ | - + | - + |
| Электрохимические | - + | - + | - + | - + | - + | - + |
| Испарение, в том числе с химическими превращениями | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Кристаллизационные | -- | -- | - + | - + | -- | - + |
| Пробирная плавка | -- | - + | -- | - + | -- | -- |
| Флотационные | - + | - + | - + | - + | - + | - + |
| Частичное растворение матрицы | -- | -- | + - | + - | -- | -- |

тых и однородных легколетучих объектов: природных вод, летучих галогенидов, кислот и органических растворителей.

Для группового концентрирования используют оба варианта; для индивидуального – предпочтительно выделение микроэлементов. По сравнению с выделением микроэлементов удаление матрицы, как правило, связано с большими расходами реактивов, времени, с потерями концентрируемых микроэлементов.

В табл. 1.1 сделана попытка отразить взаимосвязь между объектом анализа и используемым методом концентрирования; знаком «плюс» отмечено решение, чаще всего принимаемое аналитиком; левая часть вертикальных столбцов предназначена для решения удалять матрицу, правая – микроэлементы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
2. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.

**КЛАССИФИКАЦИЯ
И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ**

Для аналитического концентрирования микроэлементов применяют разнообразные методы. Большинство из них использовали первоначально только для разделения. Вероятно, первым методом концентрирования было испарение, затем получили распространение осаждение, экстракция, электрохимические и другие методы; очень давно используют пробирную плавку. Обилие методов имеет и негативный аспект: иногда трудно решить, какой выбрать, чему отдать предпочтение. Поэтому необходимы классификация методов концентрирования и их сопоставление.

В основу классификации можно положить природу используемого процесса разделения. При таком подходе выделяют две группы методов: 1) химические и физико-химические методы и 2) физические методы. К первой группе следует отнести методы экстракции, сорбции, осаждения и соосаждения, частичное растворение матрицы, флотацию, отгонку после химических превращений, химические транспортные реакции, пробирную плавку, электрохимические методы, диализ. Ко второй – испарение и родственные методы, кристаллизацию, вымораживание, фильтрацию и гель-фильтрацию, ультрацентрифугирование.

Даже эта классификация, когда химические и физико-химические методы объединены в одну группу, несколько условна. Так, испарение, отнесенное к физическим методам, может сопровождаться изменением химического состояния микроэлементов и матрицы, а экстракцию простых соединений, например иода и трибромиды мышьяка, с небольшой степенью риска можно описать законом распределения, который характеризует «физическое распределение» вещества между двумя несмешивающимися фазами. Однако в целом такая классификация рациональна.

Можно предложить классификацию методов концентрирования на основе числа и характера фаз, принимающих участие в процессе. Наибольшее значение имеют методы, основанные на распределении вещества между двумя фазами так, что одна из фаз становится концентратом микроэлементов. Классификация по принципу сосуществования двух фаз в системе была предложена, в частности, Сенделом [1]; ее варианты описаны в работах [2, 3]. Классификацию по этому принципу предложил Семов [4]. Затем Золотов с учетом более ранних схем предложил свою классификацию [5]; этот вариант после дополнений и усовершенствований приводится в табл. 2.1. Классификация охватывает большинство методов концентрирования.

Однако существуют методы, основанные на разделении компонентов в одной фазе: электродиализ, электрофорез, диффузионные и термодиффузионные методы. Эти методы не вполне подпадают под данную классифи-

Таблица 2.1

Классификация методов по фазовому состоянию системы в процессе концентрирования и конечному состоянию концентрата

| Фазовое состояние системы в процессе концентрирования | Конечное фазовое состояние концентрата | Метод концентрирования |
|---|---|--|
| Жидкость- жидкость | Твердое тело | Пробирная плавка Экстракция расплавами Жидкостная экстракция |
| Жидкость-твердое тело | Жидкость Твердое тело | Осаждение и соосаждение Сорбция Частичное растворение матрицы Электроосаждение, электро- растворение Цементация Мокрая минерализация Отгонка с предварительным химическим превращением Фильтрация Флотация Направленная кристаллизация Зонная плавка |
| Жидкость-газ | Жидкость или газ | Испарение Мокрая минерализация Сорбция |
| Твердое тело-газ | Жидкость Жидкость или твер- дое тело, газ Твердое тело | Отгонка с предварительным химическим превращением Сухая минерализация Фильтрация газов Химические транспортные реакции |
| | Твердое тело или газ | Отгонка с предварительным химическим превращением Сублимация |
| | Твердое тело или жидкость | Сорбция |
| Жидкость | Жидкость | Диализ Гель-фильтрация Электродиализ Электродиффузия Электроосмос Электрофорез |
| Газ | Газ | Термодиффузия |
| Жидкость-жидкость- жидкость | Жидкость | Экстракция трехфазная |

кацию. Но и здесь есть аналогия: компоненты систем под воздействием приложенной извне энергии разделяются на две части, которые могут быть изолированы друг от друга, например полупроницаемой мембраной при диализе. Поэтому и здесь можно условно говорить о распределении компонентов между двумя "фазами".

Иногда встречаются и более сложные системы. Так, при экстракционном концентрировании микроэлементов может произойти расслаивание экстракта на две фазы с образованием трехфазной системы. Например, при экстракции диантипирилметаном в смеси бензола и хлороформа третья

фаза представляет собой насыщенный раствор органического растворителя в диороданиде диантипирилметана, средний слой – насыщенный раствор органической соли в растворителе, верхний – водный раствор неорганических солей и кислот [6, 7].

Степень использования указанных методов концентрирования различна. В определенной мере это свидетельствует о значении отдельных методов [8]. Для каждой сферы приложения аналитической химии характерен свой набор методов: в нефтехимической промышленности отдачу предпочтение хроматографическим методам, в токсикологической химии – экстракции и хроматографии, в электронной промышленности – испарению и экстракции и т.д.

Выбор метода концентрирования обусловлен природой конкретного объекта анализа, перечнем микроэлементов, которые следует определить, требуемыми метрологическими параметрами методики; происхождением и предысторией объекта анализа (прежде всего, это относится к веществам и материалам промышленного изготовления, когда простой доступный способ разделения уже был использован технологом или синтетиком, а поэтому аналитик не должен повторять его); сочетаемостью выбранного метода концентрирования и метода последующего определения микроэлементов в концентрате; простотой, доступностью и продолжительностью осуществления; оснащенностью лаборатории-разработчика и лабораторий, которые будут использовать методику; специализацией и квалификацией исследователя, разрабатывающего методику, и аналитиков прикладных лабораторий, которые будут методику использовать; необходимостью обеспечения безопасных условий работы.

При выборе метода концентрирования учитывают, что он должен, конечно, обеспечивать четкое разделение макро- и микрокомпонентов. Априорная информация или разумные предположения о формах существования микроэлементов в анализируемом объекте также способствуют правильному выбору метода концентрирования. Существует и еще один фактор, учитываемый при выборе метода, – взаимное влияние матрицы и микрокомпонентов в процессе переработки пробы. Например, экстракции нередко сопутствует соэкстракция, осаждению – соосаждение, испарение осложняется образованием азеотропных смесей.

Ниже дается общая характеристика нескольких основных методов концентрирования. Эффективным и распространенным методом концентрирования является *экстракция*. Метод пригоден как для сброса матрицы, так и для отделения микроэлементов; позволяет осуществлять индивидуальное, групповое и последовательное выделение микрокомпонентов. Один из вариантов метода – экстракционная хроматография – мощное средство для разделения элементов с близкими свойствами, обеспечивающее к тому же высокое абсолютное концентрирование. *Сорбционное концентрирование*, например ионообменное, наиболее эффективно в тех случаях, когда последующий метод определения не застрахован от взаимного мешающего влияния микрокомпонентов. Его применяют в сочетании со спектрофотометрическим, вольтамперометрическим и нейтронно-активационным методами. *Соосаждение* на неорганических или органических коллекторах обеспечивает высокую степень абсолютного концентрирования. Оно эффективно в комбинации с такими методами определения, которые рассчитаны на по-

лучение аналитического сигнала от твердых образцов, в частности рентгенофлуоресцентным или атомно-эмиссионным методом. Высокую эффективность концентрирования обеспечивают *электрохимические методы*; один из них – выделение микроэлементов на твердом графитовом электроде – оказался удобным в сочетании с атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами анализа.

Практически ни один анализ объектов растительного и животного происхождения не обходится без *озоления*. Применяют простые, доступные, экспрессные и часто «безреактивные» *методы испарения*, в частности так называемое фракционное испарение – распространенный прием в атомно-эмиссионном анализе. Можно ожидать, что в ближайшее время будут более активно обращаться к *химическим транспортным реакциям*, эффективным при глубокой и практически безреактивной очистке разнообразных соединений (пример заимствования метода из химической технологии уже имеется – это зонная плавка).

Несколько замечаний о техническом оформлении концентрирования. Применение находят периодические и непрерывные процессы, одноступенчатые и многоступенчатые. Выбор зависит от того, какая цель поставлена перед аналитиком и насколько различаются свойства макро- и микроэлементов. Для индивидуального концентрирования, как уже говорилось, удобны многоступенчатые методы, например хроматографические. Если коэффициент концентрирования равен 30–50 и более, можно остановиться на одноступенчатом варианте процесса.

ЭКСТРАКЦИЯ

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ КАК МЕТОДА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Экстракция, видимо, наиболее распространенный метод концентрирования. Теоретические основы этого метода постоянно развиваются; существует классификация экстракционных систем, многое делается для установления состава, структуры и свойств извлекаемых соединений, в том числе смешанно-лигандных комплексов, определения зависимости экстракции металлов от состава водной фазы, природы экстрагента, концентрации извлекаемого элемента и температуры; исследовано взаимное влияние элементов в различных системах; все большее внимание уделяется рациональному сочетанию экстракции и методов последующего определения.

Экстракционные методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения микроэлементов или матрицы, индивидуального и группового выделения элементов при анализе разнообразных промышленных и природных объектов. Важными достоинствами экстракционных методов являются универсальность по отношению к природе выделяемых элементов и их концентрации (найжены условия экстракции практически всех элементов в самых разнообразных условиях), простота и быстрота осуществления. Как правило, экстракция обеспечивает и высокую эффективность концентрирования и совмещаемость с разнообразными методами определения. Трудно найти лабораторию, специализирующуюся на определении микроэлементов, которая бы не владела экстракционными методами и не использовала бы их в своей повседневной деятель-

ности. Экстракция как метод концентрирования рассмотрена в монографии [9]. Сведения за последующие годы обобщены в ряде книг и обзоров [10–25].

Экстракция основана на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Наибольшее распространение имеют системы, в которых одной фазой является вода, а второй – органический растворитель. Будучи гетерогенным процессом, экстракция подчиняется правилу фаз:

$$N + F = K + 2,$$

где N – число фаз; F – число степеней свободы; K – число компонентов. Если число фаз равно двум и распределяется одно вещество, то при постоянных температуре и давлении система моновариантна. В условиях равновесия отношение концентраций распределяемого вещества в обеих фазах величина постоянная и не зависит от общей концентрации вещества. Эта величина, называемая константой распределения K_D , описывается уравнением закона распределения

$$c_I/c_{II} = K_D.$$

Здесь c_I и c_{II} – равновесные концентрации распределяемого вещества в обеих фазах в одной и той же форме, если эта форма не меняется с концентрацией. Это идеальный и редко встречающийся в неорганическом анализе случай. Многочисленные процессы, протекающие в обеих фазах – диссоциация и ассоциация, сольватация и гидролиз, образование полиядерных комплексов, окисление и восстановление, – осложняют экстракционное равновесие. Однако влияние подобных процессов не всегда велико, и некоторые экстракционные системы могут быть описаны законом распределения.

Экстракционные системы весьма разнообразны. Рациональный подбор системы в значительной мере определяет успех экстракционного концентрирования. Поэтому классификация экстракционных процессов и экстрагируемых соединений имеет важное значение для аналитика. Положив в основу классификации тип соединения, переходящего в органическую фазу, можно выделить следующие экстракционные системы.

1. Координационно несольватированные нейтральные соединения с ковалентными связями, например GeCl_4 , AsJ_3 и OsO_4 . Распределение подобных веществ хорошо описывается законом распределения, причем они экстрагируются растворителями различной природы, а инертными к тому же – весьма избирательно. Хорошо извлекаются галогениды Hg(II) , As(III) , Sb(III) и Ge(IV) .

2. Хелаты, образуемые ионами металлов с реагентами, которые содержат по крайней мере два атома, способных одновременно координироваться с металлом. В роли таких атомов выступают атомы кислорода, азота, серы и некоторых других элементов. Одна из активных групп такого реагента обычно содержит подвижный атом водорода, замещаемый при комплексобразовании на металл, вторая (третья и т.д.) может быть тоже кислотной или, чаще, основной. Хелаты – один из самых распространенных классов соединений, используемых при концентрировании микроэлементов. Широкое распространение получили такие реагенты, как дитизон, дитиокарбаминаты, 8-оксихинолин, оксимы, β -дикетоны, N -бензоил- N -фенилгидроксил-

амин, 8-меркаптохинолин и др. К хелатам относятся также соединения, образующиеся при экстракции металлов фосфорорганическими и карбоновыми кислотами.

3. Координационно сольватированные нейтральные (смешанные) комплексы типа $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$ или $\text{UO}_2\text{Vg}_2(\text{ТБФО})_2$, где ТБФ -- три-*n*-бутилфосфат, а ТБФО -- три-*n*-бутилфосфиноксид. Здесь во внутреннюю координационную сферу атома металла входят как неорганические анионы, содержащиеся в водной фазе, так и молекулы экстрагента. Соединения такого типа лучше всего извлекаются высокоактивными растворителями, способными к координации с металлом.

4. Координационно несольватированные ионные ассоциаты. К ним относят соли тетрафениларсония, тетрафенилфосфония и подобных крупных гидрофобных катионов с перренатами, перхлоратами и другими крупными анионами, не имеющими координационных связей с молекулами воды. К этой же группе можно отнести и соли крупных комплексных катионов, подобных FeL_3^{2+} (где L – 1,10-фенантролин), извлекаемые в присутствии подходящих противоионов, например перхлората, а также соединения, образуемые комплексными анионами типа SbCl_6^- с основными красителями и другими объемистыми катионами.

5. Минеральные кислоты (галогеноводородные, азотная, серная, хлорная и др.), извлекаемые полярными растворителями с достаточно высокой основностью: простыми и сложными эфирами, кетонами, спиртами, аминами и их оксидами, солями четвертичных аммониевых и аналогичных им оснований.

6. Комплексные металлокислоты общей формулы $\text{H}_m\text{MX}_{m+n}$, где m обычно равно 1 или 2, например HFeCl_4 , H_2CdJ_4 . Эти соединения экстрагируются лишь активными растворителями, способными к протонизации в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Они хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичествах, что позволяет переводить в органическую фазу и микроэлементы и матрицу. Гетерополикислоты тоже могут быть отнесены к этой группе. Они экстрагируются кислородсодержащими растворителями.

7. Различные соединения: внешнесферные галогенидные и псевдогалогенидные типа $[\text{Ca}(\text{ТБФ})_m^{2+} \cdot (\text{SCN}^-)_2]$; смешанные комплексные соединения, содержащие молекулы хелатообразующего реагента, например $\text{Sn}(\text{Ox})_2\text{Cl}_2$, где Ox – анион 8-оксихинолина; координационно сольватированные комплексные кислоты типа $\text{H}[\text{UO}_2\text{Cl}_3(\text{ТБФ})]$ и др.

При количественном описании экстракционного концентрирования микроэлементов, помимо характеристик, общих для всех методов концентрирования, используют коэффициент распределения D , равный отношению суммарной, аналитической концентрации элемента в органической фазе к его суммарной, аналитической концентрации в водной фазе, причем форму существования элемента в этих фазах во внимание не принимают.

Для фактора разделения двух элементов А и В используют выражение

$$S = D_A/D_B,$$

причем $D_A > D_B$.

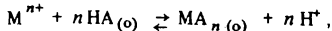
Степень извлечения R -- доля вещества, извлеченного при данных условиях, от общего количества (в %). Она связана с коэффициентом распре-

деления следующим образом:

$$R = 100 D / (D + V_B / V_O).$$

Здесь V_B и V_O – равновесные объемы водной и органической фаз. При $V_B = V_O$ $R = 100 D / (D + 1)$.

Важное значение для выбора условий концентрирования имеет константа экстракции (K_{ex}), описывающая равновесие гетерогенной химической реакции экстракции. Так, для хелата, экстракция которого протекает по уравнению



константа экстракции составляет

$$K_{ex} = [MA_n]_o [H^+]^n / [M^{n+}] [HA]_o^n.$$

Развитие и распространение высокочувствительных инструментальных методов повысили требования к концентрированию вообще и к экстракционному концентрированию в частности, что стимулировало поиск и синтез новых эффективных экстрагентов, способствовало созданию и внедрению прогрессивных методов осуществления экстракционного концентрирования, упростило аналитический цикл за счет устранения операций переработки концентрата.

ЭКСТРАКЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Экстракционное извлечение микроэлементов возможно, если элементы матрицы не взаимодействуют с применяемым реагентом. Примерами таких объектов являются природные и сточные воды, соли щелочных и часто щелочноземельных металлов, соединения металлов, существующих при экстракции в виде анионов. Возможны и такие случаи, когда матричные элементы "выводятся" маскированием или иным способом, например предварительной отгонкой.

Хелаты. При экстракции микроэлементов используют разнообразные системы, но особенно часто хелаты – соединения металлов с органическими полидентатными реагентами. Общая формула наиболее обычных хелатов MA_n , где А – анион реагента, являющегося слабой кислотой ($pK_a = 3 \div 13$); n – заряд иона металла.

Хелаты характеризуются высокими коэффициентами распределения при экстракции, несмотря на то что растворимость этих соединений в органических растворителях обычно невелика. Дело в том, что растворимость хелатов в воде совсем ничтожна. Емкость же экстрактов не очень велика, но, конечно, вполне достаточна для извлечения микроэлементов. Хелаты часто окрашены, что обуславливает их использование для фотометрического определения элементов. Некоторые хелаты термически устойчивы и летучи; это дает возможность сочетать экстракцию хелатов с газохроматографическим разделением и определением металлов.

Теория экстракции хелатов хорошо развита. Как следует из уравнения для константы экстракции, в условиях, когда в водной фазе существует преимущественно ион M^{n+} , $[MA_n(o)] / [M^{n+}]$ представляет собой коэффи-

цент распределения:

$$D = K_{ex} ([\text{HA}]_0^n / [\text{H}^+]_0^n),$$
$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [\text{HA}]_0 + n \text{pH}.$$

Это основное уравнение, описывающее экстракцию хелатов.

Константа экстракции, в свою очередь, зависит от других констант – от константы устойчивости экстрагирующегося комплекса (β_n), константы диссоциации реагента (K_{HNA}), константы распределения комплексов ($K_{D, \text{MA}}$) и константы распределения реагента ($K_{D, \text{HA}}$):

$$K_{ex} = \beta_n K_{D, \text{MA}} K_{\text{HNA}}^n / K_{D, \text{HA}}^n.$$

Экстракция тем лучше, чем выше устойчивость комплекса и чем больше его константа распределения. Экстракция тем выше, чем более сильной кислотой является реагент и чем меньше он сам переходит в органическую фазу.

Для практики концентрирования важна зависимость экстракции от концентрации реагента. При постоянном значении pH водной фазы мы имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения металла от равновесной концентрации реагента. Равновесную концентрацию хелатообразующего реагента можно приравнять к исходной, если извлекаются очень малые количества металла реагентом с высокой константой распределения. Зависимость такого рода показана на рис. 2.1. Иными словами, степень извлечения при прочих равных условиях увеличивается с увеличением концентрации реагента. Однако еще более важно регулировать концентрацию водородных ионов. Из уравнения, описывающего экстракцию хелатов, видно, что при постоянной равновесной концентрации реагента в органической фазе $\lg D$ линейно зависит от pH с наклоном прямой, равным n (рис. 2.2). По мере повышения pH в водной фазе, кроме иона M^{n+} , появляются низшие неэкстрагируемые комплексы с реагентом, например MA_{n-1}^+ , и наконец MA_n . Поэтому зависимость начинает отклоняться от прямой и в той области, где в обеих фазах существует MA_n , выходит на плато. При еще более высоких pH сказывается гидролиз металла, иногда образование анионных комплексов металла с реагентом типа MA_{n+1}^- , – в результате экстракция падает. Типичная кривая такой зависимости от pH показана на рис. 2.3.

В практике анализа величинами коэффициента распределения пользуются не очень часто; большее значение имеет степень извлечения, выраженная в процентах. Зависимости R –pH имеют вид S-образных кривых с разным наклоном для ионов металлов с разным зарядом Z (рис. 2.4). Такие зависимости полезны для выбора условий групповой экстракции элементов (рис. 2.5, 2.6).

Хелаты подразделяются на координационно насыщенные и ненасыщенные. В последних центральный атом металла способен присоединить во внутреннюю сферу дополнительные нейтральные лиганды, например воду. С этим в значительной степени связано влияние природы растворителя на экстракцию. Координационно насыщенные комплексы экстрагируются растворителями различной природы. Примером таких комплексов является ацетилацетонат алюминия (I). Каждая молекула ацетилацетоната занимает во внутренней сфере алюминия по два координационных места. Ко-

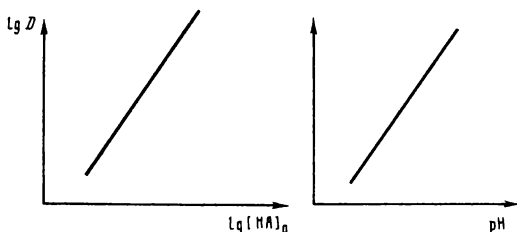


Рис. 2.1. Зависимость коэффициента распределения металла в виде хелата от равновесной концентрации реагента в органической фазе при постоянном значении pH водной фазы

Рис. 2.2. Зависимость коэффициента распределения металла в виде хелата от равновесного значения pH при постоянной концентрации реагента в органической фазе

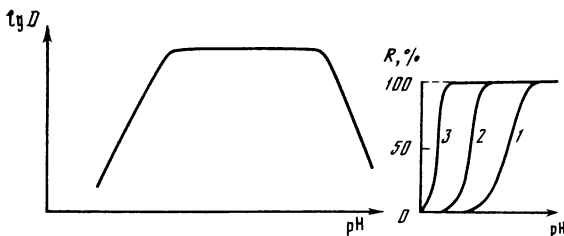


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента распределения металла от равновесного значения pH водной фазы

Рис. 2.4. Зависимость степени извлечения хелатов ионов металлов с различным зарядом Z от pH водной фазы
 $Z = 1$ (1); 2 (2); 3 (3)

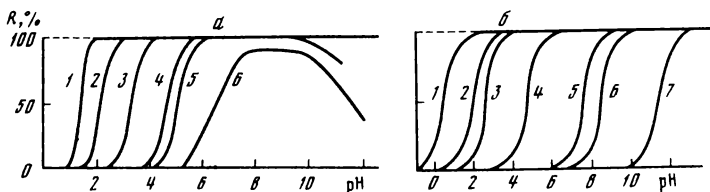


Рис. 2.5. Зависимость степени извлечения 8-оксихинолинов (а) и дитизонатов (б) металлов от pH водной фазы

а: 1 - Cu; 2 - Bi; 3 - Zn; 4 - Cd; 5 - Pb; 6 - Ag

б: 1 - Hg(II); 2 - Cu(II); 3 - Bi(III); 4 - Sn(II); 5 - Pb(II); 6 - Zn; 7 - Cd

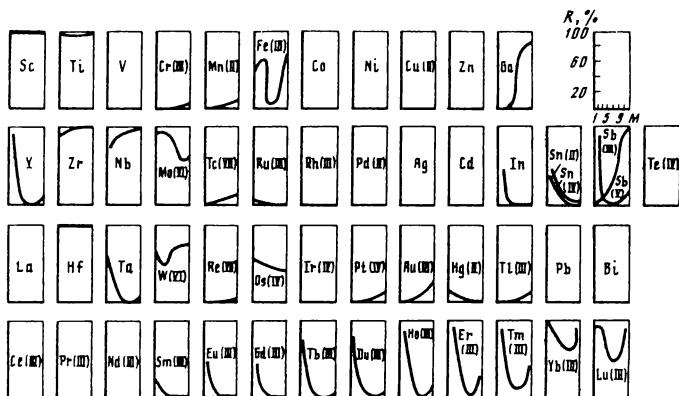
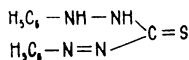
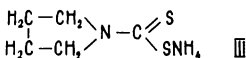
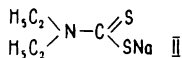
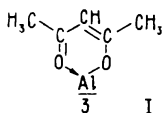


Рис 2.6. Зависимость степени извлечения хелатов металлов с ди (2-этилгексил) фосфорной кислотой от концентрации HCl [26]

ординационное число алюминия равно 6, поэтому в соединении AlA_3 , где А – анион ацетилацетоната, свободных координационных мест нет. Такие комплексы и называют координационно насыщенными.

Распространенными хелатообразующими реагентами для группового концентрирования микроэлементов являются дитиокарбаминаты, особенно диэтилдитиокарбаминат натрия (II) и пирролидиндитиокарбаминат аммония (III), дитизон (IV), 8-оксинолин (V), 8-меркаптохинолин (VI).

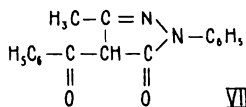


Для экстракции микроэлементов эффективна система пирролидиндитиокарбаминат аммония–метилизобутилкетон, особенно при атомно-абсорб-

ционном определении малых количеств элементов в биологических материалах и объектах окружающей среды. Пирролидиндитиокарбаминат аммония в отличие от других дитиокарбаминатов, в том числе диэтилдитиокарбамината, более устойчив в кислой среде. Аналогичным свойством обладает гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония [27, 28].

Много методик основано на использовании дитизона, в том числе метода определения кадмия в цинке [29]. Кадмий определяют в экстракте пламенным атомно-абсорбционным методом, причем показано, что определению не мешают 10^5 -кратные количества цинка.

В одном ряду с известными реагентами стоят ацилпиразолоны, в частности 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (VII). Реагенты этого клас-



са извлекают по крайней мере 50 элементов, в том числе щелочноземельные металлы. Они доступны, сравнительно легко синтезируются и экстрагируют микроэлементы с высокими коэффициентами распределения, обеспечивая быстрое достижение равновесия в системе. С помощью реагента VII химико-атомно-эмиссионным методом определяют микроэлементы в галогенидах щелочных металлов [30], соединениях фосфора [31], мышьяка [32] и натрия [33, 34], солях особой чистоты и сточных водах [35]. Реагент применяют также для индивидуального извлечения некоторых элементов перед фотометрическим [36–38], люминесцентным [39], полярографическим [40] и атомно-абсорбционным [41] определениями. С использованием ацилпиразолонов выполнено более 150 работ, многие из которых обобщены в монографии [19].

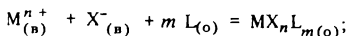
Групповое экстракционное концентрирование микроэлементов преследует цель выделить за один аналитический прием максимально большую группу элементов с использованием минимального числа и количества хелатообразующих реагентов, которые к тому же легко очистить и которые не переходят в концентрат. Речь идет о получении максимальной аналитической информации при минимальных помехах в ходе концентрирования. Решение такой проблемы достигается различными способами и приемами. Например, для концентрирования элементов-примесей предложена смесь двух хелатообразующих реагентов – купферона и диэтилдитиокарбамината натрия [42]. Эти реагенты при $\text{pH} > 7$ находятся в виде анионов, а поэтому переходят в экстракт лишь в виде соединений с экстрагируемыми элементами. Кроме того, низкие значения коэффициентов распределения реагентов в виде анионов позволяют очищать их предварительно тем же экстракционным методом. Введение же в органический растворитель (хлороформ) триоктилфосфиноксида в качестве донорноактивной добавки способствует успешному извлечению тяжелых и щелочноземельных металлов, образующих координационно ненасыщенные хелаты. ТОФО остается в экстракте, но не мешает последующему атомно-эмиссионному определению микроэлементов. Последовательно при нескольких значениях pH экстрагируются Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo,

Ni, Pb, Sb, Ti и Zn. Понятно, что ТОФО исключают, если матрица содержит элемент, образующий координационно ненасыщенный хелат.

На эффективность экстракции хелатов значительно влияет общий состав водной фазы. Большие количества солей-электролитов вызывают изменения диэлектрической проницаемости водной фазы, активности всех компонентов системы, сказывающиеся на константах, характеризующих экстракционное равновесие. Частный случай такого влияния – высаливание экстрагируемых соединений и экстракция заряженных форм хелатообразующего реагента в присутствии подходящих противоионов в водной фазе. Анион соли может связывать микроэлементы в неэкстрагируемые комплексы (маскирование). Некоторые анионы (крупные гидрофобные) способствуют экстракции катионных хелатов (наряду с нейтральными), которые в отсутствие соли не экстрагируются. Наоборот, катионы элемент-матрицы в отдельных случаях благоприятствуют экстракции анионных соединений. При малых концентрациях хелатообразующего реагента может стать заметной экстракция элементов в виде простых или комплексных солей с присутствующими в водном растворе анионами, а при сравнительно высоких концентрациях кислоты начинают заметно извлекаться комплексные металлокислоты (HFeCl_4 , HInBr_4 и т.п.). Макрокомпонент, присутствующий в водной фазе, может способствовать экстракции отдельных микроэлементов. Некоторые соли каталитически ускоряют достижение равновесия (например, галогениды щелочных металлов при экстракции хелатов трехвалентного хрома [43]). Такие явления следует учитывать при конкретных аналитических разработках. Так, ионы-партнеры водной фазы могут быть использованы для расширения числа экстрагируемых элементов либо для достижения избирательности извлечения. Например, показано [44], что катионный хелат золота(III) с 8-меркаптохинолином хорошо извлекается в присутствии трихлорацетат-ионов. При этом Ag, Al, Co(II), Fe(II), In, Ni, Sb(III), Tl(III) и Zn не экстрагируются. Подобный прием использован для избирательного извлечения золота при анализе индия, хлорида никеля и нитрата алюминия.

Для экстракционного концентрирования микроэлементов широко используют **нейтральные координационно сольватированные соединения** – смешанные комплексы, содержащие (в качестве лигандов) молекулы нейтральных экстрагентов и неорганические анионы, MX_nL_m , (M – металл, L – экстрагент, X – неорганический анион, например хлорид). Такие соединения извлекаются только при использовании экстрагентов, способных войти во внутреннюю сферу комплекса. В зависимости от типа металла это могут быть реагенты с разными активными атомами. Для щелочноземельных, редкоземельных металлов, циркония, урана и других жестких (по классификации Пирсона) металлов – это кислородсодержащие экстракционные реагенты, для мягких – платиновых металлов, ртути, висмута – это серосодержащие, для переходных d-элементов и те и другие.

В данном случае уравнение экстракции можно представить в виде



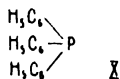
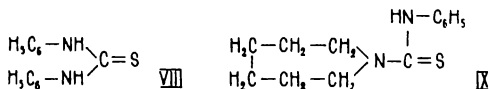
без учета коэффициентов активности константа экстракции и коэффици-

ент распределения составят:

$$K_{ex} = \frac{[MX_n L_m]_{(o)}}{[M^{n+}]_B [X^-]_B^n L_{(o)}^m} = \frac{D}{[X^-]_B^n [L]_O^m}$$

$$D = K_{ex} [X^-]_B^n L_{(o)}^m; \lg D = \lg K_{ex} + n \lg [X^-]_B + m \lg [L]_O$$

Последнее уравнение, как и в случае хелатов, можно использовать для определения состава экстрагируемых соединений. Оно же характеризует влияние основных параметров системы, например концентрации неорганического аниона X. Для извлечения микроэлементов по этому механизму используют многочисленные нейтральные экстрагенты. В качестве примера назовем серосодержащие соединения, трифенилфосфин, ароматические амины и трибутилфосфат. Среди серосодержащих экстрагентов значение имеют производные тиомочевины и органические сульфиды [25, 45]. Эти реагенты применяют для концентрирования микроколичеств благородных металлов. Приведем примеры использования производных тиомочевины для извлечения благородных металлов. Предложен метод экстракционного концентрирования металлов платиновой группы и серебра в виде комплексов с дифенилтиомочевинной (VIII) после предварительной лабильзации их хлоридом олова(II) [46]. ДФТМ позволяет концентрировать благородные металлы с одновременным отделением их от цветных. Добавление ДФТМ в ацетоне, нагревание и кипячение обеспечивают количественное извлечение хлороформом Ag, Au, Ir, Pd, Pt и Ru. Извлечение благородных металлов избирательно. Дело в том, что нейтральные серосодержащие соединения являются избирательными экстрагентами благодаря способности внедряться во внутреннюю координационную сферу лишь немногих металлов. К тому же эти реагенты слабо протонируются и, как правило, не извлекают анионных комплексов. Анализ концентрата микроэлементов может быть выполнен атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным и другими подходящими методами. Для решения подобных задач годится также гексаметиленфенилтиомочевина (IX). Исследован механизм экстракции Os, Pd, Pt, Rh и Ru хлороформным раствором дифенилтиомочевины из сульфатных сред после предварительной лабильзации комплексов металлов хлоридом олова(II) [47]. В этих условиях металлы извлекаются в виде координационно сольватированных комплексов состава MCl_n (ДФТМ).



Для извлечения серебра, ртути, золота и частично меди предложено использовать раствор дифенилтиомочевины в хлороформе [48, 49]. Этот прием применен при атомно-абсорбционном определении серебра в горных породах [50]. Предел обнаружения в варианте распыления не ниже 0,1 мкг/мл серебра, в варианте печь—пламя не ниже 0,0005 мкг. В пересчете на исходную пробу можно определять до 0,01 г серебра на 1 т породы. Для экстракционного выделения меди, серебра и таллия из растворов галогенидов некоторых щелочноземельных элементов и галогенидов Cd, Co и Ni также применен хлороформный раствор ДФТМ [51]. Экстракт для атомно-абсорбционного определения распыляли в пламя воздух—ацетилен. Пределы обнаружения в зависимости от объекта анализа и массы навески 10^{-5} — 10^{-7} %.

Исследована экстракция Pd, Pt, Rh и Ir из хлоридных растворов в присутствии хлорида олова(II) ди-*o*-толилтиомочевинной [52]. В качестве органического растворителя применяли дихлорэтан. Найдены условия экстракционного концентрирования указанных элементов [53]. На основе различной реакционной способности исходных хлоридных комплексов платиновых металлов разработана схема их экстракционного разделения: палладий извлекают в отсутствие SnCl_2 и без нагревания; платину и родий извлекают только в присутствии SnCl_2 или при нагревании; иридий экстрагируется только после нагревания в однофазной системе, содержащей ди-*o*-толилтиомочевину и SnCl_2 .

Для селективного извлечения Au, Ag, Pd и Hg большое распространение получили органические сульфиды (индивидуальные и сульфиды нефти) [54—58]. Они доступны, практически нерастворимы в водных растворах, хорошо смешиваются с различными органическими растворителями, устойчивы и характеризуются высокой емкостью по металлу. Сульфиды весьма удобны для избирательного концентрирования микроколичеств Au, Pd и Ag при анализе бедных руд, а также для удаления матрицы при анализе тех же металлов. Для одновременного нейтронно-активационного определения палладия и золота в природных и промышленных объектах использована их экстракция из хлоридных растворов органическими сульфидами [59]. При плотности потока $2 \cdot 10^{13}$ нейтрон \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ предел обнаружения палладия составляет $2 \cdot 10^{-10}$, золота — $5 \cdot 10^{-12}$ г. При атомно-эмиссионном анализе палладия высокой чистоты матрицу экстрагировали ди-*n*-амилсульфидом [60], определяли 26 элементов с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-8}$ %. Этот же реагент использован при анализе золота [61] и серебра [62] высокой чистоты. Для разделения смеси Au, Pd, Pt и Ir применена экстракция сульфидами нефти, представляющими собой смесь моно-, би- и трициклических сульфидов [63]. Основываясь на различной реакционной способности хлоридных комплексов этих элементов, золото извлекали разбавленным раствором сульфидов в дихлорэтане при времени контакта фаз несколько секунд; палладий экстрагировали 0,15 М раствором реагента в дихлорэтане в течение 5 мин, платину извлекали в присутствии SnCl_2 , иридий — в присутствии SnCl_2 и при нагревании.

Трифенилфосфин (X), содержащий фосфор(III), преимущественно взаимодействует с ионами металлов, являющихся мягкими кислотами по классификации Пирсона. Он особенно удобен для извлечения серебра(I) из

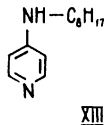
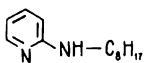
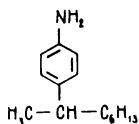
галогенидных растворов бензолом в виде соединения $\text{AgX}(\text{Ph}_3\text{P})$ [64]. Авторы этой работы исходили из предположения, что эффективными экстрагентами таких мягких металлов, как серебро и ртуть, будут реагенты с вакантными орбиталями, играющие роль доноров и акцепторов. На основе полученных результатов разработан атомно-абсорбционный метод определения серебра в породах, рудах и минералах с пределом обнаружения 0,01 г/т [65]. Из цианидных растворов в присутствии хлористоводородной кислоты бензольным раствором трифенилфосфина хорошо экстрагируется золото в виде координационно сольватированного соединения $\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{P})$ [66]. ТФФ выступает здесь также и в роли восстановителя. Разработана методика экстракционно-атомно-абсорбционного определения золота в производственных растворах, полученных после переработки руд и минералов.

В работе [67] показано, что трифенилфосфином можно экстрагировать палладий. Разработан метод экстракции платиновых металлов раствором ТФФ в 1,2-дихлорэтаноле из растворов HCl [68]. При концентрации кислоты $> 6 \text{ M}$ извлекаются Pd , Pt и Os , при более низкой кислотности только палладий. С целью эффективного извлечения благородных металлов для последующего их определения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) сравнивали экстракционную способность ТФФ и ДФТМ [69]. Используемые условия концентрирования не были оптимальными; кроме того, авторам [69] фактически не удалось определить экстрагируемые благородные металлы (Pd , Pt , Ag , Au) непосредственно в экстракте.

Способностью образовывать координационно сольватированные соединения обладают ароматические амины. Правда, в растворах с высокими концентрациями ионов водорода они способны к протонированию и нередко образуют и ионные ассоциаты. *n*-Октиланилин (XI) оказался весьма эффективным экстрагентом для извлечения платиновых металлов из хлоридных растворов [70], в том числе в отсутствие лабилизирующих добавок. Особенностью этого реагента является высокая экстракционная способность по отношению к Ir , Rh и Ru в любой степени окисления. В то же время благородные металлы — Bi , Co , Cu , Fe , Mn , Ni , Sn и др. — остаются в водной фазе; небольшие количества неблагородных металлов, которые переходят в экстракт, удаляются при его промывке. Фактор разделения платиновых и неблагородных металлов достигает значений $10^3 - 10^4$. На этой основе разработан метод группового концентрирования платиновых металлов из природных материалов и промышленных продуктов. Существует и более дешевый экстрагент подобного типа — технический *n*-алкиланилин [71]. Толуольным раствором алкиланилина, переведенного предварительно в хлоридную форму, из 3 M по HCl растворов экстрагировали Au , Pd , Pt , Ir , Rh и Ru . Концентрат анализировали атомно-эмиссионным методом.

В работе [72] сравнивали экстракцию платиновых металлов толуольными растворами гидрохлоридов *n*-октиланилина и три-*n*-октиламина. Октиланилин лучше извлекает Ir , Ru , Rh и хуже Pd , Pt . При использовании ТОА на поверхности раздела фаз могут образовываться флотирующие осадки. Поэтому при атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном анализе различных промышленных объектов на содержание платиновых метал-

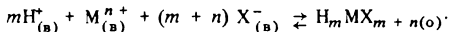
лов предпочтение было отдано октил- и алкиланилину.



Перспективным экстрагентом для концентрирования малых количеств платиновых металлов является 2-октиламинопиридин (XII) [73]. Он позволяет хорошо экстрагировать иридий и родий (элементы, которые обычно труднее всего извлекаются), причем иридий экстрагируется лучше всех других платиновых металлов [74, 75]. Еще более эффективным оказался 4-октиламинопиридин (XIII), дающий возможность концентрировать иридий [76]. Вообще говоря, выделение металлов платиновой группы, золота и серебра — весьма сложная проблема. Применение экстракции способствует успешному ее решению.

Новые ассоциаты — очень важная группа экстрагируемых соединений, используемых для концентрирования микроэлементов. Большое распространение получило извлечение комплексных металлокислот, например металлгалогенидных. Условием их экстракции является способность экстрагента к протонизации в кислой среде или наличие его в готовой катионной форме. Прежде всего, речь идет об экстракции соединений типа $H_m MX_{m+n}$, где M — металл; X — однозарядный электроотрицательный лиганд, например фторид, хлорид, цианид, нитрат; n — заряд иона металла. В качестве примера можно привести $HFeCl_4$, $HNbF_6$, $HInJ_4$. Комплексные кислоты экстрагируются только высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами — кетонами, простыми и сложными эфирами и т.д. — или аминами; инертные органические растворители типа бензола или хлороформа их не извлекают.

Уравнение экстракции для ионных ассоциатов имеет следующий вид:



Концентрационная константа экстракции и коэффициент распределения равны

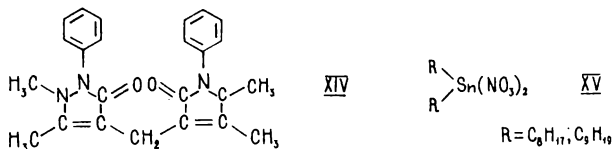
$$K_{ex} = [H_m MX_{m+n}]_o / [H^+]^m_{в} [M^{n+}]_{в} [X^-]^{m+n}_{в}$$

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [H^+] + (m+n) \lg [X^-]$$

Экстракцию металлсодержащих кислот используют в практике концентрирования для извлечения Nb и Ta из фторидных растворов; Au, Fe, Ga и Sb из хлоридных; Au и In из бромидных; Bi и Cd из иодидных; Fe и Co из роданидных растворов. Кроме того, по такому же механизму экстрагируются кислоты типа $HReO_4$ или H_2MoO_4 .

Большое распространение для концентрирования микроэлементов получили высокомолекулярные амины (в том числе ароматические), соли четвертичных аммониевых оснований и органические N-оксиды. Так, в работе [77] изучена экстракция 16 элементов из иодидно-сульфатной среды (1 M по KJ или NH_4J и 2.3 M по H_2SO_4) раствором сульфата три-

октиламина в *o*-ксилоле и метилизобутилкетоне. В этих условиях количественно экстрагируются Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Sb, Sn, Te, Tl и Zn. Железо практически полностью остается в водной фазе. Предложена методика атомно-абсорбционного определения Bi, Cd, Cu, Pb, Sb и Zn в сталях с пределом обнаружения 10^{-4} – 10^{-5} %. Из кислородсодержащих экстрагентов интересны диантипирилметан (XIV) и его аналоги. В работе [78] дан обзор работ по аналитическому использованию этих очень нужных и доступных экстрагентов.



Широко используется 2,2'-дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) [79] – доступное соединение, являющееся отходом некоторых производств. В основном его применяют для удаления матричных элементов, но есть примеры и экстракции микрокомпонентов. При анализе кадмия и его солей высокой чистоты этим растворителем из галогенидных растворов извлекали примеси Au, Fe, Ga, In, Sb и Tl и затем определяли их атомно-эмиссионным методом [80].

Эффективны оксиды аминов. В работе [81] сопоставляли триоктиламин, Оксид ТОА и α -*n*-нонилпиридиноксид (НПО) как экстрагенты на Mo, Re и W (0,1–0,2 М растворы экстрагентов в бензоле и толуоле). Существенным преимуществом оксидов аминов перед аминами авторы считают способность оксида ТОА извлекать Mo, Re и W из растворов с более высокими значениями pH, а также селективно экстрагировать рений из растворов с pH > 7. Групповую экстракцию Mo, Re и W оксидом ТОА и экстракцию молибдена α -НПО использовали при атомно-абсорбционном определении этих металлов в сложных технологических растворах [82] (а также для удаления матрицы при химико-атомно-эмиссионном анализе рения высокой чистоты [83, 84]).

Некоторые анионы кислот обладают высоким зарядом и поэтому плохо экстрагируются. Среди них не только металлсодержащие кислоты, но и более обычные, например фосфорная или мышьяковая. Уникальной способностью экстрагировать именно такие (кислородсодержащие) многозарядные анионы обладают оловоорганические соединения, например динитраты диоктил- и динонилолова (XV).

При использовании в качестве разбавителей хлороформа, метилизобутилкетона, бутилацетата или смесей любых органических растворителей с трибутилфосфатом, триоктилфосфиноксидом или высокомолекулярными спиртами был получен [85–89] следующий необычный ряд экстрагируемости анионов: AsO₄³⁻, PO₄³⁻ > SeO₄²⁻ > WO₄²⁻, MoO₄²⁻ > SO₄²⁻ > ReO₄⁻. Хорошо извлекая фосфат и арсенат (коэффициенты распределения 10^2 – 10^3) и несколько хуже сульфат, селенит и селенат, эти экстрагенты относительно плохо экстрагируют однозарядные ионы. Приведенный ряд действительно необычен для анионообменной экстракции, которая в данном слу-

чае возрастает с увеличением формального заряда аниона. Состав и строение извлекаемых соединений были изучены экстракционным методом, а также с помощью ИК- и мёссбауэровской спектроскопии. Состав экстрагируемых соединений зависит от природы оксианиона, природы донорноактивной добавки, концентрации кислот и солевого состава водной фазы. Экстракция формально проходит по анионообменному механизму, но образуются соединения, в которых олово координационно связано с кислородом извлекаемого аниона, причем в состав извлекаемых соединений входят также молекулы донорноактивных добавок.

Полученные данные использованы при разработке методик экстракционно-фотометрического определения фосфора и мышьяка в ванадии, нейтронно-активационного определения фосфора в алюминии [90] и многих других методик. Недавно опубликован обзор работ по использованию оловоорганических экстрагентов [91].

Конечно, для концентрирования микроэлементов применяют и другие экстрагенты и экстракционные системы. Многообразие экстрагентов, с одной стороны, позволяет аналитику-практику выбрать наилучший экстрагент, а с другой, ставит сложную задачу решить, какой из них наилучший. К сожалению, почти отсутствуют публикации, в которых на примере типичных объектов анализа, типичных определяемых микроэлементов проводилось бы систематическое сопоставление свойств новых и уже зарекомендовавших себя на практике экстрагентов.

В обзоре [92], посвященном определению микроэлементов в геологических объектах, отмечается, что естественный отбор реагентов закрепил в практике определения микроэлементов в геологических образцах относительно небольшую группу реагентов. Так, в лабораториях геологической службы СССР широко применяют основные красители, дитизон и диэтилдитиокарбаминат натрия. Можно полагать, что аналогичная ситуация и в других отраслях: цветной и черной металлургии, химической, атомной промышленности (возможно, с несколькими иными ассортиментом реагентов). Представляется, что большее внимание должно быть уделено "искусственному отбору" реагентов.

ЭКСТРАКЦИЯ МАТРИЦЫ

Мы уже частично касались проблемы извлечения матрицы с целью получения концентрата микроэлементов в водной фазе. Это распространенный прием, имеющий большое значение для аналитической практики. Понятно, что в этом случае емкость органической фазы должна быть достаточно велика, а экстракция — избирательной по отношению к матрице, чтобы нужные микроэлементы количественно оставались в водной фазе. Для извлечения матрицы весьма эффективны различные ионные ассоциаты, координационно сольватированные и координационно несольватированные неионизованные соединения; хелаты менее пригодны из-за их малой растворимости в органических растворителях.

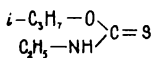
Экстракция матрицы успешна только в том случае, если анализируемая проба имеет сравнительно простой макроэлементный состав. Поэтому она нашла распространение главным образом при анализе металлов и сплавов, простых солей и оксидов. Гораздо реже извлечение матрицы применяют

при анализе природных объектов, например горных пород или биологических материалов.

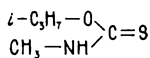
При анализе относительно простых по составу объектов матрицу из галогенидных, роданидных и нитратных сред экстрагируют такими хорошо зарекомендовавшими себя экстрагентами, как три-*n*-бутилфосфат, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, 2,2'-дихлордиэтиловый эфир, метилизобутилкетон. Описано много экстракционных методов удаления матрицы в целях концентрирования примесей [79]. Для экстракции элементов матрицы часто применяют те же экстрагенты, что и для извлечения микроэлементов. В последнее время для извлечения больших количеств металлов стали использовать некоторые хелатообразующие реагенты.

Из примеров использования 2,2'-дихлордиэтилового эфира для удаления макроэлемента можно назвать два: концентрирование 17 примесей при анализе кадмия высокой чистоты [93] и 21 неэкстрагирующегося микроэлемента — индия и галлия [94]. В первом случае примеси определяли атомно-эмиссионным, во втором — атомно-абсорбционным методом. Тот же экстрагент использовали для удаления индия и ранее [95]. Диоктилсульфоксид и ксилоло использовали для удаления урана при атомно-абсорбционном определении в нем Cd, Co, Cu и Ni [96].

Из реагентов, рекомендованных авторами книги, можно отметить *O*-изопропил-*N*-этилтиокарбаминат (XVI), который обладает высокой экстракционной способностью по отношению к серебру [97]. Реагент является жидкостью, хорошо смешивающейся с различными органическими разбавителями. Из 1 М растворов HNO₃ вместе с серебром экстрагируются только ртуть, платина, палладий и частично золото. Большинство элементов — Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Te, Ti, V, Zn и Zr — остается в водной фазе. За однократную экстракцию 2 М раствором реагента в хлороформе извлекается практически 100% серебра. Этот прием реализован при определении микропримесей в серебре высокой чистоты. Пределы обнаружения 5 · 10⁻⁶ — 2 · 10⁻⁸%. Еще более эффективен *O*-изопропил-*N*-метилтиокарбаминат (XVII), поскольку он более доступен; с его использованием предложены методы выделения серебра [98, 99], а также золота при определении примесей в самородном золоте [100].



XVI



XVII

Существенное значение при концентрировании и разделении элементов имеет взаимное влияние элементов при экстракции их; например, в виде комплексных металлоокислот из галогеноводородных сред [101–107]. Изменение коэффициентов распределения микроэлементов в зависимости от концентрации экстрагируемого макроэлемента (соэкстракция и подавление экстракции) обусловлено полимеризацией (ассоциацией) экстрагируемого соединения в органической фазе, диссоциацией металлоокислоты макроэлемента в органической фазе, полимеризацией в водной фазе, насыщением органической фазы из-за ограниченной растворимости извлекаемого соединения, уменьшением равновесной концентрации свободного экстрагента за счет его связывания в экстрагируемое соединение. Взаимное влия-

ние элементов наблюдается также при экстракции аминами и четвертичными аммониевыми основаниями из галогенидных растворов [108–112], причем во многих случаях коэффициенты распределения микроэлементов в присутствии извлекаемого макрокомпонента уменьшаются — имеет место подавление экстракции.

Взаимное влияние элементов наблюдается также и в других экстракционных системах. Так, изучено влияние нейтрального тригалогенида мышьяка на извлечение микроэлементов, образующих комплексные металлоокислоты — In, Ga, Sb (V) [113]. Высказаны предположения о возможных причинах изменения коэффициентов распределения микроэлементов за счет снижения активности свободного экстрагента, гидролиза макрокомпонента и т.п. Изучена экстракция микроколичеств индия в виде ионного ассоциата с бриллиантовым зеленым ($R^+ InBr_4^-$; где R^+ — катион красителя) в присутствии макроэлементов Cd, Fe (III), Ga, Hg, Zn и Tl(III), различающихся экстракционной способностью в условиях оптимального извлечения индия [114]. В качестве органических растворителей применяли бензол и его смеси с 1,2-дихлорэтаном, хлороформом, 2,2'-дихлорэтиловым эфиром. Показано, что чем лучше экстрагируется макроэлемент в виде ионного ассоциата, тем сильнее он подавляет экстракцию индия из-за диссоциации извлекаемых ионных ассоциатов в органической фазе (эффект общего иона).

Следует отметить обзор данных о подавлении экстракции одного элемента другим [115] и работу [112], посвященную математическому описанию взаимного влияния элементов.

ТЕХНИКА ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Для концентрирования элементов получили распространение следующие способы экстракции: периодическая экстракция, при которой экстрагируемое вещество переходит из одной фазы в другую при простом перемешивании фаз; непрерывная экстракция, при которой экстрагент непрерывно протекает через анализируемый раствор или, наоборот, анализируемый раствор через экстрагент; противоточная экстракция, в том числе периодическая противоточная экстракция, и, наконец, экстракционная хроматография. Сведения об этих способах можно найти в монографии [9].

Чаще всего экстракцию осуществляют в системе вода—органический растворитель с использованием делительной воронки (периодический вариант процесса). Есть, однако, и другие специфические приемы.

Внимание привлекает экстракция расплавами [116–118]. В таких процессах участвуют две группы органических соединений: вещества, являющиеся одновременно реагентом и растворителем (например, 8-оксихинолин), и вещества, выступающие в роли просто легкоплавких растворителей при извлечении комплексов металлов из водной фазы (например, нафталин, дифенил, бензофенол). В некоторых случаях экстракция легкоплавкими экстрагентами имеет преимущества перед обычной экстракцией. Здесь легко создать очень высокую концентрацию реагента, поэтому степень образования малоустойчивых комплексов увеличивается. По этой же причине, а также благодаря повышенной температуре процесса легкоплавкой экстракции увеличивается скорость извлечения, что важно в случае экстракции соединений, образующихся медленно, например из кинетически

инертных комплексов. Кроме того, экстракция расплавами легче сочетается с рентгенофлуоресцентной спектрометрией и другими методами определения, требующими твердой пробы, чем обычная экстракция.

Японскими исследователями предложены методики экстракционно-спектрофотометрического определения Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, V и Zn [119–123] и полярографического определения In, Ni и Pb [124, 125]. В работе [126] при температуре 80–85 °С из водных растворов NaH_2PO_4 с pH 5–8 расплавленным 8-оксихинолином экстрагировали Ag, Al, Au, Co, Ga, Mn, Ni, Pb и Sn. Окончание анализа – атомно-эмиссионное, предел обнаружения 10^{-3} – $10^{-5}\%$. При рентгенофлуоресцентном анализе природных вод и органических материалов [127] Co, Cr, Cu, Fe, Ni и Zn извлекали также расплавленным 8-оксихинолином. Достоинства экстракции расплавами очевидны при количественном извлечении металлов, легко гидролизующихся в водных средах, например циркония; оксихинолинат этого элемента при pH 5–7 полностью переходит в расплав. При спектрофотометрическом определении хрома(III) в солях натрия микроэлемент экстрагировали расплавленным 8-оксихинолином [128]. В качестве легкоплавкого растворителя применяли *n*-дихлорбензол, который, обладая большой объемной массой, превосходит нафталин и дифенил [129].

Ртуть после разложения малых количеств ртуторганических соединений выделяли из сернокислого раствора при 60 °С расплавом жирных кислот и затем определяли рентгенофлуоресцентным методом [130]. Хром из растворов солей выделяли расплавленным диэтилтиокарбаминатом диэтиламмония [131]. Комплекс меди с 3-(4-фенил-2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазином и тетрафенилборатом извлекали расплавленным нафталином. После отделения затвердевшего концентрата его растворяли в диметилформамиде и определяли медь атомно-абсорбционным методом. Тяжелые металлы в виде комплексов с пирролидиндиокарбаминатом аммония извлекали расплавом стеаринового спирта и определяли их методом РФС [132].

Высокие степени абсолютного концентрирования достигаются при осуществлении трехфазной экстракции, например в системах, содержащих диантипирилметан и его гомологи [78, 133–138]. Авторы этих работ наблюдали образование трех фаз – одной водной и двух органических – при экстракции металлов из галогенидных и роданидных растворов хлороформом и иными органическими растворителями в присутствии реагентов типа диантипирилметана (ДАПМ). В частности, при извлечении элементов из роданидных сред раствором ДАПМ в смеси бензола и хлороформа образуются две органические фазы, одна из которых представляет собой разбавитель с небольшим содержанием роданида ДАПМ, а вторая – роданид ДАПМ с растворенным в нем разбавителем. Высокая концентрация роданид-иона и ДАПМ во второй органической фазе весьма малого объема, называемой третьей фазой, создает хорошие условия для извлечения элементов, образующих роданидные комплексы. В третьей фазе концентрируются до 95% извлекаемых элементов: Ag, Au, Co, Fe, Ge, Mo, Sb, Sn, Th, Ti, Zn, Zr, W и др. При этом коэффициент концентрирования микроэлементов за счет рационального расслаивания экстракта на две фазы может быть увеличен на один-два порядка [137]. Полученный концентрат удобно анализировать атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами.

Есть публикации, посвященные гомогенной (однофазной) экстракции. Прием удобен для повышения скорости достижения равновесия и (или) повышения коэффициентов концентрирования примесей. Японские исследователи [139] применили пропиленкарбоную кислоту, образующую с раствором экстрагируемого элемента, в данном случае молибдена (VI), гомогенную систему при температуре выше 70°С. При охлаждении до комнатной температуры образуется двухфазная система. За однократную экстракцию извлекается 97% металла. Вторая фаза может быть образована за счет высаливания путем уменьшения взаимной растворимости в системе вода—органический растворитель. Так, изопропиловый спирт в обычных условиях смешивается с водой во всех отношениях: если же водную фазу, содержащую этот растворитель, насытить хлоридом натрия, образуются две фазы [140]. Это использовано для извлечения Au(III), Ti(IV), V(IV) и других элементов, причем введение поверхностно-активных веществ увеличивает экстракцию. Для уменьшения времени достижения равновесия при экстракции теноилтрифторацетоната железа(III) реагент вводили в водную фазу в виде раствора в изопропиловом спирте [141]. Смесь расщепляли добавлением нитрата натрия. Весьма удобным растворителем для атомно-абсорбционного анализа является ацетон, но он смешивается с водой во всех отношениях. В работе [142] дитизонаты, 8-оксихинолилаты и пирролидиндитиокарбаминаты Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V и Zn экстрагировали ацетоном из водной фазы, содержащей хлорид кальция.

Близки к этим системам системы с полиэтиленгликолем (ПЭГ). Это твердое вещество, хорошо растворимое в воде; при введении больших количеств солей, например сульфата аммония, система вода—ПЭГ расслаивается. Одна фаза представляет собой раствор ПЭГ в воде, вторая — соли в воде, причем содержание воды в обеих фазах значительно. Такая система пригодна для экстракции сильно гидратированных соединений, в том числе многозарядных комплексов и комплексов с несколькими SO₃H-группами, которые в обычных условиях экстрагировать трудно. Достоинством системы является также отсутствие органических растворителей, которые подчас горючи, пахучи, токсичны. ПЭГ — совершенно безвредное и легко доступное вещество. Кроме ПЭГ, могут быть использованы и другие водорастворимые полимеры. Укажем некоторые публикации по экстракции металлов в системе ПЭГ — вода [143—145].

В последние годы интенсивно развиваются различные варианты мембранной экстракции применительно к разделению и выделению неорганических соединений [146]. Она представляет собой процесс перераспределения вещества в трехфазной системе, осуществляемый так, что слой одной из жидкостей — мембрана — разделяет два несмешивающихся с ней и различных по составу раствора. Недостаток мембранной экстракции — ее длительность. Наметилось несколько путей его преодоления. Так, делаются попытки интенсифицировать процесс экстракции ионных соединений наложением электрического поля (так называемая электроэкстракция). Весьма интересна мембранная экстракция во множественной эмульсии. Этот способ, по-видимому, наиболее важен для технологического использования экстракции.

Промежуточным между экстракцией и сорбцией является метод концентрирования, основанный на использовании экстрагентов, нанесенных на полиуретановые пены [147—151].

Экстракционная хроматография – эффективный метод концентрирования и разделения [16, 152, 153]. Ее можно рассматривать как своеобразный вариант непрерывной экстракции – экстрагируемое соединение распределяется между жидкими фазами, одна из которых закреплена на твердом инертном носителе, помещенном в колонку, а вторая перемещается вдоль колонки. Химизм процесса остается экстракционным, а техника осуществления – хроматографической. В ряде случаев колоночная экстракционная хроматография имеет преимущества перед обычной экстракцией [154, 155]. За счет многократного повторения элементарных актов экстракции удается разделять элементы с близкими свойствами. Можно использовать органические растворители, образующие при обычной экстракции устойчивые эмульсии. Коэффициенты распределения компонентов определяют по кривым элюирования, что важно для тех случаев, когда обычным путем их значения определить трудно. К достоинствам экстракционной хроматографии следует отнести высокую степень абсолютного концентрирования, проведение эксперимента в стерильных, изолированных условиях и, следовательно, достижение меньшей величины и флуктуации поправки контрольного опыта по сравнению со статической экстракцией. Процессом экстракционной хроматографии легко управлять и в зависимости от поставленной цели обеспечивать групповое либо индивидуальное концентрирование. Аппаратурное оформление процесса не сложнее, чем при экстракции. Очень важна и легкость автоматизации процесса.

Один из основателей экстракционной хроматографии Секерский считал [16], что метод может конкурировать с ионообменной хроматографией как в отношении селективности разделения, так и техники эксперимента. Возможности экстракционной хроматографии особенно ярко проявляются при разделении элементов с близкими свойствами: лантанидов, актинидов, циркония–гафния, ниобия–тантала и др. Хорошее разделение достигается за счет рационального подбора экстракционной системы, состава водной фазы, в частности введения маскирующих веществ, окислителей, восстановителей, а также регулирования условий разделения. Последние непосредственно зависят от параметров хроматографической колонки – высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), и числа тарелок. ВЭТТ зависит от загрузки колонки, природы и зеренности носителя, скорости элюирования и температуры процесса, природы экстрагента и его количества, степени разбавления его нейтральными растворителями, состава водной фазы.

Теоретические основы экстракционно-хроматографического разделения (и концентрирования) описаны в основополагающих работах (например, [156–158]), общих для всех вариантов хроматографии. В них, а также в работах [16, 159, 160], приведены методы расчета параметров хроматографических колонок. Коэффициенты распределения, достигаемые с помощью статической экстракции и экстракционной хроматографии, обычно хорошо согласуются друг с другом, хотя на все возможные системы и случаи это экспериментально подтвержденное правило распространить трудно. Осложнения могут возникать хотя бы потому, что в хроматографической колонке из-за взаимодействия неподвижной фазы с носителем

изменяются активности экстрагента и экстрагируемого комплекса, а сам процесс разделения протекает в неравновесных условиях (не хватает времени для достижения равновесия экстракционного процесса).

Общий удерживаемый объем какого-либо компонента можно рассчитать, если известны коэффициент распределения, объемы водной (подвижной) – V_v и органической (неподвижной) – V_o фаз:

$$V_{\max} = V_v + D V_o.$$

Это важное уравнение связывает статическую и динамическую экстракцию.

При разделении трех или более компонентов иногда целесообразно использовать элюенты переменного состава для сокращения времени разделения и уменьшения объемов анализируемых растворов, т.е. провести градиентное элюирование. Если элюирование проводят последовательно несколькими растворами, с известными коэффициентами распределения (D_1, D_2, \dots, D_n), и первый элюент объемом V_1 смывает с колонки только микроэлемент с наименьшим коэффициентом распределения D_1 , второй объемом V_2 – второй микроэлемент и т.д., то уравнение, характеризующее удерживаемый объем n -го компонента, приобретает следующий вид [161]:

$$V_{\max, n} = (V_v + D V_o) \prod_1^{n-1} \frac{V_{\max, i} - V_i}{V_{\max, i}}.$$

В качестве неподвижной фазы используют разнообразные экстрагенты: нейтральные фосфорорганические соединения, амины и их оксиды, соли четвертичных аммониевых оснований, хелатообразующие реагенты и др.

К носителям неподвижной фазы предъявляют ряд специфических требований [16]. Они должны хорошо смачиваться неподвижной фазой и удерживать ее в достаточном количестве. К тому же неподвижная фаза не должна смываться с носителя потоком подвижной фазы. Носитель должен быть химически инертным, не набухать и не растворяться экстрагентом, а также не сорбировать компоненты разделяемой смеси. Он должен быть монодисперсным, обладать достаточно развитой поверхностью и обеспечивать движение подвижной фазы через колонку с необходимой скоростью. Не менее важны размер частиц, плотность, механическая прочность и пористость. Наконец, носитель должен быть доступным. Наибольшее распространение в качестве носителей получили гидрофобизированный силикагель, полифторхлорэтилен, политетрафторэтилен (фторопласт-4), полиэтилен и др. Эффективен блочный пористый фторопласт-4, позволяющий изготавлять колонки с устойчивыми параметрами [162–164].

Особенности экстракционной хроматографии как метода концентрирования микроэлементов рассмотрены в обзоре [152]. Собраны данные о влиянии экстрагирующихся и неэкстрагирующихся макроэлементов на поведение микроэлементов в условиях экстракционной хроматографии [165].

Приведем примеры использования экстракционной хроматографии для концентрирования микроэлементов. Чаще всего в колонках концентрируют и затем разделяют микроэлементы в таких условиях, чтобы разница в коэффициентах распределения была достаточно велика (по крайней мере на порядок). Тогда элементы матрицы проходят через колонку,

практически не поглощаясь, в то время как микроэлементы удерживаются фазой (разделение по принципу сорбционного фильтра).

В работе [166] золото из растворов сложного состава (в частности, из природных вод), содержащих 21 катион, выделяли с помощью 0,5 М бензолного раствора нефтяных сульфидов, нанесенного на таблетки из пористого фторопласта. Из растворов HCl поглощались только золото и палладий. Определение заканчивали нейтронно-активационным методом. При анализе пирита для концентрирования (и последующего разделения) индия и кадмия использовали систему толуольный раствор тридециламина–растворы HCl [167]. В качестве носителя неподвижной фазы использовали фторопласт. Индий и галлий, содержащиеся в разных фракциях элюента, определяли полярографическим методом. При определении редкоземельных элементов в минеральном сырье для их выделения использовали системы с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и трибутилфосфатом [168].

Экстракционную хроматографию применяют и в том случае, если требуется экстрагировать матрицу. Конечно, емкость неподвижной (органической) фазы довольно невелика, и это ограничивает достижение высоких значений коэффициентов концентрирования и удержание набухшей органической фазы на носителе. Но иногда более важна высокая селективность разделения. Так, при нейтронно-активационном анализе высокочистого теллура матричный элемент отделяли в колонке в системе трибутилфосфат (на политетрафторэтилене)–HCl; удавалось определять 11 микроэлементов [169]. При нейтронно-активационном анализе сурьмы, галлия и антимонида галлия – сильно активирующихся матриц – на содержание 35 элементов-примесей пробы массой 0,3–0,6 г после растворения (3–5 мл 9 М HCl) пропускали через колонки, содержащие порошок графита, силикагеля или фторопласта и 2,2'-дихлорэтиловый эфир в качестве неподвижной фазы [170]. При этом матрицы отделялись от примесных элементов с фактором разделения $1 \cdot 10^2$; радиоактивность матричных элементов не превышала уровня фона. Раствор после элюирования микропримесей 9 М HCl подвергали γ -спектрометрическому анализу.

В работе [171] удаляли золото и серебро при определении примесей в них тем же методом (после облучения). Неподвижной фазой служил диоктилсульфид на фторопластовом порошке, подвижной фазой – растворы HNO_3 для серебра и HCl для золота. Ранее те же авторы концентрировали примеси экстракцией золота и серебра после облучения образцов в реакторе [172, 173]. Проводили 3–4 экстракции. Однако оказалось, что экстракционное отделение высокоактивной матрицы осуществить нелегко – необходимо тяжелое защитное оборудование. Экстракционная хроматография в этом отношении более удобна.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Еще в 60-х гг. описан автоматический экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения золота в цианидных растворах после его извлечения метилизобутилкетонном [174]. В то же время была создана система AKUFVE [175], предназначенная для механизации исследования экстракции. Система включает смеситель, центрифугу для разделения фаз,

метилизобутилкетон [180]. Медь концентрируется в 5,5 раз. Интересен способ концентрирования Cd, Co, Cu, Ni и Pb в виде пирролидиндитиокарбаминатов в трихлортрифторэтан (фреон 113) в проточной системе [181]. В предложенном устройстве экстракцию осуществляют при pH 6, а реэкстракцию раствором ртути(II) в азотной кислоте. Реэкстракт непрерывно поступает в графитовый атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра. Для высокоточного автоматического экстракционно-атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в сточных водах предложена система ПИА, обеспечивающая смещение пробы с реагентами и органическим растворителем, введение образцов сравнения определяемых элементов, перемешивание и разделение фаз, перевод экстракта в кювету спектрометра [182].

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

В сорбционных методах концентрирования, основанных на поглощении газообразных и растворенных веществ твердыми и жидкими поглотителями, используются разнообразные механизмы сорбции: адсорбция, абсорбция, хемосорбция, капиллярная конденсация. На практике трудно встретить в индивидуальном виде каждый из перечисленных видов, они обычно сочетаются друг с другом. Так, адсорбция обычно предшествует хемосорбции. При концентрировании микроэлементов наибольшее распространение получили адсорбционные и хемосорбционные методы, причем среди последних – ионный обмен и сорбция, сопровождающаяся комплексобразованием, например на хелатообразующих сорбентах.

Существует также классификация, основанная на способе осуществления процесса. Тогда выделяют статические и динамические (особенно хроматографические) методы. Если же вводить классификацию по геометрическим признакам неподвижной фазы, то хроматографические методы можно подразделить на колоночные и плоскостные (бумажная и тонкослойная хроматография).

Сорбционные методы концентрирования, в частности ионообменные, часто применяют в том случае, когда при последующем определении микроэлементов возможно взаимное мешающее влияние микроэлементов, присутствующих в пробе. Сорбционное концентрирование обычно обеспечивает хорошую избирательность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования; им относительно легко управлять, для его осуществления не требуется высоких температур и сложных приборов. Поэтому сорбционные методы удобны даже в полевых условиях. Сорбция весьма удобна и для группового концентрирования.

Для концентрирования микрокомпонентов используют разнообразные сорбенты, которые наряду с хорошей поглотительной способностью и избирательностью должны быть по возможности легко регенерируемыми, химически и механически устойчивыми. Распространены активные угли, обычная и модифицированная целлюлоза, синтетические иониты, хелатообразующие и различные неорганические сорбенты.

Опубликовано большое число экспериментальных и в меньшей мере теоретических работ, касающихся использования сорбционных методов в анализе [20, 183–192].

Для количественной оценки сорбции используют величины степени извлечения и коэффициента распределения. В данном случае коэффициент распределения D представляет собой отношение концентрации сорбируемого вещества в твердом сорбенте (c_T) к концентрации его в растворе (c_P): $D = c_T/c_P$. С учетом специфики фаз более точно величину D следует представить как отношение количества сорбированного вещества на 1 г твердого сорбента (a_T) к количеству сорбированного вещества в 1 мл раствора (a_0): $D = a_T/a_0$. Иногда величину c_T выражают и через объем сорбента (мл).

Коэффициенты распределения компонента между жидкой фазой и сорбентом в статических условиях определяют так. Известное количество сорбента помещают в колбу, прибавляют определенный объем раствора, содержащего известное количество сорбируемого элемента, и встряхивают в течение времени, необходимого для достижения равновесия. После разделения жидкой и твердой фаз отбирают аликвотную часть раствора и анализируют ее. Концентрацию элемента в сорбенте находят по разности.

В хроматографии коэффициент распределения – это отношение суммарного количества поглощенного вещества в сорбенте на каждой теоретической тарелке (ступени) к его суммарному количеству в порции раствора, отвечающей свободному объему теоретической тарелки после установления равновесия. Коэффициенты распределения рассчитывают по выходным кривым.

Рассмотрим более подробно технику сорбционного концентрирования. **Динамический вариант** сорбции (наиболее распространенный) незаменим при концентрировании и разделении элементов с близкими свойствами. **Статический вариант** используют, когда коэффициенты распределения сорбируемого вещества достаточно велики. Навеску измельченного сорбента приводят в контакт с известным объемом анализируемого раствора; обычно это делают в колбах при перемешивании в течение определенного времени. После этого концентрат отделяют фильтрованием или декантацией, промывают различными способами и, как правило, сушат (если используют десорбцию или разложение сорбента, сушка не нужна). Для десорбции подбирают подходящие растворы и осуществляют ее тем же способом, что и сорбцию. Разложение сорбента необходимо при необратимой сорбции, как это бывает, например, в случае платиновых металлов или, чаще, при использовании методов определения, требующих работы с растворами. Последнее характерно, например, для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Разложение сорбента можно осуществить обработкой кислотами и окислителями. При рентгенофлуоресцентном, нейтронно-активационном и электротермическом атомно-абсорбционном определении разложение концентрата обязательно или даже не нужно. Так, в случае РФС достаточно спрессовать концентрат и получить таблетку.

Способ сорбционного фильтра заключается в том, что анализируемый раствор фильтруют через тонкий слой сорбента, нанесенный на какую-либо подложку, через слой бумаги, обладающей сорбционными свойствами, или через специально изготовленную мембрану. Это очень простой прием концентрирования, но его использование возможно только в том случае, когда коэффициенты распределения велики и, главное, когда сорбция осуществляется быстро. В любом случае пропускать раствор через фильтр

со слишком большой скоростью не следует. После концентрирования поглощенное вещество десорбируют или разлагают фильтр либо определяют вещество непосредственно на фильтре. Иногда фильтрующий слой делают достаточно толстым, в этом случае способ выделения приближается к хроматографическому.

Колоночная хроматография — очень распространенный прием сорбционного концентрирования. Он особенно удобен при разделении группы элементов, в том числе микро- и макроэлементов, с не очень сильно различающимися сорбционными свойствами.

Существуют три типа хроматографии, различающиеся техникой эксперимента, а также назначением: элюентная, фронтальная и вытеснительная. Количественное разделение смеси компонентов, как правило, можно осуществить только элюентной хроматографией, поэтому именно этот вариант нашел широкое применение в аналитической химии. Элюентная хроматография удобна и тем, что при серийном анализе проб не нужна регенерация колонки.

В зависимости от того, какие именно элементы (макро- или микро-) поглощаются на колонке лучше, техника несколько меняется. Например, если элементы матрицы сорбируются слабо, колонка может быть небольшой, нет нужды особенно заботиться о ее емкости. Картина меняется, если поглощается матричный элемент, а микрокомпоненты относительно легко элюируются; в этом случае важно обеспечить достаточную емкость сорбента, находящегося в колонке. В тех случаях, когда степень сорбции и макро- и разных микрокомпонентов значительна и элюирование должно быть проведено достаточно искусно, задача осложняется; например, приходится использовать длинные колонки, тщательно следить за степенью измельчения сорбента и выбором фракции его зерен и т.д.

Теория хроматографии развита неплохо и освещена в ряде специальных изданий, например [183, 186, 192]. При концентрировании элементов хроматографическим методом важно обеспечить эффективность, селективность, симметричность пиков и быстроту разделения. Под эффективностью в хроматографии понимают узость пиков на хроматограмме, под селективностью — неперекрываемость пиков (рис. 2.8). Пики симметричны при линейной изотерме сорбции, а быстрота разделения, помимо прочего, характеризуется расстоянием между (хорошо разрешенными) пиками. Изотермой сорбции называют кривую зависимости равновесной концентрации вещества в одной фазе (c_1) от равновесной концентрации вещества в другой (c_2) (рис. 2.9). Вид изотермы сорбции определяет форму хроматографического пика.

Есть две теории хроматографии, в разной степени помогающие выбирать условия сорбционного концентрирования в колонках: теория теоретических тарелок (или ступеней) и кинетическая теория; четкой границы между ними нет, они и оперируют во многом общими понятиями.

В теории теоретических тарелок колонку представляют как совокупность отдельных соприкасающихся горизонтальных слоев. Предполагается, что в каждом слое между подвижной и неподвижной фазами устанавливается равновесие. Такие слои и называют теоретическими тарелками. Движение вещества и растворителя рассматривают как перемещение со ступени на ступень. Эффективность разделения увеличивается с увеличением числа

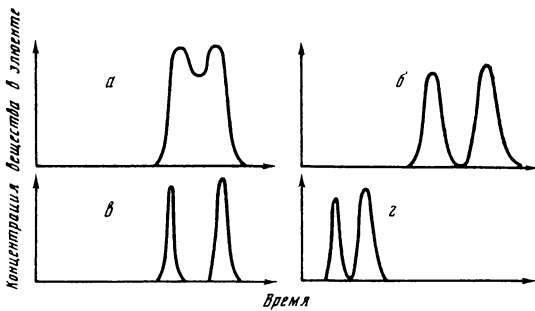


Рис. 2.8. Хроматограммы, характеризующие эффективность и селективность разделения
a – недостаточное разделение; *б* – улучшенная селективность; *в* – улучшенная эффективность; *г* – ускоренное разделение

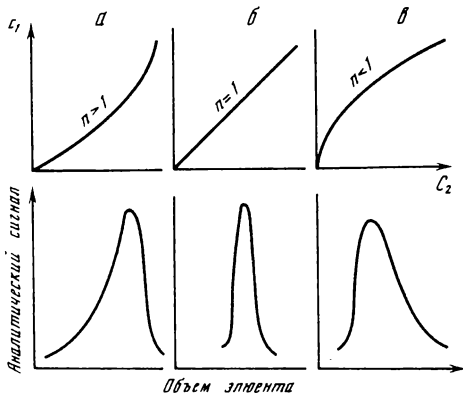


Рис. 2.9. Формы хроматографического пика
a – вогнутая изотерма – пик с растянутым фронтом; *б* – линейная изотерма – симметричный пик; *в* – выпуклая изотерма – пик с хвостом

равновесий, т.е. с увеличением числа теоретических тарелок. Другими словами, число теоретических тарелок N есть мера эффективности колонки. Нужно назвать и вторую величину – высоту, эквивалентную теоретической тарелке (H). Если L – длина колонки, то $N = L/H$. ВЭТТ (H) уменьшается с увеличением эффективности колонки.

Теория теоретических тарелок, описывающая скорость миграции растворенного вещества, включает уравнения, позволяющие рассчитать форму пика. Однако она не объясняет, как влияют скорость элюирования и свой-

ства наполнителя колонки на ширину пика и величины H и L . Поэтому, по существу, от нее отказались в пользу другой, кинетической теории. Однако величины H и N входят и во вторую в качестве параметров эффективности.

Кинетическая теория объясняет влияние различных условий процесса на ширину пика и время его появления. Здесь вводится величина времени удерживания t — время, необходимое для прохождения пика до конца колонки. Скорость миграции вещества выражается соотношением

$$v = L/t,$$

а для растворителя

$$v_n = L/t_n.$$

Важнейшей величиной в хроматографии является индекс удерживания — отношение скорости движения растворенного вещества к скорости движения растворителя:

$$R = (L/t)/(L/t_n) = t_n/t.$$

В плоскостной хроматографии данная характеристика обозначается R_f . Используется также величина удерживаемого объема $V_R = tF$, где F — скорость движения подвижной фазы. Для растворителя имеем $V_n = t_n F$.

Легко показать, что

$$R = V_n/V.$$

Величина R характеризует время пребывания молекул растворенного вещества в подвижной фазе.

Обычно после колоночного концентрирования имеют концентрат в виде раствора — элюата. Затем его либо непосредственно анализируют подходящим методом, либо дополнительно обрабатывают, например упаривают. В последние годы применяют и другой подход, вообще типичный для современных хроматографических аналитических методов. Речь идет о непрерывном детектировании — определении компонентов элюента по ходу процесса. Применительно к неорганическому анализу из таких приемов наиболее интересна ионная хроматография, где детектирование осуществляют кондуктометрическим или иным детектором.

Рассмотрим теперь концентрирование микроэлементов на наиболее важных сорбентах.

АКТИВНЫЕ УГЛИ

Для концентрирования микропримесей широко используются активные угли. На этих сорбентах преобладают процессы молекулярной адсорбции (хотя играет роль и сорбция по другим механизмам, например ионный обмен). Поэтому несколько слов скажем об адсорбции как процессе. При адсорбции вещество концентрируется на поверхности раздела фаз под действием молекулярных сил поверхности адсорбента. Система включает адсорбент — вещество с развитой удельной поверхностью и адсорбат — ве-

щество, молекулы которого поглощаются. Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью твердого тела обусловлено рядом причин: физических (сил притяжения) и химических (образование соединения). Физическая адсорбция обычно легко обратима.

Для описания сорбционных процессов находят применение эмпирические уравнения Лэнгмюра, Поляны, Фрейндлиха и др., связывающие количество сорбированного вещества (a) и равновесную концентрацию вещества в растворе или газообразной фазе (c). Все они приводят к уравнению изотермы сорбции $a = f(c)$. Так, уравнение Фрейндлиха выглядит следующим образом:

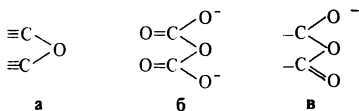
$$a = bc^n,$$

где b и n — постоянные величины.

В зависимости от величины n отвечающие этому уравнению кривые — изотермы сорбции (см. рис. 2.9) — могут быть выпуклыми ($n < 1$), линейными ($n = 1$) и вогнутыми ($n > 1$). Наиболее благоприятны системы с выпуклыми изотермами [193]. Константы b и n возрастают с увеличением температуры кипения адсорбата и уменьшаются с повышением температуры адсорбции. Каждый адсорбент характеризуется своей изотермой, являющейся основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя.

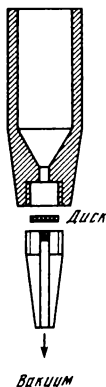
При адсорбции в потоке эффективность концентрирования зависит не только от вида изотермы адсорбции, но и от скорости массообмена. Процесс складывается из трех стадий: подвод сорбируемого вещества к внешней поверхности зерен (внешняя диффузия), проникновение молекул внутрь зерен и пор сорбента (внутренняя диффузия) и фиксация молекул на внутренней поверхности пор сорбента (собственно акт адсорбции). Стадия адсорбции наиболее быстрая; влияние внешней и внутренней диффузии зависит от условий проведения процесса и от системы. В большинстве случаев суммарная скорость адсорбции определяется переносом вещества к внутренней поверхности пор. Поэтому особое место в адсорбционных методах уделяется изучению динамики процесса.

Адсорбция на активных углях обусловлена прежде всего дисперсионными силами, действующими на весьма малые расстояния, в отличие от гетерополярных сорбентов типа силикагеля, алюмогеля и цеолитов, причиной сорбции на которых являются электростатические силы. Поэтому эффективность активных углей зависит прежде всего от структуры микропор с радиусом < 1 нм. На поверхности активного угля существует три типа оксидов [194]:



При обычных температурах поверхность покрыта главным образом оксидом б, при дальнейшем окислении на поверхности при повышенных температурах образуется оксид в. Присутствие кислых и основных оксидов обуславливает амфотерный характер активных углей при поглощении

Рис. 2.10. Устройство для фильтрования пробы через активный уголь



кислот и щелочей. Физическая адсорбция может сопровождаться катионо- и анионообменными процессами.

Опубликованы десятки работ по использованию активных углей в качестве эффективных сорбентов микроэлементов (см. обзор [195]).

Для определения золота и серебра в породах и рудах микроэлементы концентрируют на активных углях или сульфоггле в колонках, изготовленных из графитовых электродов, которые применяются в атомно-эмиссионном анализе [196], что позволяет максимально упростить подготовку пробы для последующего анализа, ибо после сушки при 105°C колонку используют в качестве нижнего электрода. Предложена система поглощения элементного свинца из атмосферного воздуха [197], включающая фильтрацию пробы через графитовый диск и затем угольную подушку — активный уголь, на котором свинец сорбируется. Поглотитель сжигают при 1500°C и определяют свинец атомно-абсорбционным методом. Известна методика определения газообразных брома и иода в атмосферном воздухе, предусматривающая их концентрирование, помимо электростатического осаждения, сорбцией на активном угле [198]. После этого сорбент облучают потоком нейтронов, обрабатывают раствором NaOH, содержащим в качестве носителя соль серебра и гипохлорит натрия, выделяют образующиеся осадки бромида и иодида серебра и измеряют их β -радиоактивность.

Примеси Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni и Pb, содержащиеся в перхлорате натрия, после растворения соли в воде фильтруют через бумажный фильтр, покрытый 50 мг активного угля [199], десорбируют концентрированной азотной кислотой и определяют атомно-абсорбционным методом; ртуть не десорбируют и определяют иначе.

Особое место занимают окисленные активные угли, являющиеся селективными полифункциональными катионитами, причем в отличие от синтетических катионитов их просто получать. Они легко регенерируются, весьма устойчивы к химическим, термическим и радиационным воздействиям. Окисленным углям посвящена монография [200], в которой приводится строение поверхности таких углей. У окисленного угля как сорбента преобладают уже ионообменные свойства, а именно он прежде всего выступает как катионит. Приводятся [200] примеры использования таких углей для концентрирования, например, щелочноземельных металлов в присутствии щелочных.

При определении Cr, Mo и V в воде, растворах ртутного электролиза, солях цинка и никеля [201] микропримеси концентрировали путем избирательного извлечения их окисленными углями с последующим прямым сжиганием концентрата в канале графитового электрода для АЭС.

Очень часто на активных углях поглощают комплексы металлов со специально добавленными реагентами, которые обычно подбирают так, чтобы адсорбция макрокомпонента была значительно меньше адсорбции комплек-

Таблица 2.2

Концентрирование микроэлементов в виде комплексов на активном угле

| Микроэлементы | Объект анализа | Реагент | Особенности концентрирования | Метод определения | Литература |
|---|---|---|--|---|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Pt, Zn | Вольфрам | Диэтилдитиокарбаминат натрия | Десорбция HNO_3 | ААС, РФС | [202] |
| Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn | Селен высокой чистоты | То же | Десорбция HNO_3 | ААС | [203] |
| Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Pt, Zn | Соли хрома (III) | Гексаметилендитиокарбаминат гексаметилен-аммония | Сорбционный фильтр, десорбция HNO_3 | ААС | [204] |
| Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pt | Минералы, цемент, металлическое железо | Диэтилдитиофосфат аммония | То же | ААС, АЭС-ИСП | [205] |
| Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pt | Галлий и алюминий высокой чистоты | То же | | ААС | [206] |
| Cd, Co, Cu, Pb | Водные растворы солей (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2) | Дитизон, дифенилкарбазид, 8-оксихинолин, антрахиловая кислота | | ААС, АЭС | [207] |
| Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Hf, In, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Re, Se, Sn, Ta, Ti, Tl, W, Zn, Zr | — | 8-Оксихинолин | Коэффициент концентрирования $1 \cdot 10^4$ | РФС | [208] |
| Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Hf, Mn, Ni, Pb, Re, Zn, РЗЭ | Природные воды | То же | — | Фотометрия, ААС, РФС, НАА, γ -активационный анализ | [209] |
| Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Ni, Pb, Pt | Цинк и нитрат цинка высокой чистоты | Ксантогенат калия | | ААС, АЭС | [210] |

Таблица 2.2 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|--|------------------------------------|--|------------------|-------|
| Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Tl, Zn | Марганец и его соедине- ния | То же | Сорбционный фильтр; де- сорбция кис- лотой | Пламенная ААС | [211] |
| Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb | Металличес- кое серебро и нитрат тал- лия | Ксиле- оловый оранже- вый | Сорбционный фильтр; де- сорбция HNO ₃ | ААС | [212] |
| F | Природ- ные во- ды | Ализарин S | Активный уголь импре- гнирован ни- тратом цирко- ния; сорбцион- ный фильтр; де- сорбция NaOH | Фотомет- рия | [213] |

сов микрокомпонентов. Эффективность концентрирования комплексных соединений определяется константами устойчивости, природой и строением лигандов, зарядом комплексов. Этот прием осуществляют, вводя комплексообразующий агент в анализируемый раствор либо непосредственно на активный уголь. Примеры такого концентрирования приведены в табл. 2.2. На рис. 2.10 показано использованное в работе [203] устройство для фильтрования (активный уголь на бумажном диске).

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ

Это в основном метод разделения по ионообменному механизму. Ионообменники могут образовывать и комплексные соединения с поглощаемыми ионами. Методика и техника работы с ионитами изложены в книгах Мархола [190], Сенявина [193], Римана и Уолтона [183] и др.

Применение обычных высокомолекулярных синтетических ионитов нередко затрудняется необходимостью иметь дело с большими объемами растворов, однако метод используют во многих лабораториях, особенно при работе с микроколонками. Извлекать можно и микроэлементы, и матрицу. Если сорбируют микроэлементы, после этого для анализа их десорбируют либо озонуют сорбент. Если имеются очень чистые сорбенты, можно проводить непосредственный атомно-эмиссионный (или какой-либо другой) анализ концентрата.

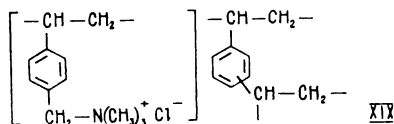
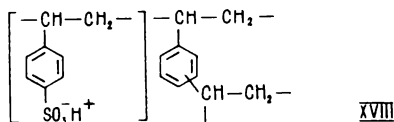
Основу синтетических ионитов составляют обычно сополимеры стирола с дивинилбензолом, поперечно сшитые за счет дивинилбензола. Процентное содержание последнего, т.е. степень сшивки, обуславливает многие важные свойства сорбента, в частности набухаемость и скорость сорбции. Чаще всего применяют сильно сшитые сорбенты (до 10% и более дивинилбензола), представляющие собой мелкие (100–400 меш) зерна. Обычно стремятся к тому, чтобы зерна имели сферическую форму и используемая фракция со-

Таблица 2.3

Некоторые синтетические иониты

| Тип | Ионогенная группа | Торговое название | Обменная емкость, мМ/г |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------|------------------------|
| Катиониты | - SO ₃ H | КУ-2 | 4,9-5,1 |
| | | Дауэкс 50 | 5 |
| | | Амберлит IR-120 | 5 |
| Аниониты | - SO ₃ H, - OH | КУ-1 | 4,5-5,1 |
| | | КБ-4 | 10 |
| | - N(CH ₃) ₃ Cl | АВ-17 | 4,3 |
| | | Дауэкс 1 | 3 |
| = NH, ≡ N | Амберлит IRA-400 | 3 | |
| | АН-2Ф | 10,6 | |
| - NH ₂ , = NH | АН-1 | 4 | |

держала зерна приблизительно одного размера. К этой полимерной матрице прививают кислотные или основные группировки, т.е. ионогенные группы. Типичная кислотная группировка - SO₃⁻H⁺, основная - N(CH₃)₃⁺OH⁻. Иониты с кислотными группами способны обменивать катионы и называются катионитами, сорбенты с основными группами обменивают анионы - это аниониты. Примеры ионитов даны в табл. 2.3. Наиболее часто используют сорбенты с сильнокислотными и сильноосновными группами; как раз эти группы и были указаны выше. Структура катионита КУ-2 (XVIII) и анионита АВ-17 (XIX) приведена ниже



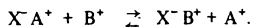
Иониты рассматриваемого типа существуют не только в виде мелкозернистого порошка, но также в виде мембран и бумаги; известны макропористые гранулы. В ионной хроматографии используют специфические иониты, например в виде тонкого слоя, нанесенного на поверхность шарика из другого материала.

Товарные иониты, как правило, загрязнены микроэлементами и требуют

очистки, например промыванием растворами кислот, если речь идет о катионитах.

Сущность ионного обмена состоит, как известно, в замене противоионов сорбента (например, H^+ в случае $-SO_3H^+$) на ионы концентрируемых элементов.

С реакциями ионного обмена можно оперировать как с обычными химическими реакциями; в частности, можно пользоваться константами таких реакций, которые называются константами обмена. Дело в том, что ионообменные процессы обычно обратимы. В общем виде реакцию катионного обмена можно записать следующим образом:



Здесь X^- полимерная матрица вместе с диссоциированной функциональной группой. Для концентрационной (не учитывающей коэффициентов активности) константы обмена выражение имеет вид

$$K_{\text{обм}} = ([X^- B^+][A^+])/([X^- A^+][B^+]) = ([B^+]_{\text{тв}}[A^+])/([A^+]_{\text{тв}}[B^+]),$$

где $[B^+]_{\text{тв}}$ и $[A^+]_{\text{тв}}$ означают концентрации катионов в фазе ионита.

Часто в методе ионного обмена используют различные комплексы элементов – как присутствующие в анализируемом растворе, так и специально полученные перед концентрированием. Комплексообразование позволяет увеличить разницу в сорбционном поведении разделяемых элементов иногда очень значительно, особенно если один из разделяемых элементов перевести в анионный комплекс, а второй оставить в форме катиона. В качестве примера можно привести разделение железа(III) и алюминия после добавления роданида аммония. Анионный роданидный комплекс $Fe(SCN)_4^-$ образует только железо. С помощью анионита элементы легко разделяются. Особенно часто используют органические комплексообразующие реагенты. Использование водно-органических растворов повышает эффективность ионообменного концентрирования.

Синтетические иониты применяют для сорбции микроэлементов и для поглощения матричных элементов.

Трудная задача концентрирования редкоземельных элементов, содержащихся в высокочистом оксиде иттрия, решена в работе [214]. Все определяемые РЗЭ и иттрий сорбируются на длинной (50 см) ионообменной колонке с катионитом. Иттрий элюируют 0,15 М раствором α -изомасляной кислоты, а La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu затем 0,5 М раствором той же кислоты. Коэффициент концентрирования $1 \cdot 10^4$, в концентрате РЗЭ определяют атомно-эмиссионным методом. При атомно-абсорбционном определении неорганических форм ртути в природных водах ее сорбируют на 200 мг анионита в статическом варианте [215]. Затем сорбент отделяют фильтрованием и вводят в раствор олова(II), в котором ртуть восстанавливается до элементной. Пары последней удаляют потоком воздуха в замкнутой системе.

Другие примеры можно найти в табл. 2.4 [216–225].

В определенном аспекте можно говорить о концентрировании в приложении к методу ионной хроматографии. Абсолютное концентрирование осуществляют, в частности, с использованием специальной концентрирую-

Таблица 2.4

Концентрирование микроэлементов на синтетических ионитах

| Микроэлементы | Объект анализа | Ионит | Условия пробоподготовки и концентрирования | Метод определения | Литература |
|--|---|-----------------------------------|--|-------------------|------------|
| Сорбция микроэлементов | | | | | |
| Ag, Au, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn | Мышьяк и его трихлорид высокой чистоты | Катионит КУ-2-8 | Окисление смесью HNO_3 и HCl , нейтрализация до pH 0,9–1,0; колоночная хроматография | АЭС | [216] |
| Ag, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Zr | Германий высокой чистоты | Катионит КУ-2-8 | Растворение в смеси HF и HNO_3 , упаривание досуха, растворение в HF , разбавление до pH 0,9–1,0; колоночная хроматография | АЭС | [217] |
| Al, Bi, Cd, Co, Cr, Mg, Mn, Sb | Галлий и арсенид галлия высокой чистоты | Катионит КУ-2-8 и анионит ЭДЭ-10п | Растворение в смеси HCl и HNO_3 , упаривание досуха, растворение в 0,75–1,0 М HCl ; колоночная хроматография | АЭС | [218] |
| Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn | Природные воды | Катионит Дауэкс А-1 | pH 6,9–7,1; статическая сорбция | ААС | [219] |
| Ce, La, Pr | Углеродистые стали | Анионит Био-Рад 1-X10 | Растворение в HNO_3 , восстановление $\text{Ce}(\text{IV})$ до $\text{Ce}(\text{III})$ H_2O_2 , смещение с CH_3COOH и CH_3OH ; колоночная хроматография | РФС | [220] |
| Ca, Cd, Cu, Fe, Mg | – | Анионит Био-Рад Аг МР-1 | Образование хелатов с тайроном; колоночная хроматография | АЭС–ИСП | [221] |
| Bi, Pb | Стали | Анионит ЭДС-10М | Растворение в HNO_3 , и затем в HCl , упаривание, растворение в 2 М HCl ; колоночная хроматография | ААС | [222] |
| Сорбция матрицы | | | | | |
| Cd, Cu, Pb | Висмут высокой чистоты | Катионит КУ-2-8 | Растворение в HNO_3 , упаривание, введение тирона и этилендиамина; колоночная хроматография | ИВ | [223] |
| As, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, Sb | Серебро высокой чистоты | Катионит КУ-2 | Растворение в 3 М HNO_3 , добавление ЭДТА до pH 2; колоночная хроматография | НАА | [224] |
| Co, Cr, Cs, Fe, Ga, K, La, Mn, Na, Rb, Zn | | Анионит АВ-17 | Растворение в HNO_3 , элюент 0,1 М HNO_3 | | |
| Pr | Оксид и сульфид лантана | Анионит Дауэкс 1 × 8 | Растворение в 10 М HCl , смещение с элюентом (0,5 М LiNO_3 + 0,1 М HNO_3 в CH_3OH) и 4 М LiOH ; колоночная хроматография | НАА | [225] |

щей колонки, позволяющей понизить (иногда на два-три порядка) пределы обнаружения ионов. Так, в работе [226] использование концентрирующей колонки позволило в $1 \cdot 10^3$ раз снизить предел обнаружения селена в природных водах в виде SeO_4^{2-} . Подобным образом определяют малые количества анионов в дождевой воде [227]. При этом хроматограф дооснащается ионоселективными электродами на F^- и Br^- , УФ-детектором для определения нитрат-ионов, миниЭВМ для круглосуточного управления анализом, а также дополнительной концентрирующей колонкой (заполненной ионитом Zірах SAX), в которую вводят пробу объемом 4 мл. Производительность прибора 12 проб в час.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ

При использовании слабокислотных катионитов, содержащих, например, группу COOH , ионный обмен сопровождается комплексобразованием металла с функциональной группировкой. В еще большей степени роль комплексобразования возрастает при использовании групп $\text{PO}(\text{OH})_2$ и иминодиацетатной. Так мы переходим к интенсивно используемым в настоящее время сорбентам, образующим комплексные соединения, чаще всего (но не всегда) хелатные. Эти сорбенты можно разделить на три вида: 1) сорбенты с комплексобразующими группами, привитыми к полимерной или неорганической матрице; 2) так называемые полимерные гетероцепные сорбенты; 3) сорбенты, модифицированные, или импрегнированные, комплексобразующими реагентами.

Комплексообразующие сорбенты с привитыми группами

Сорбенты на полимерной основе. Наличие огромного числа органических аналитических реагентов, обширные накопленные сведения о взаимодействии их с элементами способствовали созданию сорбентов на полимерной основе с разнообразными группами. Хелатообразующие сорбенты такого типа весьма эффективны для концентрирования микроэлементов при анализе природных и промышленных объектов. Их высокая избирательность обусловлена главным образом природой введенных функциональных групп. В книгах Мясоедовой и Саввина [191], Херинга [228], в обзоре [229] дана подробная характеристика этих сорбентов и рассмотрены направления их аналитического использования. Основное достоинство таких сорбентов – их поистине неисчерпаемое многообразие. Сорбенты сохраняют ряд свойств обычных ионитов, например набухаемость; как и в случае ионитов, она зависит от степени жесткости полимерного каркаса. Сорбенты можно приготовить в виде зерен, волокон, даже тканей. Иногда мелкие зерна сорбентов вносят в массу какого-либо инертного материала, который удобно обрабатывать, – так называемые наполненные сорбенты.

Большое распространение приобрел сорбент Келекс-100, содержащий группу иминодиуксусной кислоты: $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. В Na-форме (100: 200 меш) этот сорбент применен для концентрирования 13 микроэлементов, содержащихся в моче; коэффициент концентрирования 50

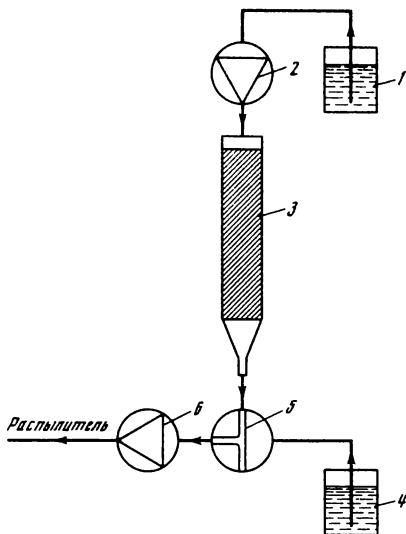
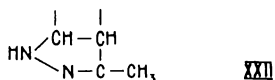
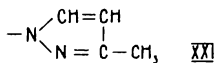
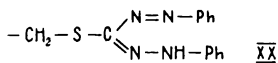


Рис. 2.11. Схема динамической системы, объединяющей жидкостную хроматографию и атомно-абсорбционную спектрометрию
 1 – анализируемый раствор; 2, 6 – насосы; 3 – колонка с сорбентом; 4 – раствор многоэлементного образца сравнения; 5 – трехходовой кран

[230]. Микроэлементы определяют методом рентгеновской спектрометрии с протонным возбуждением. Найдены условия одновременного концентрирования этим сорбентом Cd, Co, Fe, Mo и Ni (pH 4,7–5,5) при анализе биологических объектов [231]. С использованием мембран на основе сорбента Келекс-100 определяют уран в природных водах [232]. Общее время анализа, включая предварительное концентрирование, 15 мин, предел обнаружения урана $5 \cdot 10^{-8}\%$. Показана возможность концентрирования ионов тяжелых металлов из воды с применением фильтров из Келекс-100 [233]. Объем пробы 200 мл, pH 7–8, давление 200–300 кПа, время концентрирования 20 мин. Фильтры после концентрирования анализируют рентгенофлуоресцентным методом.

Синтезированы и использованы сорбенты с многочисленными другими комплексобразующими группами. Описан сорбент Р-Д, содержащий привитый дитизон (ХХ); матрицей служит полистирол. Сорбент применяют для концентрирования благородных металлов. При изучении его сорбционных свойств использовали динамическую систему, объединяющую жидкостную хроматографию и ААС (рис. 2.11).

Ряд важных сорбентов, особенно для благородных металлов, синтезировали и применили Мясоедова и Саввин [191]. В их числе сорбент



ПВБ-МП с группой XXI. Полимерная матрица – сополимеры стирола с дивинилбензолом (8–20%) макропористой структуры. Сорбент имеет довольно высокую емкость (600 мг/г по золоту). Методом ИК-спектроскопии показано, что в комплексообразовании участвует атом азота пиразольной группы. Сорбент рекомендован для концентрирования благородных металлов из растворов, содержащих Al, Co, Cu, Fe, Ni и другие элементы [235, 236]. Применяется для определения благородных металлов в медно-никелевых рудах и других объектах [237].

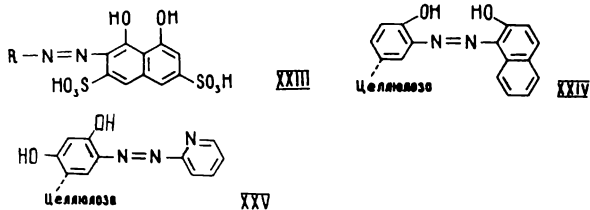
Сходные задачи решают некоторые сорбенты из серии ПОЛИОРГС, например ПОЛИОРГС VI с группой XXII. Матрица – поливиниленовое волокно. Сорбент имеет ряд конкретных применений, например см. [238]. Хелатообразующий сорбент, предложенный в работе [235], использован для избирательного концентрирования благородных металлов методом тонкослойной хроматографии.

Вообще плоскостные (листовые) варианты хроматографии не очень удобны для концентрирования, хотя они проще и экономичнее колонночного. Такие способы концентрирования труднее сочетаются с инструментальными методами анализа, кроме того, не всегда позволяют разделять компоненты, резко различающиеся по концентрации. Необходимость использовать малый объем пробы отрицательно сказывается на величинах коэффициентов концентрирования.

В качестве матрицы используют не только синтетические полимеры, но и природные, особенно целлюлозу. Так, волокнистый сорбент Мтилон Т имеет значение для концентрирования платиновых металлов. Он содержит группу $-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$. Матрицей служит сополимер целлюлозы с акрилонитрилом волокнистой структуры. Изучена ионообменная сорбция платиновых металлов в статических условиях при 100°C ; Pd, Pt и Ru сорбируются из 1,5–3 М HCl, Ir и Rh – из 1 М HCl. Предложена методика концентрирования микрограммовых количеств платиновых металлов из разбавленных растворов. В работе [240] платиновые металлы из сбросных растворов также концентрировали на волокне Мтилон Т, после чего определяли их методом АЭС. Мтилоны Т посвящены и другие работы, например [241].

При определении Cu, Fe, Mn и Zn в почвенных вытяжках микроэлементы концентрировали пропусканием анализируемого раствора через вату, на которую предварительно наносили иминодиацетилэтилцеллюлозу [242]. Этот же сорбент использован для концентрирования следов Cd, Cu и Pb при атомно-абсорбционном анализе питьевых вод, метанола, *n*-пропанола и ацетона [243], для выделения урана из морских вод [243], для концентрирования следов различных металлов из цитратных и ацетатных растворов [244], а также следов Bi, Cd, Co, Cu, Fe(III), Mn(II), Pb, Ti, V(V) и Zn при анализе магния методом АЭС-ИСП [244]. Следы Cu, Fe, Sr и Zn

концентрировали из воды с помощью целлюлозных обменных фильтров [245]. Предварительно в целлюлозу вводили группу хромотроповой кислоты. Образовывалось соединение XXIII.



Разработанный метод отличается простотой, поскольку целлюлозные фильтры без дополнительной обработки можно анализировать рентгенофлуоресцентным методом.

Следовые количества Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, U, V и Zn концентрировали при анализе вод, используя целлюлозу, содержащую 1-(2-оксифенилазо)-2-нафтол (XXIV) или 4-(2-пиридилазо)резорцин (XXV) [246]. Обменная емкость этих смол равна 0,5 мМ/г.

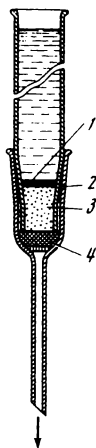
С использованием модифицированной целлюлозы разработаны два метода концентрирования микроэлементов при анализе природных вод (колоночный и фильтрационный варианты). В колоночном варианте 1–5 л воды пропускают через слой сорбента, затем микроэлементы последовательно элюируют 50 мл 1 М HCl и 30 мл очищенной воды, элюат нейтрализуют раствором NaOH до pH 6–7 и перемешивают с небольшой порцией модифицированной целлюлозы. Сорбент после сушки анализируют методом РФС. Фильтрационный вариант, несмотря на худшие метрологические параметры, привлекает своей простотой. В этом случае 1–5 л воды пропускают через фильтр, изготовленный из модифицированной целлюлозы. В зависимости от объема анализируемой воды достигаются коэффициенты концентрирования от 20 до 100.

Японские аналитики [247] синтезировали дитиокарбаминатные производные целлюлозы путем обработки ее *m*-толуолсульфонилхлоридом в среде пиридина, взаимодействием толилцеллюлозы с аминами в среде диметилформамида и обработкой полученных аминокеллюлоз сероуглеродом в среде $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$. Такие сорбенты в зависимости от природы заместителя извлекают из водных растворов Ag, As(V), Cd, Co, Cr(III, VI), Cu, Fe, Hg(II), Mn(II), Pb, Sb(V), Se(IV), Te(IV) и Zn. Сорбенты используют для концентрирования микроэлементов при анализе природных вод. Разработан способ концентрирования урана из подкисленной морской воды статическим и колоночным методами с помощью целлюлозы, содержащих две аминогруппы или аминогруппу и дитиокарбоную группу [248].

Исследовано концентрирование AsO_3^- , AsO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} из вод с помощью фильтров из целлюлозы, содержащей функциональные группы 2,2'-диаминдиэтиламина, с целью определения этих анионов методом РФС [249]. Степень извлечения анионов

Рис. 2.12. Колонка для сорбционного концентрирования кадмия, меди и свинца из вод

1 – сорбент; 2 – шлиф; 3 – плавленный кварц; 4 – силиконовая ткань



Отсасывание

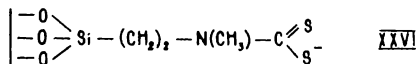
сильно уменьшается в присутствии $\geq 0,01$ M NaCl. Модифицированную целлюлозу, содержащую группы азороданина, использовали для концентрирования и определения серебра методом ТСХ [250]. Микрограммовые количества серебра окрашивают слой сорбента в ярко-красный цвет. Метод применен при атомно-абсорбционном анализе сульфидной руды с высоким содержанием Co, Cu, Fe и Ni после разложения ее азотной кислотой с добавлением хлорной кислоты. При хроматографировании благородные элементы, присутствующие в пробе в преобладающих количествах, передвигаются вслед за фронтом подвижной фазы (0,01 M раствор ЭДТА), в то время как серебро остается на старте. Предел обнаружения $2,5 \cdot 10^{-11}$ г.

Анионные комплексы Cd, Cu и Pb с гуминовыми и фульвокислотами, присутствующие в природных поверхностных водах, концентрировали [251] на слабоосновном анионообменнике, представляющем собой сефадекс с диэтиламиноэтильными группами (сефадексы – декстрановые гели с поперечными связями). Колонка для концентрирования показана на рис. 2.12.

Разработан рентгенофлуоресцентный метод определения урана в природных водах с предварительным его выделением на ионообменной бумаге [252] – диски из целлюлозо-фосфатной бумаги ватман Р-81, которые после концентрирования промывали, высушивали и подвергали анализу. В работе [253] суспендированные оксиды металлов выделяли на фильтрах Миллипор, а растворенные металлы концентрировали на катионообменной бумаге Reev-Angel SA-2. Выделенные микроэлементы определяли рентгенофлуоресцентным методом.

Сорбенты на неорганической матрице. Комплексообразующие группы можно прививать не только на органические, но и на минеральные матрицы, прежде всего на силикагель и на стеклянные шарики. Получаемые при этом ненабухающие сорбенты – своеобразный гибрид синтетических органических и неорганических (см. ниже) сорбентов. Можно отметить, что хорошо отработана техника получения мелких и равномерных фракций силикагеля.

В работах [254, 255] разработаны методы предварительного концентрирования ионов на силикагеле или мелких шариках стекла с иммобилизованными на их поверхности комплексообразующими группами XXVI–XXIX.



Полимерные гетероцепные сорбенты

Комплексообразующие сорбенты получают не обязательно прививкой комплексообразующих групп к какой-либо инертной матрице. Активные атомные группировки могут быть компонентом самой матрицы; чаще всего такие центры входят в состав полимерных цепей в качестве гетероатомов. В качестве примера приведем полимерный тиоэфир $(-CH_2-S-)_x$. Комплексообразующим здесь является атом серы. В этом случае число активных атомов определяется стехиометрией и оказывается относительно большим. Результат — большая емкость таких сорбентов. Полимерный тиоэфир избирательно извлекает благородные металлы из растворов сложного состава. После сорбции концентрат либо используют непосредственно для анализа методами РФС или ЭТААС, либо растворяют в азотной кислоте и анализируют методом пламенной ААС или АЭС-ИСП [262]. Полимерный тиоэфир использован также для концентрирования тяжелых металлов из природных вод и других объектов. В концентрате металлы определяют методами РФС [263] или ААС [264].

Очень эффективным сорбентом для благородных металлов оказался также полимерный третичный амин, содержащий фрагмент $-CH_2-$

Таблица 2.6

Концентрирование микроэлементов с помощью полимерных гетероцепных сорбентов

| Микроэлементы | Объект анализа | Условия концентрирования | Метод определения | Литература |
|---------------------------|---|---|-------------------|------------|
| Полимерный тиоэфир | | | | |
| Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru | Производственные растворы | 3 М HCl, статическая сорбция при кипячении раствора | РФС | [265] |
| Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru | Технологические растворы | 1–3 М HCl, статическая сорбция при кипячении раствора | РФС | [266] |
| Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Продукты переработки медно-никелевых шламов | 3 М HCl, статическая сорбция при кипячении раствора в присутствии SnCl ₂ | ЭТААС | [267] |
| Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Продукты переработки медно-никелевых шламов | 3 М HCl, статическая сорбция при кипячении раствора в присутствии SnCl ₂ | АЭС-ИСП | [268] |
| Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Технологические растворы и твердые продукты | 3 М HCl, статическая сорбция при кипячении раствора в присутствии SnCl ₂ | ЭТААС | [269] |
| Полимерный третичный амин | | | | |
| Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru | Производственные растворы, концентраты и сплавы | 1–3 М HCl, статическая сорбция | РФС | [270] |

Таблица 2.7

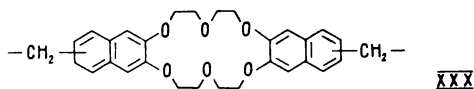
Метрологические характеристики методик определения платиновых металлов в твердых концентратах на основе полимерного тизоэфира

| Элемент | Диапазон определяемых содержаний, мкг | | | \bar{S}_p , отнесенное к середине диапазона определяемых содержаний | | |
|---------|---------------------------------------|---------|----------|---|------|-------|
| | ЭТААС | АЭС | РФС | ЭТААС | АЭС | РФС |
| Pd | $4 \cdot 10^{-3} - 100$ | 0,05-5 | 80-5000 | 0,10 | 0,11 | 0,030 |
| Pt | $4 \cdot 10^{-3} - 100$ | 0,05-5 | 100-5000 | 0,13 | 0,07 | 0,026 |
| Rh | $4 \cdot 10^{-3} - 100$ | 0,25-50 | 80-5000 | 0,08 | 0,05 | 0,032 |
| Ru | $4 \cdot 10^{-3} - 100$ | 0,10-10 | 80-5000 | 0,13 | 0,07 | 0,019 |
| Ir | $4 \cdot 10^{-3} - 100$ | 0,50-50 | 100-5000 | 0,18 | 0,09 | 0,032 |
| Os | $1 \cdot 10^{-2} - 100$ | — | 100-5000 | 0,20 | — | 0,036 |

$N(CH_2)-CH_2$ —. Платиновые металлы извлекаются в этом случае из хлоридных растворов без нагревания и введения лабализирующих добавок типа $SnCl_2$. На этой основе разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный способ определения платиновых металлов.

Другие примеры использования двух названных гетероцепных сорбентов приведены в табл. 2.6. Некоторые метрологические характеристики методик определения благородных металлов после концентрирования полимерным тизоэфиром даны в табл. 2.7.

К гетероцепным можно отнести также сорбенты, включающие в цепь макроциклические соединения, например 18-краун-6 (XXX).



Синтез и применение таких сорбентов наиболее полно представлены в работах [271-273].

Сорбенты, модифицированные комплексообразующими реагентами

Комплексообразующие группы или содержащие их реагенты вообще необязательно связывать с матрицей химическим путем, во всяком случае прочными ковалентными связями. Такие реагенты могут быть закреплены на поверхности ионита в виде второго слоя — слоя —противоионов, ибо, будучи растворены в органическом растворителе или в воде, они закрепляются в виде тонкого слоя на поверхности пористого носителя. Еще один вариант — механическое "запрессовывание" комплексообразующих реагентов в инертную матрицу. Число подобных вариантов может быть весьма велико, и многие такие способы осуществлены.

Предложена методика концентрирования следов металлов, в частности кадмия и ртути, с использованием диэтилдитиокарбамината натрия, нане-

сенного на хромосорб W-DMCS [274]. Японские исследователи [275] использовали дитизионовые и теноилтрифтороацетоновые гели, нанесенные на бусины из полистирола (2% дивинилбензола), для селективного поглощения ртути из морской воды. В работе [276] использовали в качестве осадителей двузамещенный фосфат натрия, диметилглиоксим, 8-оксихинолин, щелочи для концентрирования Cr, Cu, Fe, Pb, Ni и Zn из разбавленных растворов в статических и динамических условиях на анионитах АВ-17 и АВ-18 в ОН-форме. В зависимости от природы иона и типа осадителя достигнуты коэффициенты концентрирования 50–300.

Предложен метод спектрофотометрического определения Cd, Cu, Hg, Mn и Zn с помощью прозрачных мембран, состоящих из 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, трикрезилфосфата и поливинилхлорида [277]. Интенсивность окраски мембраны, погруженной в анализируемый раствор, пропорциональна концентрации определяемого иона. Для приготовления мембраны 20 мг 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и 1 г поливинилхлорида растворяют в 1 мл трикрезилфосфата, смесь помещают на стеклянную пластинку, испаряют растворитель и образующую пленку прессуют при 90°C под вакуумом. При анализе отходов производства платиновых металлов последние концентрируют с помощью восходящей хроматографии на бумаге, пропитанной раствором тионалида в этаноле с добавлением уксусной кислоты и высушенной затем на воздухе [278]. Неподвижной фазой служат смеси *n*-бутанола и этанола, ацетон. При хроматографировании платиновые металлы остаются на линии старта, в то время как благородные металлы передвигаются вверх по мере подъема фронта растворителя. Затем полоски бумаги высушивают на воздухе; желтое пятно, содержащее платиновые металлы, вырезают, минерализуют и анализируют атомно-эмиссионным методом.

Разнообразные сорбенты получены на основе полиуретановых пен [147–150, 279–282]. Это высокопористые материалы, причем поры обычно открытые. Удельная поверхность полиуретанов весьма велика. Полиуретаны можно просто насыщать растворами комплексобразующих реагентов либо прививать соответствующие группировки к матрице; есть и другие варианты, например, метод концентрирования ртути на полиуретановых пенах, обработанных дитизоном [238], элюент – ацетон. При концентрировании золота из 0,1 М растворов HClO_4 , содержащей 3% тиомочевины и 1% перхлората натрия, пробу пропускали через колонку с полиуретановой пеной, насыщенной раствором трибутилфосфата [284]. Последующее извлечение поглощенного золота из колонки достигалось растворением пенного материала в горячей азотной кислоте. Пенполиуретановую мембрану с открытыми ячейками использовали для избирательного извлечения галлия из хлоридных растворов в виде HGaCl_4 [285]. Концентрат анализировали атомно-абсорбционным методом. Изучены возможности полиэфирполиуретановых пен, обработанных 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, для концентрирования и разделения Co, Fe и Mn в статических и динамических условиях [286].

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ

К числу неорганических сорбентов относятся оксиды и гидроксиды металлов (смактагель, гидратированный оксид титана), многие соли металлов (фосфат циркония, сульфиды), соли гетерополикислот и др. Механизм их действия может быть различным, но наиболее часто имеют место ионный обмен и комплексообразование. Достоинства таких сорбентов – устойчивость по отношению к нагреванию, ионизирующим излучениям, органическим растворителям, подчас высокая избирательность. В числе их недостатков – не всегда достаточно высокая емкость, невоспроизводимость сорбционных свойств от партии к партии.

Малые количества Ga, Ge, In, Mo, U, V и W сорбировали из морских вод на гидратированном оксиде титана – полупродукте производства титановых пигментов из ильменита [287]. Помимо доступности и низкой стоимости, этот сорбент характеризуется низкой растворимостью, устойчивостью к термообработке и старению, кислотным характером поверхности из-за присутствия сульфогрупп. Сочетание концентрирования с последующим атомно-эмиссионным анализом обеспечивает предел обнаружения 10^{-7} – $10^{-8}\%$. Авторы работы [288] исследовали адсорбцию Fe(III), Ni и Cu(II) на сорбенте, полученном из гидроксида титана, акриламида и N,N'-метилендиакриламида; максимальная сорбция наблюдается при pH 7–8.

В качестве сорбента применяют и маловодные гидроксид и фосфат циркония [289], которые обладают высокой избирательностью, термической и химической устойчивостью, а также высокой обменной емкостью по сравнению с ионами и гидроксидами железа, титана и алюминия. Итальянские химики [290] при нейтронно-активационном определении примесей в воде и донных отложениях сорбировали P, As и W оксидом алюминия, а Ag, Ce, Co, Cr, Cs, Sb, Se, Sr, Rb, Tb, V, Yb и Zn – гидратированным оксидом сурьмы(V). Методика использована для изучения распределения микроэлементов в морской воде по глубине и поверхности. При анализе такого же объекта в качестве сорбента применяли также гидратированные оксиды титана и циркония [291]. Для извлечения паров ртути из воздуха в качестве сорбента использовали сульфид свинца [292]; ртуть затем определяли методом АЭС с полым железным катодом.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Сорбционное концентрирование иногда целесообразно автоматизировать, особенно при массовой подготовке однотипных проб, как это бывает, например, при анализе природных и сточных вод или при клинических анализах. Сама методика сорбционного концентрирования допускает возможность автоматизации. Можно автоматизировать не только операцию концентрирования, но и переход к последующему определению и само определение. В хроматографических вариантах это давно и хорошо отработано. В последнее время развивается другой подход, основанный на использовании проточно-инжекционного метода.

Автоматическое пламенное атомно-эмиссионное определение бария и стронция в воде [293] проводили после их выделения на колонке, заполненной катионитом Дауэкс 50W X 8. Микроэлементы выделяли с исполь-

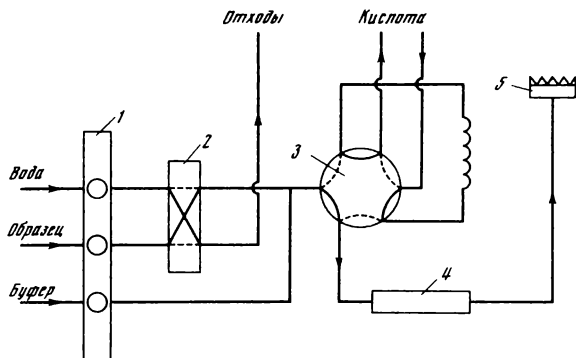


Рис. 2.13. Схема системы проточно-инжекционного анализа с предварительным сорбционным концентрированием следов металлов

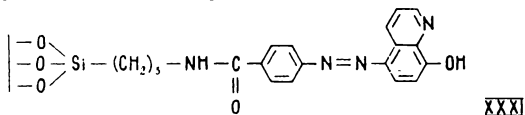
1 – перистальтический насос; 2 – пневматический инжекционный клапан, контролируемый во времени; 3 – шестиходовой ротационный клапан; 4 – микроколонка (пористое стекло с иммобилизованным 8-оксихинолином); 5 – пламя

зованием двух приборов фирмы "Текникон", приспособленных для последовательного выполнения двух циклов операций. Пробу переносили в колонку, добавляли ацетатный буферный раствор и элюировали барий смесью циклогексан-1,2-динитрилтетрауксусной кислоты и аммиака, а стронций – теми же реагентами, но при другом pH. Колонку промывали. К элюатам, содержащим стронций и барий, добавляли раствор NaCl для улучшения ионизации в пламени, после чего раствор распыляли в пламя. Производительность метода 40 образцов за 110 мин. Предложена автоматическая схема выделения меди (II) из природных вод [294] с использованием колонки, заполненной ионитом, либо стеклянной насадкой с иммобилизованным 8-оксихинолином. Окончание анализа атомно-абсорбционным. Иммобилизованный сорбент удобнее с точки зрения времени, затрачиваемого на концентрирование.

Полуавтоматическая методика определения фосфора (в виде анионов) в неорганических объектах [295] по эмиссионному спектру молекул НРО, возбуждаемому в полости (МЕКА-спектроскопия), предусматривает предварительное ионообменное выделение анионов и последующее введение раствора в графитовую полость. После высыхания раствора полость при помощи специального приспособления вводят в водородное пламя. Создана автоматизированная установка для группового хроматографического выделения Au, Iг, Pd и Pt из раствора облученной пробы при нейтроно-активационном анализе геологических и биологических материалов [296]. Облученный образец после окислительного плавления и растворения в кислотах при помощи перистальтического насоса подают в колонку, заполненную ионитом Срафином NMRR, и проводят избирательную сорбцию благородных металлов. После промывки HCl сорбент выгружают и γ-спектрометрируют. Общая продолжительность анализа пяти проб без учета времени облучения 24 ч.

Все более широкое распространение получает сорбционное концентрирование как одна из стадий ПИА. Предложена система ПИА, включающая предварительное концентрирование (сорбент — фенолформальдегидный сополимер с привитыми функциональными группами салициловой кислоты) Cd, Cu, Ni и Pb из водопроводной, морской и сточной вод в сочетании с последующим определением микроэлементов методом пламенной ААС [297, 298]. Система ПИА состоит из восьмиканального перистальтического насоса, многоходовых кранов и коллектора, обеспечивающих введение в две попеременно работающие колонки анализируемой воды, элюента (2 М HNO₃) и буферного раствора. Элюат подают в распылительное устройство спектрометра, а колонку регенерируют буферным раствором. Такая система обеспечивает 20–30-кратное концентрирование Cd, Cu, Ni и Pb и выполнение 40 анализов в час.

При атомно-абсорбционном определении Cu, Mn и Pb в аэрозолях дыма, образующегося при сварке, частицы после их сбора на фильтре растворяют в смеси концентрированных HNO₃ и HClO₄, раствор упаривают досуха и после растворения в бидистиллированной воде инжестируют в систему ПИА, снабженную микроколонкой с хелатообразующим сорбентом Дауэкс А-1 [299]. Колонку с модифицированным 8-оксихинолином силикагелем, встроенную в систему ПИА–ААС, применяют для концентрирования микроэлементов, в частности меди, при анализе вод [300]. Скорость потока лимитируют расходом раствора в распылительной системе спектрометра. За счет предварительного сорбционного концентрирования предел обнаружения снижается на два порядка. Для концентрирования Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn также использовали систему ПИА–ААС [261] (рис. 2.13), в которую включили микроколонку с 8-оксихинолином, иммобилизованным на пористом стекле (XXXI). Система, обеспечивающая 500-кратное концентрирование микроэлементов в течение 25 мин, опробована при определении меди в водопроводной воде.



Система ПИА–ААС с предварительным концентрированием на сорбенте Келекс-100 использована для определения Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn в морской воде [301]. В работе [302] подобная система применена для определения Cd, Cu, Pb и Zn; производительность метода 30–60 проб в час. Для определения Al, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn в водах предложена система ПИА, позволяющая концентрировать микроэлементы при pH 9 на микроколонке, заполненной тем же сорбентом в H⁺-форме [303]. Микроэлементы элюируют 2 М HNO₃, элюат инжестируют в поток и анализируют методом АЭС–ИСП. Для повышения производительности системы используют две колонки, каждую из которых попеременно включают на сорбцию и десорбцию. Концентрирование снижает пределы обнаружения микроэлементов (кроме алюминия) в 10–80 раз. Производительность системы 30 проб в час.

Систему, сочетающую ПИА с АЭС–ИСП, применяют для определения фосфора в стали [304]. Дозирующим устройством отбирают пробу (0,2–1,0 мл), 0,1%-ную по HNO_3 , инжектируют ее в поток воды (1,0 мл/мин) и пропускают через фторопластовую колонку, заполненную активированным оксидом алюминия. При этом фосфат-ионы сорбируются на колонке. Затем инжектируют в поток 200 мкл 0,5 М раствора КОН и определяют фосфор.

Автоматизированным методом концентрирования является ионная хроматография. Оригинальный автоматический анализатор («QuikChem») [305] рассчитан на определение ионного состава растворов, которые содержат анионы и (или) катионы в весьма широком диапазоне концентраций. Система обеспечивает индивидуальное или последовательное одновременное определение ионов в разнообразных жидких объектах или твердых пробах после их растворения. Конструкция системы включает пробоотборник, дозирующие устройства, две–четыре независимые линии для ПИА и один-два канала для ионной хроматографии, детекторы (спектрофотометр, кондуктометр и атомно-абсорбционный спектрометр), соединенные с индивидуальным и общим компьютером. При этом ПИА и ионная хроматография могут быть использованы одновременно либо последовательно. В такой системе можно разбавлять или концентрировать определяемые компоненты, избирательно разделять их и определять. Возможности анализатора продемонстрированы на примере анализа объектов окружающей среды и фармацевтических препаратов.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ

Осаждение один из старейших методов концентрирования и разделения. Соосаждение, рассматривавшееся вначале только как неприятный спутник осаждения, впоследствии превратилось в эффективный метод концентрирования. У этих двух методов много общего: образование осадков в растворе, факторы, определяющие эффективность разделения, методические особенности и т.п. Поэтому рассматривать осаждение и соосаждение целесообразно в одном разделе. Концентрирование основано в этом случае на различной растворимости компонентов в растворах (водных и реже водно-органических). В зависимости от поставленной задачи необходимо создавать такие условия, чтобы образующийся осадок увлекал или, наоборот, не захватывал определяемые микрокомпоненты. Процесс формирования осадка довольно сложен и часто протекает не мгновенно, ход его зависит от многих факторов: состава водной фазы, рН, температуры, природы противоионов, образующих частицы осадка, порядка сливания растворов, свойств коллектора.

Осаждение и особенно соосаждение с органическими или неорганическими коллекторами обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования. Соосаждение удобно в комбинации с такими методами определения, которые рассчитаны на получение аналитического сигнала от твердых образцов, например с рентгенофлуоресцентным или атомно-эмиссионным.

Используют несколько групп осадков [306]:

1) соли сильных кислот — труднорастворимые сульфаты Ba, Hg(II), Pb и Sr, хлориды Ag и Hg(I), нитрат Pb и др.;

2) соли слабых кислот, многие из которых мало растворимы в воде; методы с их использованием обычно не отличаются избирательностью. Сюда относятся сульфиды, карбонаты, фосфаты, хелаты металлов. Избирательность концентрирования и разделения можно увеличить маскированием и другими приемами;

3) свободные кислоты (кремневая, оловянная, вольфрамовая) и гидроксиды многих металлов;

4) осадки, образующиеся при взаимодействии трех компонентов. Например, металл может быть переведен в комплексный галогенидный анион и осажден после введения органического основания;

5) вещества в элементарном состоянии (сера, теллур).

ОСАЖДЕНИЕ

Концентрирование методом осаждения может быть выполнено двумя путями: осаждением матрицы и осаждением микрокомпонентов. Избирательное **осаждение матрицы** (концентрируемые микроэлементы остаются в растворе) [307] — прием, заимствованный в гравиметрическом анализе. Оно связано с большим расходом реактивов, длительностью процесса и возможным соосаждением: большая масса осадка может вызывать потери микрокомпонентов. Однако в ряде случаев эти неприятности можно избежать или свести их до минимума, поэтому осаждение матрицы имеет своих сторонников среди аналитиков и служит аналитической практике.

При определении Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Na, Ni, Sb и Tl в высокочистом свинце [308] основную массу макрокомпонента осаждали в виде нитрата. Коэффициент концентрирования 100–350. Раствор после отделения нитрата свинца упаривали досуха, осадок прокаливали при 500–550°C и анализировали атомно-эмиссионным методом. Пределы обнаружения 10^{-6} – $10^{-8}\%$. Аналогичный прием использован при атомно-эмиссионном определении 22 примесей в свинце высокой чистоты [309]. Методы концентрирования примесей в свинце [310] основаны на осаждении нитрата, сульфата и хлорида.

При атомно-эмиссионном определении натрия в теллуре высокой чистоты осаждали диоксид теллура [311]. Пробу растворяли в смеси (3:1) конц. HCl и HNO₃, для удаления остатков азотной кислоты полученный раствор упаривали несколько раз с добавлением конц. HCl, остаток разбавляли водой и декантацией отделяли раствор от осадка диоксида теллура, содержащего натрий. Для концентрирования 22 примесей при анализе теллура предложено [312] удалять матрицу в элементарном состоянии из 2,0–3,0 М раствора HCl под действием диоксида серы. Окончание анализа атомно-эмиссионное, предел обнаружения 10^{-4} – $10^{-6}\%$. В той же работе при анализе смешанных теллуридов кадмия и ртути примеси выделяли из раствора, содержащего кадмий, частичным осаждением теллура в виде гидроксида. Таким путем удается определять Al, As, Bi, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mo, Pb, Sb, Sn и Ti с пределами обнаружения 10^{-5} – $10^{-7}\%$. Якверт и др. [313] при анализе галлия высокой чистоты методом АЭС удаляли матрицу из иодидных растворов в виде Tl. В присутствии ЭДТА в растворе остаются микропримеси Al, Bi, Cd, Ce, Co, Cu и еще 12 элементов.

Таблица 2.8
Концентрирование микроэлементов осаждением

| Микроэлементы | Осадитель | Особенности анализа | Метод определения | Предел обнаружения, % | Литература |
|---|--|---|-------------------|-------------------------------------|------------|
| Ag, Bi, Co, Cu, Fe, In, Pd, Th, Ti, V, W | Ализарминовый синий | Осаждают при pH < 2 | РФС | — | [314] |
| Au, Pd | Дитизон | Для отделения осадка используют мембранный фильтр | ААС | $10^{-7} - 10^{-8}$ | [315] |
| Cu, Fe, Ni, Zn | Пирролидиндитиокарбаминат | Используют мембранный фильтр | РФС | — | [316] |
| Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, W | Диэтилдитиокарбаминат и 8-меркаптохинолин | Анализируют лантан и его препараты, pH 6, вводят графитовый порошок | АЭС | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | [317] |
| Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Ti, V | Диэтилдитиокарбаминат, купферон, 8-оксихинолин | Анализируют соединения щелочных металлов, pH 4–5, вводят графитовый порошок | АЭС | $10^{-3} - 10^{-6}$ | [318] |
| Ag, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V | Диэтилдитиокарбаминат, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол | Анализируют соединения цинка, pH 6, вводят графитовый порошок | АЭС | $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ | [319] |
| As, Ga, Mn, Mo, Sn (всего 24 элемента) | Диэтилдитиокарбаминат | Осадки фильтруют через мембранные фильтры | РФС | — | [320] |
| Ag, As, Cr, Cu, Fe, Ga, Ni, Pb, V, Zn | Пирролидиндитиокарбаминат | Осадки фильтруют через микропористые фильтры | РФС | — | [321] |
| Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Дифенилтиомочевина | Анализируют отходы производства | АЭС–ИСП | 0,1–0,5 мкг/мл | [322] |

Для осаждения микроэлементов наибольшее значение имеют органические осадители. Часто в их роли выступают органические реагенты, образующие трудно растворимые в воде хелаты (табл. 2.8).

СООСАЖДЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Соосаждение для концентрирования микрокомпонентов применяют существенно чаще, чем осаждение. Как известно, соосаждение — это переход вещества в осадок какого-либо соединения, если само вещество не образует в данных условиях собственной твердой фазы. В зависимости от физико-химических свойств компонентов и условий эксперимента соосаждение происходит за счет адсорбции микрокомпонента на поверхности коллатора, образования изоморфных смешанных кристаллов, смешанных химических соединений, адсорбции, окклюзии, в том числе и механического захвата — включения сравнительно малых количеств других фаз. Иногда все эти факторы в той или иной мере действуют одновременно.

Процессы изоморфного соосаждения, образования смешанных кристаллов относительно хорошо изучены, они управляются известными соотношениями Бергто—Нернста, Дёрнера—Хоскинса и Хлопина. На новом уровне теория сокристаллизации в таких системах рассмотрена в книге [323]. Неплохо исследован механизм адсорбции на поверхности образующихся и растущих кристаллов; важную роль играет, в частности, правило Фаянса—Панета—Гана, согласно которому адсорбция увеличивается при увеличении площади поверхности кристалла и при уменьшении растворимости соединений микроэлемента, которые он образует с противоположно заряженными ионами кристалла. Кроме того, в соответствии с этим правилом, ионы микроэлемента адсорбируются на полярных кристаллах, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный заряду иона микрокомпонента. Окклюзия часто состоит в захвате растворителя, содержащего микроэлемент, — это имеет место при быстром осаждении, при образовании коллоидных осадков.

И с точки зрения теоретических основ соосаждения, и на базе эмпирически накопленного фактического материала можно заключить, что на соосаждение оказывают влияние химические и кристаллохимические свойства компонентов, состояние соосаждающегося элемента в растворе, скорость и порядок добавления реагентов, процесс старения осадка, кислотность раствора, время, температура и др. Так, образующиеся в растворе мелкие кристаллы имеют на своей поверхности больше активных мест, и их активность выше, чем у крупных кристаллов; чем больше поверхность осадка, чем более несовершенны по форме кристаллы, тем сильнее адсорбция микрокомпонентов из раствора. Если осаждение проходит быстро и кристаллы получаются несовершенными по форме, в них включаются посторонние ионы; при этом возможен и механический захват микрокомпонентов.

Коллекторы (носители) микроэлементов должны удовлетворять определенным требованиям. Прежде всего, конечно, они должны полностью захватывать нужные элементы, не захватывая элементы матрицы и иногда и некоторые мешающие микрокомпоненты. В общем, полноту концентрирования можно обеспечить, зная требования к получению чистых осадков.

например, в гравиметрическом анализе, и поступая как раз наоборот. Так, аморфные хлопьевидные осадки с большой поверхностью оказываются подчас лучше кристаллических осадков. Достичь большей избирательности при соосаждении можно, изменяя состояние окисления элементов, используя маскирование и другие известные приемы.

Важным требованием является возможность легко отделять коллектор от маточного раствора; для этой цели обычно используют фильтрование с последующей промывкой осадка. К другим приемам относятся центрифугирование и флотация. Желательно, чтобы коллектор представлял собой чистое и доступное вещество. Следует учитывать и требования последующего метода определения. Так, частным условием атомно-эмиссионного анализа является использование элементов с простым спектром. Иногда в качестве коллектора удобно использовать соединение элемента, который может быть потом удален испарением или каким-либо другим простым способом.

Приемы соосаждения могут быть разными. Один из самых распространенных — введение в анализируемый раствор элемента-носителя и подходящего для него реагента-осадителя, как неорганического, так и органического. Подчас нет нужды вводить элемент-носитель специально, ибо он уже присутствует в анализируемом растворе в микро- или макроколичествах. В этом случае используют частичное осаждение матрицы, регулируя количество добавляемого реагента-осадителя. Однако этот способ применим только тогда, когда произведение растворимости осаждаемого соединения матричного элемента больше произведений растворимости соответствующих соединений микроэлементов.

Концентрирование частичным осаждением матрицы использовали Чуйко с сотр. [324, 325]. Якверт [326] и др. Этот прием особенно удобен в случае использования гидроксидов. В работе [327] предложена методика концентрирования микропримесей железа частичным осаждением матрицы в виде фосфата при анализе солей Ni, Co, Zn, Cu. (Авторы руководствовались тем, что если микрокомпоненты образуют с реагентом значительно менее растворимые соединения, чем макрокомпонент, то их можно концентрировать частичным осаждением матрицы даже при отсутствии изоморфизма.) Затем железо отделяют от коллектора соосаждением с гидроксидом алюминия из аммиачных растворов или с гидроксидом магния из щелочных растворов. полученный осадок растворяют в кислоте и заканчивают определение фотометрическим методом с 1,10-фенантролином. В работе [324] изучено соосаждение микропримеси железа (III) с фосфатами Cd, Mg, Mn и Pb. При частичном осаждении этих металлов в виде фосфатов железо количественно концентрируется из растворов солей кадмия и марганца.

Наконец есть еще один прием соосаждения, приложимый в основном к органическим соосадителям. Осадитель вводят в виде раствора в органическом растворителе, смешиваемом с водой, например в ацетоне или этаноле. В образующемся водно-органическом растворе, в котором преобладает вода, введенные реагенты выпадают в осадок, увлекаемая за собой образующиеся комплексы металлов. Таким образом вводят, например, дитизон.

Неорганические соосадители. Для соосаждения микроэлементов с неорганическими коллекторами чаще всего используют аморфные осадки с большой активной поверхностью — гидроксиды, сульфиды, фосфаты и др.

Механизм соосаждения на таких коллекторах интенсивно изучали. В качестве примера можно указать результаты некоторых исследований.

В работе [328] рассмотрено соосаждение на различных неорганических осадках с точки зрения образования химических соединений и твердых растворов. Химизм соосаждения зависит от положения элементов в периодической системе; в частности, если компоненты обладают противоположными донорно-акцепторными свойствами, образуется химическое соединение – это одна из основных причин соосаждения. Немаловажное значение имеет и образование твердых растворов, которое характерно для соединений, обладающих кристаллохимическим сходством. Резкую границу между химическими соединениями и твердыми растворами провести трудно, ибо соосаждение может быть обусловлено одновременным действием обоих факторов. К тому же твердые растворы можно рассматривать как неравные химические соединения.

Большое значение имеют сорбционные процессы. Выделяющиеся осадки обладают большой поверхностью и пористой структурой, вследствие чего объемистая масса высокодисперсного осадка и различные «точки» (поверхностные и глубинные) частиц весьма доступны для ионов, присутствующих в растворе. Эти процессы могут носить как физический, так и химический характер, например, ионный обмен, наблюдаемый при соосаждении сульфидов и гидроксидов. Такой вывод сделал Чуйко [329].

При изучении соосаждения элементов на гидроксидах и сульфидах пришли к заключению, что для соосаждения на неорганических носителях характерны локализация процесса на неоднородных участках поверхности и ее дефектах, нарастание скорости со временем (автокаталитическая реакция) [330]. Интересны предложения по выбору коллектора. Макро- и микрокомпоненты должны как можно больше различаться по кислотно-основным свойствам. Топохимические реакции, протекающие при соосаждении, сопровождаются образованием не только стабильных, но и промежуточных соединений. Основываясь на этом, авторы работы [330] рекомендуют смешанные коллекторы, отличающиеся повышенной сорбционной способностью, емкостью и избирательностью: $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{Zr}(\text{OH})_4$.

Интересны работы по соосаждению элементов с гидроксидами [331, 332]. В частности, исследовано соосаждение 83 элементов с осадками гидроксидов Fe(III), Zr, Mg и др. в зависимости от pH среды, состава и концентрации солевого фона, природы и концентрации окислителей, восстановителей, комплексообразующих реагентов, иных факторов. Соосаждение катионов начинается при pH раствора, отвечающем условиям гидролиза микрокомпонента, причем с ростом pH полнота выделения увеличивается. Внедрение в координационную сферу соосаждаемого микрокомпонента лигандов, не дающих мостиковых связей (типа NH_3 , CO_3^{2-}), уменьшает соосаждение при условии образования ионов, координационно насыщенных по отношению к указанным лигандам или молекулам воды. С ростом концентрации нейтральных солей соосаждение в большинстве случаев возрастает.

Систематизированы данные о соосаждении Be, In, Cd, Ce(III) и других элементов с гидроксидами различных металлов [331, 332]. Основной соосаждаемой формой, по мнению авторов, являются нейтральные гидроксо-

комплексы $M(OH)_n$. Если микрокомпонент присутствует в растворе в виде заряженных форм, соосаждение обусловлено тем, что он вступает в кислотно-основное взаимодействие с коллектором (при условии отсутствия в растворе положительно заряженных гидроксокомплексов макрокомпонентов).

Авторы считают, что микрокомпонент гидролизуеться в поверхностных слоях коллектора, образуя в конечном счете нейтральный гидроксокомплекс. Происходящая в этом случае кажущаяся потеря индивидуальных свойств микрокомпонентов проявляется в большей мере, если во взаимодействие вступают частично гидролизованные ионы соосаждаемого элемента. Максимальное соосаждение гидролизующегося элемента с гидроксидами металлов достигается при значениях pH среды, отвечающих образованию микроэлементом самостоятельной твердой фазы.

Приведем примеры использования соосаждения на гидроксидах для концентрирования. При определении микропримесей Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn и Zn в галлии, мышьяке и арсениде галлия с пределами обнаружения 10^6 – $10^7\%$ [333] пробу растворяли в смеси конц. HCl и HNO_3 , упаривали до небольшого объема и удаляли затем мышьяк в виде трибромида добавлением HBr . После нейтрализации раствором KOH добавляли нитрат висмута и соосаждали микропримеси с образующимся гидроксидом висмута, который, обладая кислотными и основными свойствами, является удобным коллектором для соосаждения гидроксидов микрокомпонентов с разными свойствами. При этом наряду с химическим взаимодействием может происходить образование твердых растворов или адсорбция примесей на гидроксиде висмута.

Изучена возможность группового концентрирования микроколичеств Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn из природных вод с помощью смешанного коллектора — гидроксидов магния и железа [334]. Эти элементы содержатся в самом исследуемом объекте, поэтому нет нужды вводить их специально. Микроэлементы, образующие малорастворимые гидроксиды, количественно захватываются коллоидным осадком коллектора. Условием полного захвата является образование макро- и микрокомпонентами аналогичных по химическому составу соединений, когда в растворе присутствует избыток щелочи. Осадок центрифугируют, высушивают, растирают, смешивают с графитовым порошком и анализируют атомно-эмиссионным методом. Коэффициент концентрирования $\sim 1 \cdot 10^4$, а пределы обнаружения 10^7 – $10^8\%$.

Другие примеры можно найти в табл. 2.9.

Широкое распространение получило и соосаждение микрокомпонентов на сульфидах металлов. Установлено, что одна из главных причин соосаждения в этом случае — образование химических соединений. Микроэлемент образует твердый раствор. В зависимости от природы коллектора и условий соосаждения можно осуществлять индивидуальное или групповое концентрирование (см. в табл. 2.9).

Используют и другие неорганические коллекторы. Показана возможность высокоизбирательного концентрирования палладия на цианиде серебра [353]. Даже 10^7 – 10^9 -кратные количества многих элементов, в том числе Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb и Sn, не влияют на результат концентрирования. Палладий затем определяют фотометрическим методом. Метод использо-

Таблица 2.9

Созаждение микроэлементов с неорганическими коллекторами

| Микроэлементы | Коллектор | Объект анализа | Метод определения | Предел обнаружения | Литература |
|---|------------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------|------------|
| Zr | Гидроксиды Al, Fe(III) и др. | Силикатные породы | АЭС–ИСП | 0,32 мкг/г породы | [335] |
| Bi, Sb, Se, Te | Гидроксид железа (III) | Медь высокой чистоты | ААС | – | [336] |
| PЗЭ (14 элементов) | | Горные породы, минералы, метеориты, лунный грунт | НАА | $10^{-5} - 10^{-7}\%$ | [337] |
| As, Bi, Cr, Ge, In, Mn, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, V | Гидроксид алюминия | Кадмий высокой чистоты | АЭС | $10^{-5} - 10^{-6}\%$ | [338] |
| Co | Гидроксид алюминия | Растворы, содержащие Cr, Cu, Mn, Ni, Pb | Фотометрия | – | [339] |
| Sb | Гидроксид циркония | – | Квадратно-волновая вольтамперометрия | $5 \cdot 10^{-7}\%$ | [340] |
| Cr, Cu, Mg, Mn, Zn | Гидроксид никеля | Алюминий высокой чистоты | ПААС | $1 \cdot 10^{-4}\%$ | [341] |
| Be, Eu, Mn и еще 14 элементов | Гидроксид магния | Рассолы | АЭС–ИСП | 0,02–4 мкг/л | [342] |

| | | | | | |
|--|---|---|--|--|-------|
| As, Bi, Ga, In, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti | Оксид марганца (IV) | Кадмий высокой чистоты | АЭС | $10^{-5} - 10^{-6} \%$ | [338] |
| As | Сульфид молибдена | Почвы, воды | РФС | $3 \cdot 10^{-5} \%$ | [343] |
| Платиновые металлы | Сульфиды ряда металлов | Технологические растворы | АЭС | $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7} \%$ | [344] |
| As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Se, Sn, Zn | Сульфиды в присут- ствии целлюлозы | Водные растворы с раз- личными матрицами | РФС | $10^{-5} - 10^{-6}$ мкг | [345] |
| Ba | Хромат свинца | Галогениды щелочных металлов | АЭС | $2 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5} \%$ | [346] |
| SO_4^{2-} , Cl^- | Хромат бария и цианид серебра | Водопроводная вода | РФС | $10^{-4} - 10^{-5}$ М | [347] |
| Zr | Арсенаты металлов | Соединения цинка и кадмия | Фотометрия | $1 \cdot 10^{-7} \%$ | [348] |
| Au, Hg, Pd, Pt | Элементная сера | Серебро, медь, свинец | — | — | [349] |
| Au | | Серебро | НАА | — | [350] |
| Se | Элементный мышьяк | Сурьма и галлий | Переменно- токовая по- лярграфия | $10^{-5} - 10^{-6} \%$ | [351] |
| Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, Zn | Иодид серебра в присутствии 1,10-фенантролина | Соединения марганца | ААС | $1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-7} \%$ | [352] |

ван для определения этого элемента в никеле, меди и серебре с пределом обнаружения $6 \cdot 10^{-7}\%$. Другие примеры приведены в табл. 2.9.

Органические соосадители были рекомендованы в 50-х гг. главным образом Кузнецовым [354–362]. Данные о концентрировании актинидов такими соосади́телями обобщены в монографии [360].

Органические коллекторы нередко обладают хорошей избирательностью. Например, гидрохлоридом индулина из хлоридных растворов, содержащих галлий и алюминий в соотношении $1:8 \cdot 10^9$, однократным осаждением можно выделить свыше 90% микрокомпонента, практически не захватив алюминия [361]. Эффективность органических соосади́телей настолько велика, что практически полное выделение микрокомпонента осуществляют даже из растворов, когда его отношение к макрокомпоненту составляет $1:10^{15}$. Из концентрата соосади́тели можно удалить простым сожжением. Концентрат удобно растворять в органическом растворителе. Чаще всего органические соосади́тели выделяются в осадок при смешении анализируемого раствора с растворами реагентов. В зависимости от выбранных условий и природы органического соосади́теля возможно как индивидуальное, так и групповое концентрирование.

Элементы соосаждают в виде различных соединений. Так, соосаждают ионные ассоциаты, в состав которых входят катион метилового фиолетового и комплексный роданидный или иодидный анион элемента, а коллекторами служат соответственно малорастворимые осадки (катион метилвиолета) SCN или (катион метилвиолета) J. В этом случае элемент входит в состав комплексного катиона или аниона. Другая группа соосаждаемых соединений – хелаты. Если они нерастворимы в воде (дитиокарбаминаты, дитизонаты, β -дикетонаты и т.п.), их соосаждают введением так называемого индифферентного органического соосади́теля. Если хелаты растворимы, вводят соли тяжелых органических катионов, после чего хелаты соосаждают с осадками образующихся солей.

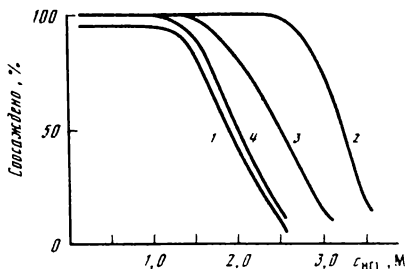
При выделении элементов из сильно разбавленных растворов Кузнецов [356] рекомендовал органические реагенты, в молекуле которых взаимодействующая с микрокомпонентом характерная функциональная группировка повторяется, иногда многократно. Так, арсеназо I заменяют реагентом арсеназо II. Наконец элементы, присутствующие в растворе в виде коллоидных частиц и гидролизированных полиядерных катионов, нередко соосаждают по коллоидно-химическому механизму; в качестве реагентов Кузнецовым рекомендованы танин и основной краситель, таннат которого мало растворим.

Интерес представляют индифферентные соосади́тели [354, 358, 362, 363], которые не содержат реакционноспособных или комплексобразующих группировок. Такие соосади́тели используют в комбинации с каким-либо из соосади́телей перечисленных видов. Так как индифферентные соосади́тели нерастворимы в воде, их вводят в виде этанольных или ацетоновых растворов; образующийся при этом осадок и захватывает суспензии микрокомпонентов. В качестве индифферентных соосади́телей используют фенолфталеин, тимолфталеин, дифениламин, β -нафтол, 2,4-динитроанилин, стильбен, нафталин и др.

Для фотометрического анализа перспективны бесцветные соосади́тели [364]. В раствор вводят реагент, который взаимодействует с концентри-

Рис. 2.14. Зависимость полноты соосаждения Ir (1), Pd (2) Pt (3) и Rh (4) с тиобензамидом и осадком дифениламина от кислотности среды

В 100 мл введено по 10 мкг Ir, Pd, Pt и Rh



руемым элементом, образуя окрашенные соединения; затем вводят необходимые количества ингредиентов органического соосадителя. Осадки (обычно быстро образующиеся) отфильтровывают, растворяют в подходящем органическом растворителе, например в ацетоне или этаноле, и фотометрируют. Предложен [365] экспресс-метод концентрирования урана соосаждением арсената уранила в присутствии хлорида дифенилгуанидина — поставщика бесцветных органических катионов. Образующуюся при этом малорастворимую соль соосаждают с нафталином, который вводят в виде 10–20%-ного этанольного или ацетонового раствора. Метод

Таблица 2.10

Соосаждение микроэлементов с органическими соосадителями

| Микроэлементы | Комплексообразующий реагент | Индифферентный соосадитель | Метод определения | Особенности анализа | Литература |
|--|---|---|-------------------|---|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Hf, Zr | α-Оксихинолин | Фенолфталеин, β-нафтол, дифениламин и др. | АЭС | Концентрат смешивают с графитовым порошком | [367] |
| Ag, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Zn | 8-Меркаптохинолин | 8,8'-Дихинолилдисульфид | — | Анализируют природные воды и соли щелочных металлов | [368] |
| Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, Zn | Диэтилдитиокарбаминат диэтиламина | Диэтилдитиокарбаминаты Co, Cu, Fe, Zn | ААС и АЭС-ИСП | Анализируют водные растворы и органические вещества | [369] |
| Cu, Mn, Pb, Zn и др. | Пирролидиндитиокарбаминат кобальта(III) | | | Анализируют различные воды | [370] |

Таблица 2.10 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---|---|------------|---|-------|
| Fe, Ni, Sn | Гексаметилендитиокарбаминат | Гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония | РФС | Анализируют сплав циркония | [371] |
| U | Дибензилдитиокарбаминат | Дибензилдитиокарбаминат железа | РФС, ЭТААС | Анализируют природные воды | [372] |
| Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V | Дибензилдитиокарбаминат | Дибензилдитиокарбаминаты серебра и никеля | АЭС-ИСП | То же | [373] |
| Cd, Pb | Бутилксантогенат | Нафталин | ААС | Концентрат растворяют в диметилформамиде | [374] |
| Co, Ir, Ni | Тетрагидрофурфурилксантогенат | Нафталин | Фотометрия | Концентрат растворяют в хлороформе; анализируют сплавы | [375] |
| Pd | Аценафтенхинондиоксид | Нафталин | ААС | Концентрат растворяют в смеси бутиламина с диметилформамидом | [376] |
| Большое число элементов | Триоксифлуорены, особенно салицилфлуорон | Салицилфлуоронаты германия и алюминия | АЭС | Величину рН ступенчато изменяют; метод применен к морским водам | [377] |
| Cd, Co, Cr, Cu, Mn, U, Zn | 1-Нитрозо-2-нафтол | 1-Нитрозо-2-нафтол | НАА | Анализируют воды, в том числе морские | [378] |
| Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Zn | Роданид или иодид, кристаллический фиолетовый | 2,4-Нитроанилин | НАА | Анализируют красный фосфор; концентрат минерализуют | [379] |
| Zn | Роданид | Роданид антипиринового красителя | АЭС | | [380] |

пригоден для фотометрического определения урана в природных водах с содержанием урана ≥ 5 мкг/л.

Примером концентрирования микроэлементов с индифферентными осадителями является соосаждение малых количеств платиновых металлов с тиобензамидом и осадком дифениламина при анализе руд и горных пород [366]. Метод применяют для выделения элементов из растворов 0,1–2 М по HCl, H₂SO₄ или HClO₄, полученных после разложения проб; он отличается высокой избирательностью: Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pd, Ti, Zn, щелочные и щелочноземельные элементы не образуют комплексов с тиобензамидом и не захватываются дифениламином. Из рис. 2.14 видно, что платиновые металлы количественно соосаждаются в интервале концентраций HCl от 0,05 до 1 М. Платина и палладий количественно соосаждаются при нагревании растворов в течение 10–30 мин, родий – 2 ч; полнота выделения иридия достигается нагреванием растворов в течение 2,5–3 ч. Оптимальные условия группового концентрирования платиновых металлов: 0,25 М HCl, время нагревания раствора 3 ч, 30–50 мг тиобензамида.

Другие примеры даны в табл. 2.10.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы концентрирования – электролитическое выделение, цементация, электродиализ и др. – применяют для анализа разнообразных природных и промышленных объектов. Методики, включающие электрохимическое концентрирование, позволяют варьировать элементный состав концентрата, изменяя условия протекания электрохимических процессов. Они не требуют большого расхода химических реактивов (основным "реактивом" здесь является электрический ток) и доступны практически любой лаборатории.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ

Это наиболее распространенный метод электрохимического концентрирования. Поведение элемента при электролизе определяется величиной его электрохимического потенциала, который зависит от природы элемента, его химической формы и концентрации, общего состава электролита, а также от плотности тока, материала и конструкции электрода, конструктивных особенностей электрохимической ячейки. При электролизе многокомпонентных растворов приложенное к ячейке напряжение отрицательнее (для катодных процессов) или положительнее (для анодных процессов) значений равновесного потенциала соответствующих окислительно-восстановительных систем, рассчитанных по уравнению Нернста. В результате такого смещения потенциалов электродов от равновесного значения (поляризации) на электродах протекают процессы, которые могут сопровождаться выделением одного или нескольких компонентов на поверхности или в объеме электрода. Наибольшее значение для концентрирования имеют катодные процессы, которые применяют как для отделения макрокомпонентов, так и для концентрирования микрокомпонентов. Во втором варианте электролиз может прер-

следовать достижение целей и индивидуального и группового концентрирования. Здесь следует руководствоваться прежде всего значениями величин электродных потенциалов концентрируемых элементов.

Наиболее распространенный вариант – электролиз при контролируемом потенциале (потенциостатический режим поляризации). Он позволяет добиться практически полного выделения определяемого компонента или компонентов без совместного выделения сопутствующих элементов даже при самых незначительных различиях в потенциалах электровыделения ($\sim 0,10-0,15$ В). Электролиз при постоянной силе тока (гальваностатический режим) тоже часто обеспечивает количественное разделение и концентрирование элементов: по мере выделения элемента из раствора ток необходимо постепенно снижать, руководствуясь изменением потенциала катода в процессе электролиза. Гальваностатический режим часто оправдан при отделении макрокомпонентов, особенно в тех случаях, когда потенциалы разряда макрокомпонентов положительнее, чем потенциал разряда определяемых микропримесей.

Чаще всего используют выделение микроэлементов на твердом катоде (платина, графит и др.). Необходимым условием являются большие значения фактора разделения микро- и макрокомпонентов. Условие выполняется, когда основные компоненты анализируемого вещества электрохимически неактивны (NaCl , AlCl_3 и т.п.) или когда в составе анализируемого вещества просто нет макрокомпонентов, способных выделяться на катоде (природные воды, органические кислоты). В ряде случаев выделения матричных элементов удастся избежать выбором соответствующей среды и состава раствора, подвергаемого электролизу. Эффективность электровыделения микропримесей зависит от потенциала, материала электрода и величины его рабочей поверхности, времени электролиза, свойств применяемого электролита (состава, вязкости), а также температуры и перемешивания. Поскольку электровыделение микроэлементов осуществляется из очень разбавленных по ним растворов, важнейшими факторами становятся скорость транспортировки компонентов к поверхности электрода и потенциал электрода.

В простейшем случае количество i -го компонента, выделяемого на электроде, можно представить соотношением [381]

$$Q_i = z_i F S D_i c_i t_3 / \delta_i,$$

где Q_i – количество i -го компонента на электроде, выраженное через электрохимический эквивалент; F – число Фарадея; z_i – число электронов, участвующих в электродном процессе; S – поверхность электрода; D_i – коэффициент диффузии иона i -го компонента; c_i – концентрация i -го компонента в растворе; t_3 – время электролиза; δ_i – эффективная толщина диффузионного слоя для i -го компонента.

В приведенном соотношении не учитывается потенциал электрода (напряжение на ячейке), поскольку предполагается, что выделение проводится при потенциале, отвечающем установившемуся предельному току диффузии ионов i -го компонента к электроду.

При индивидуальном концентрировании потенциал электролиза определяется потенциалом разряда выделяемого компонента [382–386]. При групповом выделении микропримесей, когда, как правило, жела-

тельно выделить на катоде максимально возможное число микропримесей, напряжение на ячейке можно варьировать в самых широких пределах. Если матрица электрохимически неактивна, то, казалось бы, нет принципиальных ограничений для значений заданного потенциала. Однако при прочих равных условиях с ростом напряжения на ячейке степень выделения сначала увеличивается, а затем при определенном для каждого конкретного материала напряжении стабилизируется, замедляется или даже снижается. Для слабых электролитов оптимальное напряжение составляет 30–40 В [387, 388], а для сильных 5–10 В [389–391]. На указанные величины существенное влияние оказывает выделение водорода, экранирующего при больших напряжениях электродную поверхность. Как показано в работе [392], приведенные выше значения напряжения обеспечивают выделение на графитовом электроде микропримесей, которые по форме полученного осадка можно разделить на три основные группы: I группа включает металлы, выделяющиеся в элементном состоянии (Ag, Bi, Cd, Cu и Pb); II – элементы, выделяющиеся в виде оксидов (Co, Cr, Fe и Mn); в III группу входят элементы, выделяющиеся в виде оксидов, гидроксидов и сплавов (Ba, Ca, Mg, Mo, Ti и V).

Микроэлементы выделяют полностью или частично. Количественное выделение микропримесей достигнуто, например, при анализе шавелевой, винной и лимонной кислот [388], а также некоторых других веществ [387, 393–396]. Однако в большинстве случаев необходимая полнота выделения достигается только за длительное время электролиза [381, 389, 397]. С уменьшением концентрации микропримесей время электролиза, необходимое для достижения требуемой полноты выделения, увеличивается, что согласуется с теоретическими представлениями [381].

Именно из-за длительности процесса в большинстве аналитических работ применяется частичное выделение микропримесей. В этом случае необходимым условием получения правильных результатов является независимость степени выделения микропримесей от их концентрации в растворе за выбранный интервал времени электролиза ($\partial Q_i / \partial t_i = \text{const}$). В реальных условиях за счет различных побочных процессов (пассивация электродной поверхности выделяющимися оксидами, выделение водорода, адсорбция поверхностно-активных веществ) это постоянство нарушается [392, 398, 399]. Изучено влияние концентрации микроэлементов на степень их выделения из подкисленных чистых растворов на тонкие угольные микродиски [392, 400]. При содержании микропримесей на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ г удается выделить 30–40% исходного количества элементов I группы, 20–30% – II и 10–20% – III (группы указаны выше). Для элементов II и III групп степень выделения при изменении содержания от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г уменьшается в 2–5 раз. При выделении Bi, Co, Fe и Zn на внутренней поверхности графитовой трубки [395] влияние концентрации микропримесей на степень их выделения не обнаружено. На практике проявление зависимости степени выделения от концентрации ($\partial Q_i / \partial t_i = f(c_i)$) всегда следует принимать во внимание, поскольку наличие этой зависимости может приводить к неверным результатам.

Теоретически в отсутствие прочих факторов, влияющих на степень выделения микропримесей, зависимость $c_i = f(t_i)$ должна иметь экспоненциальный характер. В реальных системах зависимость степени выделения микроэлементов от времени электролиза описываются кривыми с насыщением. Время, при котором наступает насыщение, определяется условиями электролиза, составом электролита и в большинстве случаев составляет 15–30 мин [387, 391, 399]. С другой стороны, при использовании новых электродов, заменяемых через короткие интервалы времени, микроэлементы полностью выделяются из раствора. Это позволяет заключить, что появление плато на кривых зависимости степени выделения от времени электролиза обусловлено исключительно состоянием электродной поверхности, в частности выделением оксидов, пассивирующих рабочую поверхность электрода [391]. Сделанный вывод находится в соответствии с результатами исследований кривых $\partial Q_i / \partial t_i = f(c_i)$.

На концентрирование благоприятное влияние оказывает рациональное увеличение поверхности катода [400–402]. В работе [402] поверхность электрода увеличивали путем более глубокого его погружения в анализируемый раствор и одновременного использования нескольких (2–4) катодов в одной ячейке. (Если концентрат используют затем для анализа методом АЭС, следует помнить, что увеличение электродной поверхности отрицательно сказывается на стадии определения.) На степень выделения микроэлементов оказывают влияние и те факторы, которые могут вызывать изменение скорости массопереноса примесей к электродной поверхности: температура, электропроводность, вязкость и плотность электролита [385, 387, 389–391, 399, 401, 403, 404].

Приводимые данные в основном носят эмпирический характер. В каждом отдельном случае подбирают условия количественного и воспроизводимого выделения определяемых микроэлементов. Выработка общих рекомендаций по выбору условий концентрирования затруднена, но учет и оценка возможных влияний отдельных факторов при создании методики вполне возможны и целесообразны.

Выше мы рассматривали электролитическое выделение на твердых электродах. Важное место в концентрировании микроколичеств принадлежит также электролизу на ртутном катоде. Метод дает возможность выделять много элементов, в том числе из кислых растворов; этому способствует высокое перенапряжение водорода на ртути. Обычно катодом служит донная ртуть. Но в последнее время часто используют твердые электроды, предварительно покрытые ртутью.

Очень часто выделение микроэлементов на ртутном катоде осуществляют в методе инверсионной вольтамперометрии. Однако его используют и в других случаях. Так, описан способ концентрирования меди на ртутно-графитовом электроде для последующего ее определения методом АЭС–ИСП [405]. Графитовый электрод погружают в раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и электролитически выделяют на нем ртуть. Полученный таким образом электрод помещают в анализируемый раствор и после деаэрации затвора электролизом выделяют медь. Электрод промывают водой, устанавливают в источник и удаляют ртуть, нагревая электрод индукционным методом. Затем, изменив режим, определяют медь в аргоновой плазме.

Электролитическое выделение микроэлементов комбинируют с раз-

личными методами определения. Чаще всего сочетают предварительное электровыделение с последующими электрохимическими же превращениями концентрата, выделенного на ртутных или твердых электродах (инверсионная вольтамперометрия и другие инверсионные методы анализа) [382, 397, 406–409] (см. ниже). Сочетают электролитическое выделение и с фотометрическими, рентгенофлуоресцентными или нейтронно-активационными методами [13, 21, 24]. Наиболее распространено после инверсионной вольтамперометрии и родственных ей методов сочетание с атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрией [4, 21, 410, 411]. Оно позволяет использовать твердые электроды с выделенными из них микроэлементами непосредственно на стадии определения без каких-либо дополнительных операций. При этом не столь важно, в виде какого соединения определяемый микроэлемент выделяется на электроде. Свойства полученного осадка и его распределение по поверхности электрода в данном случае играют значительно меньшую роль, чем в методах инверсионной вольтамперометрии. Это позволяет существенно расширить число определяемых элементов.

В зависимости от того, выделяют ли микроэлементы полностью или частично, в атомно-эмиссионном анализе используют различные способы градуирования. При количественном выделении микропримесей используют метод трех эталонов, а при частичном – метод стандартных добавок. Последний особенно удобен в тех случаях, когда по каким-либо причинам возможно попадание неконтролируемых количеств матрицы на электрод, что оказывает влияние на процессы возбуждения и атомизации при последующем определении.

Микрокомпоненты выделяют в электролитических ячейках различных конструкций [387, 398, 400, 412]. Питание ячеек обычно осуществляют от выпрямителей, обеспечивающих напряжение до 40–50 В и ток до 5–10 А. Иногда используют потенциостаты. Неоднократно изучали [387, 398, 400, 412] влияние объема ячейки, межэлектродного расстояния, скорости перемешивания и других параметров на эффективность концентрирования. Наибольшее значение имеют материал и конструкция катода, которые выбирают с учетом требований метода последующего определения. Для атомно-абсорбционного определения катодом может служить тонкая нить или стержень из платины [383, 386], иридия [413, 414], вольфрама [384, 400], золота [415] или угля [416]. Для атомно-эмиссионного анализа предпочтительнее использовать угольные электроды в виде тонкого диска [417] или цилиндра с устройством для ограничения рабочей поверхности электрода [389, 393, 403, 415, 418, 419]. При искровом способе возбуждения спектра электрод может быть изготовлен из меди [419].

Иногда электровыделение проводят на внутренней поверхности графитовых трубок в гидродинамическом режиме [395, 420]. В тех случаях, когда электрод непосредственно не используют для определений, выделенные микропримеси смывают с его поверхности [393] или поверхностный слой удаляют механически [393, 401].

Электролитическое выделение применяют для концентрирования микроэлементов перед их определением и другими инструментальными методами. Предложена методика определения Cu, Ni и Zn путем их

электроосаждения и рентгенофлуоресцентного анализа полученного осадка [421]. Предел обнаружения меди составляет 20 нг. Японские исследователи [422] концентрировали As, Cd, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Sr и Zn, после чего определяли эти элементы так же рентгенофлуоресцентным методом с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-7}\%$.

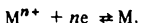
Электролитическое выделение матрицы менее удобно и менее распространено, чем выделение микрокомпонентов. Во-первых, этот вариант непригоден для анализа многокомпонентных материалов. Во-вторых, исключается определение микрокомпонентов с потенциалами более положительными, чем потенциал матричного материала. В-третьих, всегда существует опасность потерь микроэлементов, имеющих более отрицательные потенциалы по сравнению с матрицей, за счет механического захвата микрокомпонентов осадком на электроде, а также из-за образования твердых растворов или интерметаллических соединений – процесса, связанного с изменением потенциала разряда микропримесей. Для уменьшения этих нежелательных эффектов матрицу следует выделять при непрерывном контроле электродного потенциала.

Отделение основных и легирующих компонентов сталей (Co, Cr, Fe, Mn и Ni) электролизом с ртутным катодом и последующее определение микропримесей щелочных и редкоземельных металлов предложено в работах [423, 424]. Описано применение рассматриваемого варианта для анализа высокочистых меди [425] и висмута [426]. Электролитическое выделение основного количества меди на платиновом сетчатом катоде проводили при напряжении 2,5–3 В (сила тока 1,5–2 А). Чтобы предотвратить выделение микропримесей вместе с матричным элементом, электролиз прекращали при содержании меди 200 мг. Остаток меди служил коллектором примесей при их определении методом АЭС. При анализе висмута матрицу выделяли на платиновую сетку при контролируемом потенциале (–0,2 В). В зависимости от величины анализируемой навески за 1–3 ч электролиза удавалось выделить 97–99% висмута, находящегося в растворе. Остаток висмута также служил коллектором микропримесей. Потенциостатический режим электролиза допускал выделение вместе с матрицей только Ag, Au, Hg и Tl. При нейтронно-активационном определении лантана (10^{-5} – $10^{-7}\%$) в сталях использовали предварительное (перед облучением) отделение матрицы [427].

Как уже отмечалось, электролитическое выделение – неотъемлемая стадия инверсионных методов электроаналитической химии, из которых наибольшее распространение приобрела инверсионная вольтамперометрия. В этом методе после проведения электролиза на электрод подают напряжение, меняющееся во времени по определенному закону. Регистрируют возникающий при этом анодный или катодный ток электрорастворения продукта электролиза как функцию потенциала или времени. Не считая необходимым детально останавливаться на этом важном направлении аналитической химии, поскольку существуют специальные монографии и обзоры, отметим широкие возможности метода на примере инверсионной вольтамперометрии твердых фаз.

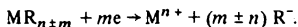
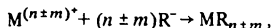
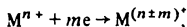
Инверсионную вольтамперометрию по характеру электрохимических процессов превращений твердых фаз (собственно концентрирование) подразделяют на три основных варианта [381, 406]. Первый вариант вклю-

чет разряд—ионизацию элементов на поверхности твердого электрода с участием элементных осадков (инверсионная вольтамперометрия металлов):



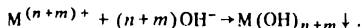
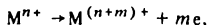
Так определяют, например, элементы подгруппы железа.

Второй вариант — инверсионная вольтамперометрия ионов переменной валентности. Она основана на взаимодействии продуктов электродной реакции и соответствующего компонента с образованием на поверхности электрода труднорастворимого соединения:



С помощью этого варианта определяют, например, Au, Cu, Pb, Sn и Tl. Образование осадка (процесс концентрирования) складывается из нескольких стадий. Ионы металлов сначала переносятся из объема раствора к поверхности электродов, затем происходит переход электронов и наконец образование на поверхности электрода малорастворимого соединения. Обязательное условие для концентрирования металлов заключается в том, чтобы химическая реакция образования малорастворимого соединения протекала быстрее по сравнению с отводом ионов, вступающих в реакцию, от поверхности электрода. При этом осадок должен хорошо сцепляться с поверхностью электрода. Количество соединения, образующегося в процессе электроосаждения, является линейной функцией произведения концентрации электроактивных ионов в растворе на продолжительность электролиза.

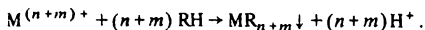
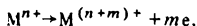
Инверсионная вольтамперометрия ионов переменной валентности обеспечивает возможность анализа многокомпонентных систем с использованием гидроксил-ионов или органических ионов в качестве реагентов. Избирательность определения достигается за счет рационального подбора реагента-осадителя и использования электрохимических свойств самого определяемого элемента. Если, например, для элемента характерны две степени окисления: M^{n+} и $M^{(n+m)+}$, причем последняя образует малорастворимый гидроксид, на электроде может быть осуществлен следующий процесс:



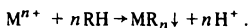
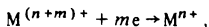
При этом достигается концентрирование определяемого вещества на поверхности электрода. Так, таллий концентрируется на электроде в результате окисления галлия(I) и гидролиза продукта электродной реакции; при этом образуется осадок, состоящий главным образом из $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$ [428].

При использовании органических реагентов определяемый элемент образует с реагентом малорастворимое соединение на поверхности электрода. Анализируемый раствор, содержащий реагент, подвергают электролизу при потенциале, обеспечивающем окисление или восстановление

ление определяемых ионов; процесс на электроде сопровождается образованием малорастворимого соединения. Для элемента, осаждаемого в высшей степени окисления, характерно, например, протекание следующих реакций:

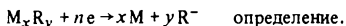
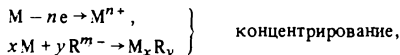


Если реагент связывает элемент в низшей степени окисления, с реагентом такого же типа протекают реакции



В качестве органических реагентов распространение получили 8-оксихинолин, диметилглиоксим, дитизон, 1-нитрозо-2-нафтол и др., образующие хелаты с определяемыми катионами. Анионные формы элементов удобно осаждать катионами основных красителей, например бриллиантовым зеленым и метиловым фиолетовым. Так, кобальт (II) электрохимически концентрируют на графитовом электроде в виде малорастворимого нитрозоафтолата кобальта (III) [429], а сурьму выделяют в виде соединения $SbCl_6^-$ с катионом родамина С и трифенилметановыми красителями [430].

Третий вариант – инверсионная вольтамперометрия анионов – основан на взаимодействии определяемых ионов с продуктами ионизации материала электрода, причем на поверхности электрода тоже образуется малорастворимое соединение. Здесь протекают реакции типа



Обычно при электролизе растворов на поверхности твердых электродов образуются довольно сложные многокомпонентные осадки, в состав которых наряду с индивидуальными компонентами могут входить продукты их взаимодействия, твердые растворы, интерметаллические и химические соединения.

Состояние осадка и его распределение на поверхности электрода имеет существенное значение для инверсионных методов, поскольку аналитический сигнал здесь обусловлен растворением вещества только из определенного фазового состояния. В работе [431] исследовали особенности электрохимического поведения свинца, используя графитовый и ртутно-графитовый электроды. При электроосаждении микроколичеств свинца на поверхности чистого графита сначала происходит заполнение активных центров электрода, причем по мере повторения циклов разряд–ионизация активные центры полностью насыщаются и остальной свинец участвует в образовании кристаллической фазы. Введение ртути (II) в раствор (переход от графитового к ртутно-графитовому электроду) обеспечивает быстрое заполнение активных центров материала электрода. При использовании такого электрода микроколичества

свинца осаждаются исключительно на каплях ртути, что обеспечивает более низкий предел обнаружения и лучшую воспроизводимость определения по сравнению с графитовым электродом. Аналогичный эффект получен при определении Cu, Sb и Sn [432].

Приведем примеры электрохимического осаждения при определении микроэлементов методом инверсионной вольтамперометрии твердых фаз (ИВТФ). Никель и кобальт концентрировали на стеклоуглеродном электроде [433], для которого характерны химическая стойкость, большая механическая прочность, широкий рабочий температурный интервал. Есть и другие работы, которые свидетельствуют о большом аналитическом значении электродов из стеклоуглерода [434]. Реакция марганца (IV) с периодатами применена для концентрирования марганца и определения его методом ИВТФ с использованием дискового графитового электрода, пропитанного смесью парафина и полиэтилена [435]. Предполагается, что образующееся на электроде соединение отвечает составу MnH_2O_6 . Метод позволяет определять марганец в никеле с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-6}\%$. Для определения анионов методом ИВТФ применяют концентрирование на серебряном электроде в виде тонкого слоя труднорастворимого соединения материала электрода с определяемыми микрокомпонентами: сульфид-, роданид-, ферроцианид-, арсенит- и арсенат-анионы [436].

Инверсионные методы анализа, в том числе стадия концентрирования, могут выполняться в автоматическом режиме. Литий в водах ($10^{-6} - 10^{-7}\%$ мас.) определяли на фоне $10^2 - 10^3$ -кратных количеств натрия и калия в автоматическом режиме с использованием полярографического измерительного комплекса ПИК-А-01 [437]. Комплекс состоит из блоков отбора и дозирования проб, подачи анализируемых растворов в датчик полярографа, блоков регистрирующих устройств и управления. Циркуляционный электролизер [438], обладающий рядом преимуществ перед другими электролитическими ячейками, применен в качестве датчика автоматизированной системы анализа природных и сточных вод.

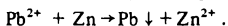
Возможность автоматизации анодной инверсионной вольтамперометрии на примере Cd, Cu, Pb и Zn при различных вариантах поляризации индикаторных твердых электродов описана в работе [439]. Электроды удобны для определений в условиях потока. Предполагается использовать данную схему при автоматическом анализе природных (в том числе морских) вод. Миниатюризация аналитических приборов позволяет проводить анализ в условиях, приближенных к местам отбора проб; так, разработан прибор для группового инверсионного вольтамперометрического определения In, Tl и Zn; Bi и Sb; Ag, As, Au, Fe и Hg в различных природных объектах как в лабораторных, так и полевых условиях [440]. Непрерывный контроль содержания металлов в природных и сточных водах [441] возможен с использованием системы ПИА с детектированием по принципу инверсионных электрохимических методов. Такие встроенные в линию датчики удобны для оперативного контроля состава объектов окружающей среды.

Японские аналитики [442, 443] создали автоматизированный кулонопотенциографический анализатор, управляемый миниЭВМ, для определения до $1 \cdot 10^{-8}M$ металлов в растворах, в том числе в водах.

ЦЕМЕНТАЦИЯ

Цементация — один из наиболее простых и доступных методов электрохимического концентрирования. Движущей силой самопроизвольно протекающего процесса цементации является разность реальных окислительно-восстановительных потенциалов материала электрода и находящихся в растворе ионов металлов. В качестве электрода или, как принято говорить, цементатора довольно часто применяют порошки металлов с достаточно отрицательными окислительно-восстановительными потенциалами — Al, Mg и Zn, обеспечивающими групповое выделение многих более электроположительных элементов. Скорость цементации микроэлементов из разбавленных растворов лимитируется главным образом скоростью диффузии ионов цементируемого элемента, поэтому положительное влияние на полноту выделения оказывает интенсивное перемешивание и повышение температуры раствора.

Цементацию использовали для концентрирования Bi, Cu и Sb при анализе солей свинца [444]. Металлом-восстановителем служил обладающий сильно развитой активной поверхностью губчатый свинец, который получали в анализируемом растворе по реакции



Количественное выделение элементов из 0,2М раствора HNO_3 при $\sim 100^\circ\text{C}$ и непрерывном перемешивании достигалось за 6–10 мин. Медь концентрировали на тонком порошке металлического цинка [445], после растворения порошка в азотной кислоте медь определяли методом ААС. Медь, свинец и благородные металлы концентрировали на порошке алюминия в колоночном варианте [446] (коэффициент концентрирования достигал более $1 \cdot 10^3$); сконцентрированные элементы определяли методом искровой масс-спектрометрии. Описано [447, 448] применение цементации микроэлементов из вод и раствора кадмия металлами-цементаторами с простыми эмиссионными спектрами (Al, Mg, Zn и др.); окончание анализа атомно-эмиссионное.

Цементация микроэлементов амальгамами электроотрицательных металлов может конкурировать с электролитическим выделением на ртутном катоде [449]. Вообще при цементации сочетаются два электрохимических процесса: катодный (выделение металла, который цементируется) и анодный (растворение цементирующего металла). Описано два варианта метода цементации амальгамами [450]: 1) амальгаму анализируемого металла приводят в контакт с раствором соли металла-матрицы, при этом электроотрицательные микроэлементы переходят из амальгамы в раствор; 2) раствор анализируемого металла обрабатывают амальгамой металла-матрицы, при этом электроотрицательные микроэлементы концентрируются в амальгаме. Если потенциалы разряда-ионизации микроэлементов и матрицы близки, их можно раздвинуть введением в раствор комплексобразующих веществ. Цементация амальгамами была использована для радиохимического выделения и концентрирования Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Ir, Pb, Pd, Pt, Se, Sn, Te, Ti и Zn [451].

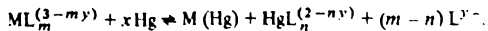
При изучении электрохимического поведения металлов на амальгамных электродах в растворах электролитов, способствующих образованию комплексных ионов или труднорастворимых соединений с ртутью, уста-

новлено, что ртуть может цементировать ряд микроэлементов с образованием амальгам [452]. На ртутную каплю концентрировали As, Bi, Cu и Ge (нитридные растворы), As и Bi (бромидные), Sb и Sn (сульфидно-щелочные). Цементацию на стационарном амальгамном микроэлектроде использовали для концентрирования и последующего определения таллия по анодному току растворения его амальгамы [453]. Предварительно получали амальгаму цементирующего металла — свинца — электролизом раствора, содержащего его соль. Затем рабочий электрод (амальгаму свинца) отключали от источника поляризирующего напряжения, промывали раствором соответствующего фонового электролита и помещали в фторопластовую ячейку, содержащую анализируемый раствор. Концентрирование осуществляли без внешней поляризации в условиях стационарного перемешивания. Как только потенциал амальгамного электрода резко возрастал (окончание процесса концентрирования), перемешивание прекращали, подавали необходимое начальное напряжение и снимали анодную вольтамперную кривую. Способ концентрирования весьма избирателен: определению таллия не мешают 1000-кратные количества Pb(II) и Sb(III), 100-кратные Cu(II) и 50-кратные Bi(III).

Японскими учеными [454] предложен экспресс-метод выделения следов серебра из растворов, содержащих большие количества Cu, Fe, Pb, основанный на добавлении ртути и перемешивании смеси в ультразвуковом поле вплоть до образования водно-ртутной эмульсии. Образующуюся амальгаму серебра отделяют, промывают уксусом, отгоняют ртуть при 350 °С, остаток растворяют и анализируют атомно-абсорбционным методом. Показана возможность определения $n \cdot 10^{-4}\%$ серебра в металлическом свинце.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РТУТИ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА

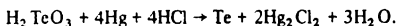
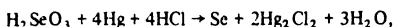
Интерес представляют способы неэлектролитического концентрирования металлов на стационарном ртутном капельном электроде (СРКЭ), которые позволяют селективно получать амальгамы металлов. Так, использована реакция восстановления металлической ртутию ионов висмута в присутствии иодидов с образованием амальгамы концентрируемого металла [455]:



Равновесие такой реакции заметно смещается вправо, если в результате образования устойчивых комплексов ртути(II) увеличивается разность реальных потенциалов $ML_m^{(3-m)y}/M(Hg)$ и $HgL_n^{(2-ny)}/Hg$. Поэтому подобные реакции позволяют концентрировать некоторые микроэлементы на стационарной ртутной капле без ее внешней поляризации. Определять микроэлементы можно по анодным пикам растворения амальгамы.

Для концентрирования селена(IV) и теллура(IV) использовали окислительно-восстановительные реакции между соединениями определяемых веществ и металлической ртутию, протекающие на поверхности капли

ртути без ее внешней поляризации [456]. При этом происходят следующие реакции:



Подбором соответствующим образом кислотности и состава электролита с введением комплексообразующих веществ можно существенно повысить избирательность определения. В качестве аналитического сигнала использовали величину электрорастворения продуктов реакции при последующей катодной поляризации стационарного ртутного микроэлектрода. Определению не мешают Fe, Bi, Cu, Zn, Pb и другие сопутствующие элементы. Таким способом анализировали цинковые концентрации, содержащие селен и теллур до $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Изучена возможность концентрирования амальгам висмута и сурьмы на СРКЭ с использованием химических реакций с участием ртути в присутствии комплексообразующих реагентов непосредственно в экстракте [457]. Комплексообразующим реагентом служит тиомочевина, образующая с ртутью значительно более прочные комплексы, чем с висмутом и сурьмой. Висмут и сурьму (III) экстрагируют этилацетатом из 1 М растворов HClO_4 , содержащих $8 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ М тиомочевины. В результате взаимодействия тиомочевинных комплексов висмута и сурьмы с ртутью в органической фазе образуются амальгамы, что подтверждается появлением анодных пиков этих металлов при электрорастворении амальгам на фоне 0,2–1,0 М HCl . Данный прием, повышающий избирательность метода инверсионной вольтамперометрии, применен для определения микроколичеств висмута и сурьмы в чистом олове.

ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЕ

Электролитическое выделение может быть основано не только на осаждении матрицы или микрокомпонентов, но и на растворении электрохимически активной матрицы. Например, при определении микропримесей в ртути [458] ртутный электрод анодно поляризовали при плотности тока 6–10 А/дм² и 40–70 °С в непрерывно перемещиваемом 20%-ном растворе HCl . При этом микропримеси Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Sn переходили из матрицы в раствор, в котором их и определяли. Образующаяся ртуть (I) связывается хлорид-ионами в нерастворимое соединение. В других работах анод готовили из анализируемой стали [459, 460] и матрицу – железо – растворяли при контролируемом потенциале. В остатке определяли различные включения – карбиды, нитриды и др.

Оригинальный метод концентрирования применяет Якверт [461–468]. Метод заключается в частичном растворении матрицы в условиях, когда примеси не переходят в раствор, а остаются в остатке основного элемента. Первоначально этот метод, основанный на разности потенциалов матричного и примесных благородных металлов был опробован при концентрировании следов золота и палладия при анализе ртути [461]. Концентрирование обеспечивается благодаря частичному растворению образца в HNO_3 . Для этого 10 г металлической ртути обрабатывают 3 мл

воды и 7 мл 65%-ного раствора HNO_3 при слабом нагревании. После того как останется нерастворенной ~ 100 мг рутит, содержащей золото и серебро, полученный раствор декантируют, а остаток промывают в воде и растворяют в HNO_3 . В полученном растворе определяют спектрофотометрически золото с родамином С и палладий в виде иодидного комплекса.

Этот прием распространен на концентрирование микропримесей в других металлах высокой чистоты, для чего последние смачивают чистой металлической рутью и частично растворяют полученный образец в подходящей среде.

Для определения следов Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Pd, Sn и Tl в высокочистом металлическом цинке [462] на поверхность предварительно спрессованного в брикет анализируемого образца массой 5–25 г наносят тонкий слой рутит (1–5% от массы образца) и растворяют пробу в конц. HCl при умеренном нагревании. По мере уменьшения концентрации кислоты вводят новые ее порции до тех пор, пока не остается остаток цинка массой 100–200 мг. Для отделения рутит остаток промывают водой и растворяют в 5 мл конц. HNO_3 , H_2SO_4 или царской водки. Полученный раствор упаривают до 1 мл, разбавляют водой до 30 мл, вводят 5 мл конц. HNO_3 и нагревают; руть выделяется в виде металла. В растворе определяют Au, Bi, Cu, Ni и Pd спектрофотометрическим, Cd и Pb вольтамперометрическим, Ag, Cd, Bi, Co, In, Ni, Sn и Tl атомно-эмиссионным методами. Атомно-абсорбционный метод позволяет анализировать азотнокислый раствор на содержание Cd, Cu, Ni и Pb непосредственно, без отделения рутит. В зависимости от массы проб и остатка после растворения достигаются коэффициенты концентрирования 10^3 – 10^4 . Степень извлечения Ag, Au, Bi, Cd, Co, In, Pb, Pd, Sn и Tl превышает 95, Cu – 90 и Ga – 80%.

При атомно-абсорбционном определении следов Bi, Cd, Ga, In, Tl и Zn в алюминии [463] с пределами обнаружения 10^{-6} – 10^{-4} % также используют различие в электрохимических свойствах матричного и примесных элементов, благодаря чему примеси остаются в слое рутит, которой смачивают анализируемую пробу.

Аналогичным образом определяют примесный состав высокочистых галлия [464, 465], кадмия [466], марганца [467], индия и олова [468], используя ААС для анализа концентрата.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Электродиализ – эффективный метод выделения примесей ионизированных соединений из растворов электролитов под действием электрического поля [469–471]. Приведем пример. При определении Са, Со, Cu, Fe и Zn в оксалате неодима [472] электродиализ сочетали с атомно-эмиссионным анализом. На рис. 2.15 показана схема трехкамерного электродиализатора, изготовленного из оргстекла. Внутренний диаметр камер 4,5 см, объем средней камеры 64 см^3 , боковой – 15 см^3 . Электроды изготовлены из платин или платинированного титана размером $25 \times 25 \times 25$ мм, расстояние между электродами составляет ~ 60 мм. Источником постоянного тока служит высоковольтный выпрямитель с регулируемым напряжением в пределах 0–2 кВ и максимальным током 0,5 А. Средняя

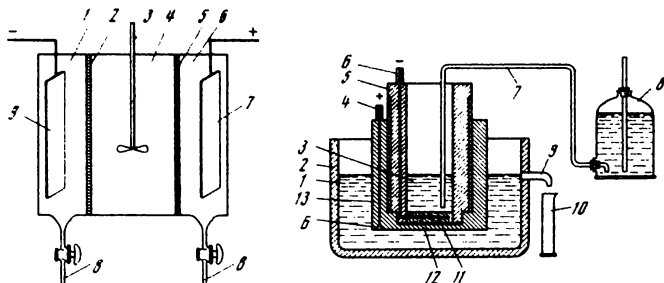


Рис. 2.15. Схема трехкамерного электроанализатора

1 — анодная камера; 2 — фильтрующая мембрана; 3 — мешалка; 4 — средняя камера для исследуемой суспензии; 5 — анионообменная мембрана; 6 — анодная камера; 7, 9 — электроды; 8 — трубки с кранами для слива растворов

Рис. 2.16. Ячейка для электроосмотического концентрирования микропримесей

1 — анодная камера; 2 — стакан из оргстекла; 3 — катодная камера; 4 — анод; 5 — внутренний патрон; 6 — катод; 7 — подводящий полихлорвиниловый шланг; 8 — сосуд Мариотта; 9 — отводящий патрубок; 10 — мерный цилиндр; 11 — синтетический ионит; 12 — мембрана; 13 — внешний патрон

камера отделяется от одной из боковых камер катионитной или анионитной мембраной. другая камера отделяется мембраной из высокополимерного материала, обладающей высокой фильтрующей способностью. Мембраны располагают относительно боковых камер так, чтобы направление электропереноса ионов микроэлементов совпадало с направлением потока растворов через фильтрующую мембрану (при концентрировании железа от средней камеры отделяют анодную, при концентрировании остальных элементов — катодную).

Приготовленную суспензию оксалата неодима вносили в среднюю камеру электроанализатора, а боковые камеры заполняли дистиллированной водой. Суспензию перемешивали мешалкой (500 об/мин). Удаление электролита из средней камеры контролировали по току и pH при электродных растворах и завершали процесс при конечной силе тока ~ 10 мА и напряжении на ячейке ~ 200 В. С помощью радиоактивных индикаторов показано, что при содержании примесей 10^{-2} – $10^{-4}\%$ они концентрируются со степенью извлечения $> 90\%$. Относительные пределы обнаружения примесей атомно-эмиссионным методом удалось снизить на 1–1,5 порядка. Так же концентрировали микропримеси Ca, Co, Cu и Zn из гидроксида неодима [473].

Исследовано концентрирование палладия и платины из хлоридных растворов с использованием жидкой мембраны, которая представляла собой пористый фторошпатель, пропитанный трибутилфосфатом [474]. Анодное пространство ячейки заполняли ТБФ, катодное — растворами HCl (от 0,1 до 10 М), содержащими концентрируемые элементы. Под действием электрического поля отрицательно заряженные хлоридные комплексы типа HMCl_x^- переходили из католита через мембрану в анолит.

Показано [475], что при потенциостатическом электродиализе можно получить высокие коэффициенты концентрирования; гальваностатический режим больших преимуществ не дает.

ЭЛЕКТРООСМОС

Процесс переноса растворителя под действием электрического поля без наложения на мембранную систему гидростатического давления называется электроосмосом [469–471]. В отличие от электродиализа здесь переносимым компонентом является растворитель. На практике же эти два процесса — электродиализ и электроосмос — могут протекать в той или иной мере одновременно.

Предложен электроосмотический способ концентрирования положительно заряженных ионных и коллоидных форм элементов с использованием синтетического ионита КУ-2-8 в H^+ -форме в качестве коллектора микропримесей [476–479]. Положительно заряженные пористые мембраны толщиной 2,5–3 мм готовят путем спекания и отжига смеси (3:2) хроматографического оксида алюминия и порошка фторопласта при $380^\circ C$. На рис. 2.16 показана схема ячейки для концентрирования. Перед началом концентрирования мембрану пропитывают обессоленной водой, в анодную камеру также вводят обессоленную воду, а водный раствор, содержащий концентрируемые микроэлементы, из сосуда Мариотта подают в катодную камеру. Затем прикладывают к электродам постоянное напряжение, после чего электроосмотически перенесенную воду удаляют в сборник. В отсутствие катиона железа и кобальт концентрируются количественно, однако при этом наблюдается заметная сорбция обоих микроэлементов на поверхности мембраны, а также электроосаждение их на катоде. Введение катиона КУ-2-8 в H^+ -форме устраняет эти нежелательные эффекты. В таких условиях не менее 99% микроэлементов (Co, Cu, Fe и Ni) концентрируется в слое ионита. После концентрирования ионит промывают, высушивают, смешивают с графитовым порошком и анализируют атомно-эмиссионным методом. Способ применяют для определения Co, Cu, Fe, Ni и других элементов в продуктах коррозии конструкционных материалов. Коэффициент концентрирования $\sim 1 \cdot 10^3$.

Предложенные мембраны обладают высокой электроосмотической проницаемостью по отношению к водным растворам борной кислоты, пероксида водорода, этиленгликоля и глюкозы. При этом достигается количественное выделение ионных и коллоидных форм определяемых микропримесей.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Электрофорез основан на различных подвижностях ионов, твердых частиц, пузырьков газа, капель жидкости, коллоидных частиц в жидкой или твердой фазе под действием внешнего электрического поля. Его используют главным образом в целях разделения, но не концентрирования [480–484]. Основной областью его применения является органический анализ, прежде всего биохимия. Этим методом разделяют аминокислоты,

амины, алкалоиды, кислоты, фенолы, сахара, гормоны, витамины. Но и в неорганическом анализе электрофорез способствует решению некоторых задач концентрирования и особенно тонкого разделения микроэлементов [184, 482–485], причем речь идет главным образом о сочетании электрофореза и хроматографического разделения на бумаге, а также в тонком слое сорбента, нанесенного на пластину. Этот метод принято называть электрохроматографией: под действием постоянного тока компоненты смеси избирательно мигрируют через пористую среду из первоначальной узкой зоны в стабилизированный проницаемый раствор основного электролита. В работе [486] с использованием электрофореза в тонком слое концентрировали и разделяли микропримеси Eu, Lu, Sm, Tb и Tu при анализе гадолиния спектральной чистоты. Тонкие слои ацетилцеллюлозы (0,24–0,30 мм) пропитывали 0,2–0,4 М раствором α -оксизомасляной кислоты. Электрофорез проводили при силе тока 8,2–8,7 мА и градиенте потенциала 40–80 В/см; полученные зоны на пластинке облучали тепловыми нейтронами, после чего идентифицировали отдельные редкоземельные элементы, применяя многоканальный γ -спектрометр.

ЭЛЕКТРОДИФфуЗИЯ

Явление электродиффузии использовано для концентрирования примесей с достаточно высокой электрической подвижностью в жидких легкоплавких металлах (на примере галлия, содержащего $n \cdot 10^{-3}\%$ висмута) [487]. Отмечаются трудности, связанные не с собственно процессом концентрирования, а с расчетом начальной концентрации микрокомпонента по данным о его содержании в обогащенной пробе; предложены два способа определения этой величины. Концентрирование проводят при плотности тока 1800–3700 А/см². При пропускании тока через жидкий галлий висмут концентрируется в анодном пространстве. Концентрацию висмута в обогащенной пробе удастся повысить в 10–200 раз по сравнению с начальной концентрацией при продолжительности процесса 100–400 ч.

Предложен метод электродиффузионного концентрирования малых количеств Bi, Cu и Pb (10^{-4} – $10^{-6}\%$) в том же жидком галлии (120°C) [488]. При навеске пробы 0,1–0,3 г и продолжительности процесса ~200 ч коэффициент концентрирования для Pb составляет 7–21, Cu – 5–14 и Bi – 20–50. Сведения о теории электродиффузии и использовании ее как метода аналитического концентрирования можно найти в монографии Михайлова и Богдановой [489]. Для практических аналитических целей метод едва ли пригоден, особенно из-за его длительности.

МЕТОДЫ ИСПАРЕНИЯ

Эти методы основаны на разнице коэффициентов распределения макро- и микроэлементов в системах жидкость–пар или твердое вещество–газ (пар). Методы применяют в анализе самых различных объектов, главные их достоинства – простота, доступность и экспрессность. Имеются многочисленные обзоры, посвященные им [4, 13, 21, 24, 92, 490–492]. Удобной для аналитической практики классификации рассматриваемых способов концентрирования пока, видимо, нет. Можно различать простую отгонку

(выпаривание), ректификацию, молекулярную дистилляцию (дистилляцию в вакууме), сублимацию (возгонку). Важное место занимают сухая (озоление) и мокрая минерализация органических и биологических проб, а также отгонка неорганических веществ после химических превращений (отгонка мышьяка и фосфора в виде арсина и фосфина после восстановления, кремния в виде тетрагалогенида после окисления и т.д.). В АЭС используют так называемый метод фракционного испарения.

ИСПАРЕНИЕ ИЗ ЖИДКОСТИ

Эти методы основаны на различии в составах жидкости и пара; они включают простую отгонку, ректификацию и молекулярную дистилляцию [403].

Различие в составе жидкость–пар выражают через коэффициент распределения

$$D = \left(\frac{x}{1-x} \right) / \left(\frac{y}{1-y} \right),$$

где x и y – мольные доли микрокомпонента в жидкости и паре соответственно. Это выражение составляют таким образом, чтобы величина D была больше единицы.

Коэффициент распределения зависит от природы и состава разделяемой смеси, а также температуры. Суммарное содержание микрокомпонентов, как правило, намного меньше содержания макрокомпонента, поэтому можно считать, что $x \ll 1$ и $y \ll 1$. Тогда можно допустить, что коэффициент распределения микрокомпонента не зависит от состава смеси и при заданной температуре является величиной постоянной: $D = x/y$. Это соотношение отвечает случаю, когда микрокомпонент концентрируется в жидкой фазе. Для обратного случая $D = y/x$.

Простая отгонка (выпаривание) – одноступенчатый процесс разделения и концентрирования микрокомпонентов, когда коэффициент распределения сравнительно велик. Выпаривание в качестве метода концентрирования используют при анализе вод, кислот, органических растворителей и т.п. С теми или иными предосторожностями анализируемую пробу упаривают до небольшого конечного объема либо досуха (в последнем случае чаще всего в присутствии коллектора); полученный концентрат анализируют подходящим методом. Выпаривание часто применяют в комбинации с другими методами концентрирования: экстракцией и сорбцией. Метод не требует реактивов.

Ректификация – многоступенчатый процесс разделения и концентрирования, который осуществляется в насадочных, тарельчатых или пленочных колонках. С помощью этого метода разделяют компоненты с весьма близкими свойствами, например изотопы одного и того же элемента, когда $D = 1,001 \div 1,005$. Ректификацию широко применяют для технологического либо препаративного разделения разнообразных смесей органической и неорганической природы. С ее помощью получают различные изотопы, вещества особой чистоты, продукты нефтенеработки и т.п. В неорганическом анализе этот метод применяют эпизодически, ибо чаще всего анализируют объекты с заметно различающимися по летучести макро- и микрокомпонентами.

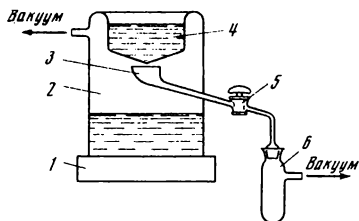


Рис. 2.17. Схема ячейки для молекулярной дистилляции

1 - нагреватель; 2 - дистиллятор; 3 - сборник дистиллята; 4 - хладогент; 5 - кран; 6 - приемник

Успешное использование испарения из жидкости зависит от того, насколько химически устойчивы макро- и микрокомпоненты при длительном нагревании. Для веществ, обладающих низкой термической устойчивостью, испарение проводят при пониженном давлении. Разделение веществ при остаточном давлении 1,3–1,8 кПа (до 10^{-1} – 10^{-2} Па) называют *молекулярной дистилляцией*, или дистилляцией в высоком вакууме. Процесс можно осуществлять и в неравновесных условиях. Выражение для коэффициента распределения будет иметь вид

$$D = \left(\frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} \right) / \left(\frac{x}{1 - x} \right),$$

где $x_{\text{конд}}$ - мольная доля микрокомпонента в конденсате; x - мольная доля его в испаряющейся жидкости в данный момент времени.

При молекулярной дистилляции поверхности испарения и конденсации расположены на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул разделяемых веществ (20–30 мм). Перенос вещества включает диффузию молекул более летучего компонента из глубины слоя жидкости к поверхности испарения, испарение молекул с поверхности, переход молекулы с поверхности испарения на поверхность конденсации и наконец конденсацию молекул на поверхности. Лимитирующей стадией является обычно диффузия молекул. На рис. 2.17 представлена схема простейшей ячейки для концентрирования методом молекулярной дистилляции.

Отгонка матрицы. Простая отгонка основного вещества анализируемого объекта - очень важный прием концентрирования. Отгонка распространена при анализе питьевых, природных, сточных вод, атмосферных осадков [493–495].

Сейчас активно развиваются автоматические методы анализа вод.

Автоматическое атомно-абсорбционное определение Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb и V в воде, циркулирующей в горячих контурах реакторов атомных электростанций, основано на испарении пробы непосредственно в графитовой кювете и атомизации сухого остатка [496]. Работя системы управляет микропроцессор. Описана система автоматического нейтронно-активационного определения примерно 20 микроэлементов в природных и сточных водах [497].

Отгонка - незаменимый метод концентрирования примесей при анализе

высококислых кислот. Метод определения микропримесей Co, Cr, Mn, Mo, Pb и V в иодистоводородной кислоте предусматривает выпаривание пробы на графитовый коллектор с последующим атомно-эмиссионным анализом полученного концентрата [498]. Предел обнаружения отдельных элементов составляет 10^{-6} – $10^{-8}\%$. Предложена методика определения примесей 33 элементов в различных кислотах с пределами обнаружения (%): Be и Mg – $5 \cdot 10^{-8}\%$, Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Mn и Si – $(1-5) \cdot 10^{-7}$, Li – $5 \cdot 10^{-5}$, остальных элементов – $(1-10) \cdot 10^{-6}$ [499].

Выпаривание используют при анализе летучих галогенидов. При атомно-эмиссионном анализе BBr_3 , $AsCl_3$, PCl_3 , $POCl_3$ и $SbCl_5$ на содержание примесей Ag, Al, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl и Zn с пределами обнаружения от $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ (Zn в $SbCl_5$) до $5 \cdot 10^{-8}\%$ (Mn в $AsCl_3$) матрицу отгоняют в присутствии графитового коллектора в атмосфере сухого азота [500]. Молекулярная дистилляция применена для концентрирования микропримесей в тетрахлориде кремния с последующим их атомно-эмиссионным определением. Пределы обнаружения 15 элементов-примесей $2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-8}\%$ [501].

Девятым с сотр. [502] использовал молекулярную дистилляцию для концентрирования примесей нелетучих соединений Al, Ca, Cr, Fe, Mn и Sb при атомно-эмиссионном анализе тетрахлорида титана. Для снижения предела обнаружения хлора в металлическом натрии матрицу отделяли также молекулярной дистилляцией [503]. В остатке после соответствующей подготовки определяли хлорид-ионы ($\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$) кулонометрическим титрованием с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

Еще одна разновидность испарения – сушка под вакуумом в замороженном состоянии (лиофильная сушка). Метод удобен в том отношении, что позволяет снизить потери легколетучих элементов при анализе, например, вод. С помощью радиоактивных индикаторов исследовано поведение 21 элемента, содержащегося в природных водах [504]. Наблюдаются потери только ртути и иода; их химический выход составляет 60–70%. Метод использован в сочетании с инструментальным НАА. Для концентрирования Au, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, K, La, Mo, Na, Sb, Sc, Se, U и Zn при нейтронно-активационном анализе природных вод пробы (перед облучением) также высушивали в замороженном состоянии [505].

Выпаривание матрицы используют при определении элементов-примесей в органических растворителях и других летучих органических веществах. В работе [506] сравнивали несколько таких методик, правда в целях органического анализа.

Испарение матрицы сопровождается потерями определяемых микроэлементов из-за механического уноса пробы с газовой фазой, испарения легколетучих форм микроэлементов и сорбции на поверхности посуды, используемой при выпаривании. Необходимо соблюдать определенные меры предосторожности. Один из авторов этой книги выбирал условия выпаривания особо чистых диоксида и изопропилового спирта с целью получения концентрата содержащихся в растворителях элементов-примесей. Было предложено два варианта выпаривания: нагрев снизу с помощью водяной бани, выполненной из синтетического кварца, и нагрев сверху ИК-лампой. Эксперимент проводили в стерильных условиях (боксе из

оргстекла с обеспыленным воздухом, тигли из синтетического кварца, фторопласта и платины). Растворители не доводили до кипения. После нагрева 100 мл органического растворителя, содержащего введенные добавки микроэлементов (10^{-4} – 10^{-7} % мас.), упаривали досуха на 30 мг спектрально-чистого графитового порошка, смешивали его с 10 мг такого же порошка, но содержащего 10% NaCl, и после перемешивания анализировали атомно-эмиссионным методом. Параллельно для учета загрязнений, вносимых извне и содержащихся в растворителе, выпаривали те же растворители в отсутствие фиксированных добавок микроэлементов.

При выпаривании на водяной бане наблюдались значительные потери (до 50–70%) Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti и Zn. При выпаривании под ИК-лампой потери отсутствовали. Под инфракрасной лампой растворитель испаряется из верхних слоев, в то время как на водяной бане пузырьки паровой фазы, образующиеся в объеме растворителя, уносят мельчайшие капли жидкости. Нагрев сверху позволяет устранить систематические и минимизировать случайные погрешности. Материал тиглей на полученные результаты не влияет.

Подобным же образом Юделевич с сотр. [490] изучал потери при выпаривании на графитовый коллектор растворов HCl и HNO₃. Показано, что, за исключением примесей с высокой упругостью паров – Ge(IV), Sn(IV) и As(III), потери микроколичеств Bi, Cd, Co, Cr, Ga, In, Ni, Pb, Tl и Zn становятся заметными уже при температуре 80°С, а при 90–100°С достигают 10–15%. Это объясняют механическим уносом мельчайших капель раствора с парами.

Отгонку микрокомпонентов применяют реже, чем испарение матрицы, потому что определяемые элементы редко находятся в форме готовых летучих соединений. Обычно такие соединения нужно сначала тем или иным способом получить, т.е. провести химические превращения. Такие способы рассматриваются ниже.

ИСПАРЕНИЕ ИЗ ТВЕРДОГО ТЕЛА (СУБЛИМАЦИЯ)

Для расчета коэффициента распределения в системе твердое вещество–газ пригодны те же уравнения, что и для системы жидкость–пар, однако расчеты носят в этом случае приближенный характер [507] и нуждаются в экспериментальной проверке. В отличие от методов испарения (система жидкость–пар, в которой тепловое движение молекул приводит к установлению равновесия между фазами и выравниванию концентрации внутри всей фазы) при сублимации (возгонке) достижение равновесия зависит от однородности распределения микроэлемента в объеме частицы (кристалла); диффузионные процессы происходят в нем крайне медленно. Поэтому лучшие результаты достигаются в том случае, если сублимируется матрица; в противном случае пробу перед анализом следует как можно тщательнее измельчать.

В работе [508] при атомно-эмиссионном определении Ag, Bi, Ni, Pb, Sn и Ti в кадмии образец (100 мг) помещали в кратер графитового электрода, после чего матрицу сублимировали при 400°С и давлении 6,6–6,7 Па. При химико-атомно-эмиссионном определении Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V и Zn в иоде пробу (2–12 г) смешивали с

графитовым коллектором и сублимировали матричный элемент при 50–65°С [509]. Предел обнаружения составил 10^{-5} – $10^{-8}\%$. Для концентрирования микропримесей Al, Cu, Fe и Mn, содержащихся в 8-оксихинолине, использовали вакуум-возгонку, определение заканчивали атомно-эмиссионным методом [9. С. 152].

ОТГОНКА ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Большое распространение получило концентрирование, основанное на переведении микрокомпонентов или матричных элементов в легколетучие соединения в результате химических реакций и последующей их отгонки. Примеры – отгонка мышьяка и сурьмы в виде арсина, стибина или тригалогенидов; концентрирование бора в виде борнометилового эфира $B(OCH_3)_3$; германия и кремния в виде тетрахлоорида и тетрафторида; никеля – как тетракарбонила; серы – в форме оксидов и сероводорода; хлора, брома, иода – в элементном состоянии. Сюда же можно отнести сухую и мокрую минерализацию как способы удаления матрицы.

Минерализация органических и биологических объектов

При определении микроэлементов, входящих в состав органических соединений, неорганических объектов, содержащих органические вещества, и биологических объектов, пробу обычно требуется минерализовать. Поэтому минерализация – очень распространенный метод в элементном анализе почв, растений, животных тканей, выделений человека, полимеров, пластмасс, резинотехнических изделий, нефтепродуктов и т.п. В абсолютном большинстве случаев органическое вещество пробы подходящим способом окисляют.

При сухой минерализации органических веществ окислителем служит воздух, реже чистый кислород и хлор. При окислении на воздухе или в токе кислорода основные продукты реакции – CO_2 , H_2O и N_2 . Если анализируемые образцы содержат серу, выделяется SO_2 . Обычно сухое озонение проводят при умеренных температурах (400–500°С), причем лучше помещать вещество в холодную муфельную печь или иной нагреватель и постепенно повышать температуру до заданной. Достоинства сухого озонения – простота, отсутствие реактивов. Оно имеет и недостатки: возможная частичная или полная потеря летучих форм микроэлементов, их унос в виде образующихся аэрозолей, встречающееся иногда вспенивание, разбрызгивание пробы, трудность последующего растворения остатка.

Еще в 1955 г. Тирс [510] систематизировал недостатки этого метода. По его данным различные соединения ртути, галогениды As, Ge, S, Sb и Si, хлориды Al, Cd, Sn, Ti, V, Zn и Zr, фториды Mo, Nb, Ta, Ti, V и W, оксиды Al, As, Mo, Os, Re, S, Se, Si, Te, Ti и W, некоторые хелаты, As, J, S, Sb, Te и Zn в элементном состоянии частично или полностью, причем довольно часто невоспроизводимо, теряются, а нелетучие микрокомпоненты могут уноситься с газовой фазой в виде аэрозолей. Некоторые органические материалы очень медленно озоняются, спекаются с материалами гонки или чашки, а порой и взаимодействуют с ними.

Эти недостатки ограничивают применение сухого озонения, но в ряде случаев их можно преодолеть рациональным подбором условий минерализации (см., в частности, [4, 9]): добавлением инертного коллектора либо вещества, переводящего легколетучие соединения в труднолетучие (например, переводение хелатов в оксалаты, которые при озонении переходят в оксиды), проведением озонения под давлением либо, наоборот, в небольшом вакууме, иногда в присутствии кислорода и т.п.

При определении Ca, Co, Fe и Mn в натуральном каучуке пробу озоняли и остаток анализировали методом АЭС [511]; коэффициенты концентрирования составили 40–60. При анализе сырой нефти и нефтепродуктов на содержание Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V и Zn [512] после высушивания пробы (0,2–0,5 г) ее прокаляли при 500°С в течение 30 мин; пределы обнаружения элементов 10^{-4} – 10^{-5} %.

Сухую минерализацию используют также при анализе углерод- и серо-содержащих материалов. Так, примеси 20 элементов в графите определяли атомно-эмиссионным методом после сжигания образца до золы [513]. При атомно-эмиссионном определении микропримесей Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn и Ti в углеродных материалах высокой чистоты пробу сжигали на воздухе при 700°С. Минерализация 5 г пробы занимала 6–7 ч. Пределы обнаружения элементов 10^{-6} – 10^{-7} %. Описано атомно-эмиссионное определение Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti и V в высокочистой сере [515]. Образец (1 г) нагревали на воздухе до 300°С, при этом микроэлемент удалялся в виде сернистого газа.

Довольно часто для сухой минерализации используют низкотемпературную кислородную плазму. Паттерсон [516] сконструировал лабораторную установку для озонения биологических материалов в кислородной плазме на базе высокочастотного генератора для питания безэлектродных ламп, используемых в ААС. Предложен способ разложения органических веществ в низкотемпературной кислородной плазме высокочастотного разряда [517]. Навеску (2–3 мг) в кварцевой лодочке помещают в реактор и откачивают систему до остаточного давления 0,2–0,5 кПа. Вводят кислород и подают напряжение 1100–1200 В. Для разложения требуется 3–10 мин. Разложение проходит быстрее при использовании смеси кислорода со фтором [518]. Этот способ применен при атомно-абсорбционном определении Cr, Fe, Pb и Sn в биологических материалах и пищевых продуктах. Разложение в кислородной низкотемпературной плазме используют при анализе мягких биологических тканей [519].

Кнапп [520] в обзоре, посвященном методам разложения органических и неорганических веществ, а они часто включают и концентрирование, считает, что обычные методы сухой минерализации имеют много недостатков; предпочтительнее минерализация в автоклавах в атмосфере кислорода. Он рассмотрел установки для разложения органических проб с помощью высокочастотной или микроволновой плазмы при температуре порядка 100°С и для сжигания образцов в токе кислорода. Одна из них, приведенная на рис. 2.18, предназначена для определения нано- и пикограммовых количеств ртути в биологических объектах и горных породах [521, 522]. Концентрирование осуществляют в замкнутой кварцевой системе с использованием микроволновой кислородной плазмы. Ртуть поглощается золотом с образованием амальгамы. Затем систему нагревают в аргоновой

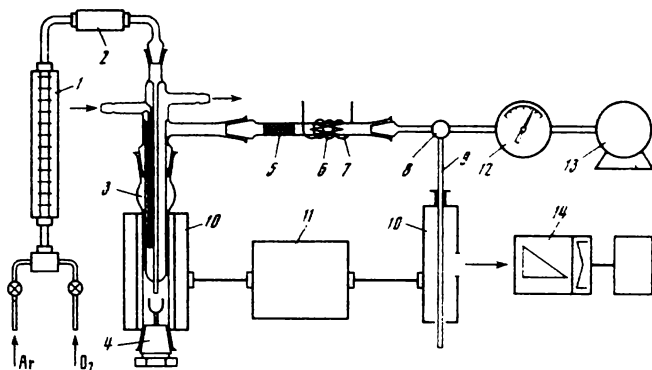


Рис. 2.18. Система для разложения биологических объектов и горных пород в микроволновой кислородной плазме и атомно-эмиссионного определения ртути в сверхвысокочастотной индукционной плазме

1 — ротаметр; 2 — трубка для очистки газа; 3 — кварцевая ячейка для разложения пробы; 4 — держатель образца; 5 — кварцевая вата; 6 — поглотитель из золота; 7 — нагревательная спираль; 8 — край; 9 — кварцевый капилляр; 10 — СВЧ-полость; 11 — СВЧ-генератор; 12 — манометр; 13 — вакуум-насос; 14 — атомно-эмиссионный спектрометр

атмосфере и выделившуюся ртуть определяют методом АЭС с микроволновой аргонной плазмой. В таких условиях систематическая погрешность минимальна.

Разработаны специальные методы озонения органических образцов (каучука, растительных материалов и крови) применительно к методу АЭС [523]. Пробы озоняют в дуговой печи при регистрации спектра дыма; используют также неполное озонение пробы при 100–400°C без образования дыма с получением полукокса. Длительность процесса озонения 1–20 мин. Эти приемы позволяют предотвратить потери As, Ba, Be, Ca, Cu, Fe, Mn и V, которые происходят при 450–600°C и обусловлены уносом микроэлементов с интенсивно образующимся дымом и газом.

При мокром озонении в качестве окислителей используют концентрированные кислоты и их смеси (HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), H_2O_2 , KClO_3 в среде HCl , KMnO_4 в кислой и щелочной средах. При мокром озонении потери летучих микрокомпонентов обычно меньше, но оно еще более длительно и требует использования реактивов, что, в свою очередь, способствует внесению загрязнений.

Предложены методики определения Cu, Fe, Ni, Pb и V в сырой нефти, бензоле и некоторых фракциях крекинга лигроина [524], основанные на минерализации пробы конц. H_2SO_4 при нагревании, сжигании остаточного углерода в электрической печи при 470°C и растворении золы в 5 М HCl . Ванадий определяют кинетическим методом по реакции окисления *n*-фенетидина с помощью V_2O_5 ; железо — спектрофотометрически с 1,10-фенантролином; медь, никель и свинец — экстракционно-спектро-

фотометрическим методом с батокупроном, α -фурилдиоксимом и дитизоном соответственно. Описан аппарат для мокрого разложения органических веществ (углей, пластмасс, пищевых продуктов) серной и азотной кислотами при атмосферном давлении [525]. Разложение в нем можно проводить почти в автоматическом режиме.

Для полного и быстрого перевода труднорастворимых веществ в раствор прибегают к растворению при повышенных температурах и давлении в автоклавах. Такой способ минерализации подробно рассмотрен в обзоре Якверта и Гомичека [526]. Мокрое озоление под давлением обеспечивает более высокую температуру разложения, чем в открытых сосудах. Устраняются потери летучих компонентов и возможность загрязнения из воздуха лабораторного помещения. Обычно сосуды для озоления делают из фторопласта или стеклоупроченного.

Несколько примеров. При определении Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V и Zn в каменном угле [527] пробу разлагают смесью кислот (HNO_3 и HCl) в замкнутом сосуде из фторопласта. Для разложения 0,5 г угля требуется 7–14 ч при 150–160°С, затем двухчасовой нагрев с HF . Элементы определяют пламенным атомно-абсорбционным методом. Для определения металлов в пищевых продуктах создана целевая автоматизированная система [528], включающая мокрую минерализацию проб в модифицированном автоклаве "Текникон" при 400°С с использованием H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O_2 . Полученный раствор нейтрализуют, диэтилдитиокарбаминаты Cd, Co, Fe, Ni, Pb и Zn экстрагируют метилизобутилкетон, после чего экстракт анализируют методом АЭС–ИСП. Длительность полностью автоматизированного определения 5–8 ч, производительность — 3 образца в час.

Заслуживает внимания система пробоподготовки фирмы "Бекман" [529] для анализа органических и неорганических объектов с использованием твердых (сплавление), жидких реактивов (кислотное и щелочное разложение, окисление конц. HNO_3 и H_2SO_4 , восстановление H_2 и др.) и газов (окисление кислородом, хлором и др., восстановление водородом). Разложение пробы проводят как под давлением, так и в обычных условиях. Система опробована при разложении различных минералов, сплавов, руд и позволяет одновременно отделять легколетучие компоненты, например кремний в виде тетрафторида. Описано много других устройств для мокрой минерализации под давлением. Среди них автоклавы, выпускаемые фирмой "Перкин–Элмер" и др. Для этих же целей, по-видимому, пригодны отечественные автоклавы [530, 531].

Отгонка неорганических соединений с предварительным химическим превращением

Это весьма распространенный, отличающийся простотой и доступностью метод концентрирования микрокомпонентов, с помощью которого можно отгонять как матричные, так и определяемые элементы. Полученный концентрат микрокомпонентов может быть проанализирован различными методами, но предпочтительнее многоэлементные. Этому методу концентрирования посвящен обстоятельный обзор Бехманна [491].

Для удаления микро- или макрокомпонентов используют отгонку образующихся неорганических соединений с температурами кипения ниже

1000°С. Ниже приведены летучие соединения, пригодные для концентрирования микроэлементов:

| Тип соединений | Элементы |
|----------------|--|
| Хлориды | Al, As, Au, Bi, Cd, Ce, Cr, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Os, P, Pb, Po, Re, Ru, S, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Tc, Te, Ti, V, W, Zn, Zr |
| Фториды | As, Bi, Ge, Hf, Hg, Ir, Mo, Nb, Os, P, Re, Rh, Ru, S, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Tc, Te, Ti, V, W, Zr |
| Оксиды | As, Cd, Hg, Ir, Mo, Os, Po, Re, Ru, S, Se, Tc, Te, W, Zn |
| Элементы | Благородные газы, галогены, As, Bi, Cd, Cs, Fr, Hg, K, Li, N, Na, O, P, Pb, Po, Rb, S, Sb, Se, Sn, Te, Tl, Zn |
| Гидриды | As, Bi, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te |

Кроме того, возможно удаление серы в виде H_2S , олова в виде SnJ_4 .

В качестве реагентов для перевода макро- или микроэлементов в летучие соединения применяют газообразные, жидкие и твердые вещества: CCl_4 , Cl_2 , HCl , Br_2 , BBr_3 , F_2 , HF , $AlCl_3$. Приведем несколько примеров удаления матрицы. Хлорирование металлов и отгонку получаемого при этом хлорида макрокомпонента применяли при анализе олова [532], титана [533], циркония [534], ванадия [535]. Предложены методики атомно-эмиссионного анализа олова [536], сурьмы [537] и арсенида галлия [538] на содержание до 21 примеси, предусматривающие отгонку основы в виде бромидов в специальном реакторе. Газом-носителем является сухой инертный газ или осушенный воздух. Бромирование в безводной среде (растворы брома в четыреххлористом углеводе) предотвращает гидролиз бромидов матричных элементов и способствует наиболее полному удалению их. Микропримеси концентрируют на графитовом коллекторе и анализируют методом АЭС; коэффициенты концентрирования достигают 250–1250. Длительность растворения пробы и отгонки не превышает 60–90 мин.

Описана специальная графитовая камера для отгонки матрицы в парах минеральных кислот, в частности в виде галогенидов, при анализе соединений бора, сурьмы и кремния (рис. 2.19) [539]. Температура в нижней части камеры составляет 180–200°С. Время разложения 1 г пробы (H_3BO_4 , Sb_2O_5) не превышает 1 ч. Другие примеры приведены в табл. 2.11.

Еще большее значение имеет испарение самих определяемых примесей, особенно при определении ртути и элементов, образующих летучие гидриды. При определении кремния и мышьяка в сталях, ниобии, тантале, молибдене и шлаках используют отгонку определяемых элементов в виде хлоридов [550]. В качестве хлорирующего агента удобен четыреххлористый углерод, ибо он обеспечивает полный и быстрый перевод определяемых элементов в газовую фазу. К тому же его легко очистить от вредных примесей (кислорода, воды, соединений определяемых элементов). Синтез хлоридов осуществляют при высоких температурах (до 800°С) в запаянной кварцевой ампуле, в которую помещают хлорируемый материал и четыреххлористый углерод. Затем газовую фазу непосредственно вводят в масс-спектрометр во избежание потерь летучих соединений вследствие конденсации и испарения.

В работе [551] для определения мышьяка и кремния в меди и стали хлорирование CCl_4 проводили при 650°С. Образующиеся летучие хло-

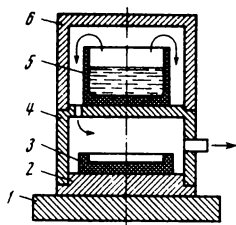


Рис. 2.19. Прибор для отгонки матрицы в парах кислот
1 – электронагреватель; 2 – подставка; 3 – чашка с пробой;
4 – реакционная камера; 5 – чашка с кислотой; 6 – крышка
камеры

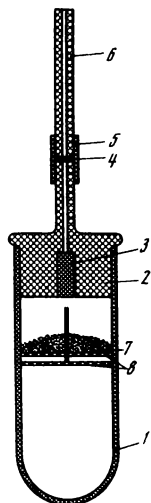


Рис. 2.20. Прибор для определения мышьяка
1 – полиэтиленовая пробирка; 2 – пробка; 3 – ватный там-
пон; 4 – реактивная бумага; 5 – соединительная трубка; 6 –
стеклянная трубка; 7 – полиэтиленовая стружка; 8 – сетка

риды вводили в индуктивно связанную плазму. Пределы обнаружения кремния и мышьяка составили соответственно $(4-6) \cdot 10^{-5}$ и $(1-2) \cdot 10^{-5}$ % мас. при навеске 200 мг.

При атомно-абсорбционном определении сурьмы в почвах, породах и рудах [552] измельченную пробу (0,25–1 г) перемешивали с 0,5 г иодида аммония и помещали в пробирку, которую вводили в пламя газовой горелки. При этом иодид сурьмы, выделяющийся из пробы, концентрировался на холодной части пробирки. Возгон затем растворяли в 2 М HCl и распыляли полученный раствор в пламя воздух–ацетилен. Разработана методика атомно-абсорбционного определения олова в дольных отложениях [553], включающая его предварительное выделение путем отгонки в виде тетраиодида (после добавления и смешивания с иодидом аммония) и растворение конденсата в смеси аскорбиновой и хлористоводородной кислот. При фотометрическом определении бора в кремнии [554] образец растворяли в едком натре и отгоняли микрокомпонент в виде борнометилового эфира. Аналогичным образом определяли бор в германии.

Большое распространение получил метод испарения ртути после ее восстановления до элементной. Пары ртути собирают в виде амальгам золота или серебра, хранят в таком виде, затем анализируют после нагревания амальгам (обычно методом ААС). Возможен прямой анализ пара, если устройство для восстановления и отгонки ртути непосредственно соединено с атомно-абсорбционным спектрометром. В работе [555] при определении наногаммовых количеств ртути в морской воде применяли дихлорид олова в качестве восстановителя. Током аргона переносили образующуюся парообразную ртуть на золотую фольгу (для образования амаль-

Таблица 2.11

Концентрирование микроэлементов в результате образования летучих неорганических соединений элемента-матрицы (определение атомно-эмиссионным методом)

| Матрица | Удаляемое соединение | Химический агент | Определяемые микроэлементы | Литература |
|---|--|---|--|------------|
| Бор и его соединения | Борнометиловый эфир | Метанол | Al, Be, Ca, Cd и еще 15 элементов | [540] |
| Диоксид титана | TiF ₄ | HF (газ) при 400° C | C Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, V | [541] |
| Кремний и диоксид кремния высокой чистоты | SiF ₄ | HF | Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Tl, Zn | [542] |
| Германий и диоксид германия | GeCl ₄ | HCl | Ag, Al, Au, Bi, Ca и еще 15 элементов | [543] |
| Олово высокой чистоты | SnBr ₄ | Br ₂ и HCl (или Br ₂ в автоклаве) | 19 элементов | [544] |
| Мышьяк | AsBr ₃ , AsCl ₃ | Br ₂ и HCl при 150° C | Al, Fe, Mg, Mn, Sn | [545] |
| Мышьяк высокой чистоты | As ₂ O ₃ | O ₂ | Cr, Ni, Pb | [546] |
| Сурьма | SbCl ₃ | HCl (газ) при 300° C | Ag, Al, Bi и еще 10 элементов | [547] |
| Селен | SeO ₂ | HNO ₃ | Ag, Al, Bi и еще 10 элементов | [548] |
| Никель | Ni(CO) ₄ | CO при 150° C | Bi, Cd, Co и еще 6 элементов | [549] |

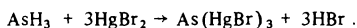
гамы), после чего фольгу нагревали и аргонном переносили ртуть в источник атомизации атомно-абсорбционного спектрофотометра. Японские исследователи [556] поступали таким же образом, восстанавливая ртуть до металла при анализе природных вод, но после этого поглощали пары ртути пористым порошкообразным серебром, помещенным в стеклянную трубку небольших размеров. Затем нагревали трубку в печи до 500° C и азотом переносили ртуть в атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра.

Испарение летучих гидридов – важнейший способ концентрирования As, Sb, Bi, Se и еще ряда элементов, особенно перед атомно-абсорбционным определением. Метод генерации гидридов позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования, обеспечивает чистоту разделения макро- и микроэлементов. Пределы обнаружения гидридобразующих элементов $\leq 1 \cdot 10^{-7}\%$. К достоинствам метода относится возможность прямого введения газовой фазы-концентрата в источник ионизации или атомизации, а также простота автоматизации. Иногда приходится прибегать к предварительной конденсации или поглощению образующихся гидридов и только после этого вводить пробы в источник. Аналитическое значение имеют следующие легколетучие гидриды (в скобках указаны температуры

кипения, °С): AsH₃ (-62,5), BiH₃ (-22), GeH₄ (-88,5), PbH₄ (-13), SbH₃ (-18,4), H₂Se (-41,3), SnH₄ (-51,8) и H₂Te (-2,3). Метод генерации гидридов очень распространен [492].

Процедура концентрирования и последующего определения при генерации гидридов сводится к следующему: пробу переводят в растворенную форму, добавляют восстановитель, выделившийся гидрид собирают и затем вводят в источник возбуждения либо атомизации (часто транспортируют потоком инертного газа), после чего проводят собственно определение. Если окончание анализа атомно-эмиссионное, в качестве источника возбуждения используют индуктивно связанную плазму или плазму с микроволновым возбуждением.

В аналитических целях применяют в основном две реакции получения гидридов. Более ранний метод — реакция Гутцайта — основан на восстановлении по реакции цинк-хлороводородная (иногда серная) кислота и пригоден главным образом для получения AsH₃, SbH₃ и H₂Se, иногда для BiH₃ и H₂Te. Так, при определении мышьяка в кремнии [557] пробу помещают в пробирку прибора (рис. 2.20), растворяют в 20%-ном растворе KOH и приливают HCl с таким расчетом, чтобы конечный раствор был 3 М по HCl. Затем восстанавливают мышьяк до арсина гранулированным цинком и поглощают его 5%-ным этанольным раствором бромной ртути, нанесенной на диск из фильтровальной бумаги; диск помещают на пути движения выделяющегося газа. При этом проходит реакция



Интенсивность окраски желтой бумаги зависит от концентрации мышьяка. Для устранения мешающего влияния сероводорода в нижнюю часть пробки прибора помещают ватный тампон, увлажненный 1%-ным раствором ацетата свинца. По окончании реакции бумагу вынимают и сравнивают интенсивность окраски пятна и интенсивность окраски таких же дисков, заранее обработанных в этих же условиях арсином, который получают от серии образцов сравнения с известным содержанием мышьяка. Предел обнаружения мышьяка при навеске 0,5 г составляет $2 \cdot 10^{-6}$ %.

Для определения мышьяка в питьевой воде также используют метод восстановления его до арсина металлическим цинком [558]. Образующийся арсин потоком гелия переносят в ловушку-вымораживатель, опущенную в жидкий азот. После окончания концентрирования ловушку соединяют с горелкой атомно-абсорбционного спектрометра и при комнатной температуре переносят арсин аргоном в пламенный атомизатор. Однако, как отмечается [492], метод восстановления металлическим цинком не очень удобен: реакция длится 10 мин, а потому возникают препятствия при автоматизации процесса.

Более эффективен метод получения гидридов с использованием тетрагидробората (боргидрида) натрия. Он экспрессивен и дает возможность далее проводить многоэлементный анализ. Удобнее всего проводить восстановление 0,5–10%-ным раствором NaBH₄, стабилизированного добавлением NaOH (или KOH). Оптимальные диапазоны кислотности, создаваемой HCl (реже H₂SO₄ или HNO₃), зависят от определяемого элемента и равны 1–9 М для As, Bi и Sb, 1–3 М — Ge, 0,1–0,2 М — Pb и Sn, 2,5–5 М — Se и

2,5–3,6 М для Те. Удобный способ генерации гидридов мышьяка и олова – электролитическое восстановление на платиновых электродах в 5%-ном растворе КОН [559, 560].

Тенденция сегодняшнего дня – замена методов предварительного накопления гидридов в подходящих сосудах на их прямой ввод в источник возбуждения или атомизации. В обзоре Годдена и Томерсона [561] подробно рассмотрено получение летучих гидридов для последующего атомно-абсорбционного анализа, а также метода молекулярной эмиссии в полости и атомно-флуоресцентного метода. Обсуждаются различные способы восстановления, конструкции реакционных сосудов и другие вопросы. В обзоре Накахары [492] можно найти сведения о создании частично или полностью автоматизированных систем, в том числе систем проточно-инжекционного анализа, применительно к АЭС–ИСП, ААС и АФС.

Известны автоматические методы группового определения гидридообразующих элементов с использованием АЭС–ИСП. Обычно такая система включает многоканальный сканирующий спектрометр и реактор, в который анализируемые растворы и необходимые реагенты вводятся с помощью перистальтического насоса [562]. Гидриды и элементная ртуть, выделившиеся после введения H_2O_2 и NaBH_4 , потоком аргона переносятся в плазму. Метод позволяет определять микроэлементы на уровне $n \cdot 10^{-7}\%$. Систему получения гидридов в непрерывном потоке в сочетании с АЭС–ИСП применяют для определения мышьяка и селена в водопроводной воде [563]. Пробы и растворы кислот поступают в смесительную камеру, при помощи перистальтического насоса переносятся в реактор и смешиваются в нем с восстановителем – 1%-ным раствором NaBH_4 в 0,1 М NaOH . Из реактора полученные гидриды газом-носителем (аргоном) переносятся в плазменный источник. Проточно-инжекционная система с генерацией гидридов [564] предложена для полуавтоматического определения мышьяка методом АЭС–ИСП. Метод опробован на примере анализа геологических объектов, золы и речных осадков.

Сведения об автономной ячейке для полностью механизированного определения ртути и гидридообразующих элементов – As, Sb, Sn, Te и др. – можно найти в работе [565]. Образующиеся пары ртути и (или) гидридов транспортируются в нагретую кварцевую ячейку для измерения поглощения. Метод обеспечивает определение токсичных элементов на нанogramмовом уровне в воде и промышленных объектах при высокой воспроизводимости результатов за счет использования ячейки закрытой конструкции. Предложена также автоматизированная система [566] для атомно-абсорбционного определения токсичных микроэлементов в потоке: ртуть – в элементном состоянии, As, Bi, Sb, Se и Te – в виде гидридов. Пределы обнаружения 0,5–1,3 нг/мл. Автоматический генератор гидридов MHS-10 («Перкин-Элмер») применен для атомно-абсорбционного определения мышьяка и селена [567]. В работе приведена схема полностью автоматизированной установки для серийного определения гидридообразующих элементов.

В табл. 2.12 даны примеры определения гидридообразующих элементов в разнообразных объектах.

Таблица 2.12

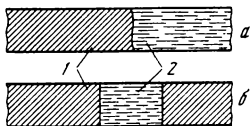
Концентрирование микроэлементов испарением в виде гидридов

| Микроэлементы | Объект анализа | Метод определения | Особенности анализа | Литература |
|------------------------|---|------------------------|--|------------|
| As | Атмосферные частицы | ААС | Можно определять также Bi, Sb и Se | [568] |
| | Морские водоросли | ААС | — | [569] |
| | Воды | ААС | Определяют все растворимые формы мышьяка | [570] |
| | — | АЭС с СВЧ-разрядом | — | [571] |
| | Природные воды | ААС | Можно раздельно определять арсенид, арсенат, моно- и диметиларсоновые кислоты | [572] |
| As и Sb | Геологические материалы | ААС | — | [573, 574] |
| As и Se | Почвы и осадки | ААС | — | [575] |
| | Геологические материалы | ААС | — | [576] |
| | Речная вода и биологические материалы | ААС | — | [577] |
| Se | Горные породы | ААС | Влияние меди и никеля устраняют введением в генератор гидридов 1%-ного раствора 1,10-фенантролина в 0.1 М HCl | [578] |
| Bi и Sb | Природные воды и растительные материалы | ААС | Гидриды разлагают при нагревании на внутренней поверхности полого графитового стержня, выполняющего также роль атомизатора | [579] |
| Sn | Силикатные породы | ААС | Определению мешают As, Ca, Cu, Ni и Sb | [580] |
| | Стали, сплавы, биологические материалы | АЭС-ИСП | — | [581] |
| Bi | Моча | ААС | — | [582] |
| | Водные растворы | ААС | Производительность 180 проб/ч | [583] |
| In и Tl | — | ААС | — | [584] |
| Ge | Природные воды | ААС | Можно определять метилгерманиевые соединения | |
| As, Ge, Pb, Sb, Se, Sn | Биологические объекты | АЭС с тлеющим разрядом | — | [586] |
| As, Bi, Sb, Te | Фосфор высокой чистоты | ААС | — | [587] |

УПРАВЛЯЕМАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация — процесс образования и роста кристаллов из расплава или раствора (иногда из газовой фазы) — один из старейших аналитических, препаративных и технологических методов разделения и концентрирования веществ. Так, простая кристаллизация — распространенный прием в аналитических лабораториях и цехах различных производств. С помощью фракционной (дробной) перекристаллизации были выделены соли радия из солей бария, чистые препараты редкоземельных элементов и т.п. В зависимости от объема производства, требуемой степени чистоты выделяемых соединений и их свойств кристаллизационные процессы осуществляют в аппаратах периодического и непрерывного действия, в усло-

Рис. 2.21. Направленная кристаллизация (а) и зонная плавка (б)
1 — твердое тело; 2 — расплав (жидкость)



виях противотока фаз, при различных температурах, при нормальном и повышенном давлении либо в вакууме. Кристаллизационные методы, особенно зонная плавка, нашли также применение для получения высокочистых веществ и выращивания совершенных кристаллов различного назначения. Из кристаллизационных методов концентрирования микроэлементов наибольшее распространение получила управляемая кристаллизация [4, 21, 588–593].

Если жидкость (расплав) охлаждать, то при определенной температуре она начинает кристаллизоваться, причем зародыши твердой фазы, когда не приняты специальные меры, возникают во всем объеме жидкой фазы. Такой самопроизвольный процесс называют объемной (неуправляемой) кристаллизацией. В отличие от объемной управляемая кристаллизация — это процесс затвердевания, когда скорость кристаллизации задана внешними условиями и может быть управляемой. Вдоль кристаллизующего материала устанавливают температурный градиент, обеспечивающий направленное продвижение фронта кристаллизации — границы раздела между твердой и жидкой фазами; этот фронт, изменяя температуру, перемещают как в сторону затвердевания, так и в сторону плавления. Управляемая кристаллизация может быть автоматизирована. Отсутствие реактивов, осуществление процесса в контролируемой атмосфере положительно сказываются на метрологических характеристиках аналитических методик, включающих концентрирование этим методом.

Выделяют два вида управляемой кристаллизации (рис. 2.21) [592] — направленную кристаллизацию (кристаллизацию жидкости в заданном направлении) и зонную плавку (перемещение зоны жидкости в твердом теле также в определенном направлении). Если при кристаллизации существует одна граница раздела между твердым телом и жидкостью (фронт кристаллизации), то в зонной плавке таких границ две (фронт кристаллизации и фронт плавления).

Эффективность кристаллизационного концентрирования с точки зрения снижения нижней границы определяемых содержаний, уменьшения случайных погрешностей анализа или экономии дорогостоящего анализируемого материала рассмотрены Бланком [594].

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В зависимости от направления движения фронта кристаллизации различают кристаллизацию сверху вниз (способы Чохральского, Степанова, Товадзе и Килитаури), снизу вверх (способ Бриджмена), в горизонтальном направлении (способ Чалмерса и Капицы) [590]. Такая классификация теряет смысл, если кристаллы растут в непосредственном контакте со стенками трубчатого контейнера, например ампулы: в этом случае направленная кристаллизация может быть осуществлена под разными углами наклона продольной оси контейнера. На кристаллизацию в трубчатом контейнере влияет скорость образования кристаллов, температура нагревателя и холодильника, угол наклона продольной оси контейнера к горизонту. Существенно также влияние диаметра контейнера и его длины, степени заполнения исходным расплавом.

При кристаллизации компоненты распределяются между жидкой и твердой фазами. Коэффициент распределения равен отношению равновесных концентраций микрокомпонента в твердой (c_T) и жидкой ($c_{ж}$) фазах, находящихся в контакте друг с другом:

$$D = c_T / c_{ж}.$$

Для расчета коэффициента распределения микрокомпонента рекомендовано следующее соотношение [588]:

$$c = c_0 D (1 - g)^{D - 1},$$

где c_0 — начальная концентрация равномерно распределенного микрокомпонента в образце; c — концентрация микрокомпонента в твердой фазе на фронте кристаллизации; g — массовая доля закристаллизовавшейся части слитка.

При выводе указанного уравнения предполагается, что коэффициент распределения постоянен, диффузия в твердой фазе отсутствует, а жидкость однородна в любой момент времени. Как правило, такие условия ("пфанновские приближения") выполняются лишь в равновесной области, ограниченной малыми скоростями направленной кристаллизации.

В общем случае коэффициент распределения может изменяться в зависимости от доли закристаллизовавшейся части слитка, начальной концентрации микрокомпонента, скорости кристаллизации. Поэтому на практике используют эффективный коэффициент распределения, который можно рассчитать, исходя только из соотношения $D = c_T / c_{ж}$ и условия материального баланса примеси [595]:

$$D_{эф} = c \cdot c_0^{-1} (1 - g) / (1 - \int_0^g c \cdot c_0^{-1} dg).$$

Однако установить с помощью величин $D_{эф}$ взаимосвязь между средней концентрацией микропримеси в концентрате ($\bar{c}_к$) и исходном образце (c_0)

затруднительно. Поэтому Бланк [596] ввел понятие о характеристическом коэффициенте распределения (D_L), который, независимо от выполнения пфанновских приближений, отвечает уравнениям

$$\bar{c}_k = c_0(1 - g_k)^{D_L - 1}, \quad D_L < 1;$$

$$\bar{c}_k = c_0(1 - g_k)^{D_L/g_k}, \quad D_L > 1,$$

где g_k — массовая доля расплава, закристаллизовавшегося в виде концентрата. При $D_L > 1$ концентратом является начальная часть слитка, при $D_L < 1$ — конечная. Далее все рассуждения будут приведены для наиболее распространенного случая ($D_L < 1$).

Величины D_L удобно находить, используя аналитически определяемые средние значения концентраций (\bar{c}_i), соответствующих конечным участкам слитка [597–599]. Значения коэффициента распределения D_{Lj} определяют из результатов анализа слитка, разделенного на n частей:

$$D_{Lj} = \lg \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^j \bar{c}_i c_0^{-1} \Delta g_i}{1 - g} \right) / \lg(1 - g),$$

где i — номер участка слитка, отсчитываемого от исходного положения фронта кристаллизации; $j < n$ — общее число проанализированных участков слитка; Δg_i — относительная массовая доля i -го участка; $g = \sum_{i=1}^j \Delta g_i$.

Степень оттеснения примеси в конечную часть слитка (т.е. $D_L < 1$) при направленной кристаллизации часто невелика, поэтому выделение становится количественным ($R > 0,9$) только при сравнительно низких значениях коэффициента распределения. Учитывая это, применяют частичное концентрирование микроэлемента в небольшой части слитка. Концентрацию микрокомпонента в исходной пробе рассчитывают по уравнению [598], используя заранее измеренное значение коэффициента распределения:

$$c_0 = c_k / (Q_{пр} Q_k^{-1})^{1 - D_L}.$$

Этот метод распространен в аналитической практике и не приводит, как может казаться на первый взгляд, к значительному увеличению случайных погрешностей. Дело в том, что степень извлечения микрокомпонента при $D = \text{const}$ и постоянной массе слитка зависит только от массы концентрата [600–602], а результаты анализа достоверны, если процесс концентрирования проводят в воспроизводимых условиях.

Для концентрирования примесей, содержащихся в металлическом калдми, использован метод частичного извлечения примесей [603]. Последнюю часть слитка, являющуюся концентратом примесей, отделяли механическим путем и анализировали атомно-эмиссионным методом. Предел обнаружения Bi, Cu, In, Ni, Pb и Sn при анализе концентрата, полученного из слитка массой 250 г, составил $(1 \cdot 6) \cdot 10^{-7}\%$. Естественно, чем ближе кривая распределения примеси к равновесной, тем более эффективно концентрирование, в том числе и частичное. Это подтверждено экспериментально [600, 603]. Предложен ряд приемов [604], обеспечивающих проведение направленной кристаллизации в горизонтальном вращающемся

контейнере в равновесных условиях. При этом условия концентрирования Bi, Cu, In, Ni, Pb и Sn при анализе металлического кадмия удалось значительно улучшить.

Важная роль отводится форме получаемого концентрата. При анализе металлического олова [605] примеси определяли методом АЭС в конце слитка (на торце), выращенного в вертикальном направлении и используемого в качестве электрода. При концентрировании примесей из различных солей методом направленной кристаллизации сверху вниз для повышения коэффициента концентрирования в качестве концентрата использовали узкую часть слитка переменного сечения, полученного в кварцевом контейнере специальной формы [602].

Условием эффективного концентрирования является предельное уменьшение толщины диффузного слоя на границе раздела жидкость—твердое тело, зависящей от скорости роста и интенсивности естественной или вынужденной конвекции. Если направленную кристаллизацию осуществляют без принудительного перемешивания, целесообразно проводить ее сверху вниз, используя естественные конвекционные потоки, обусловленные достаточно большим вертикальным градиентом температуры. Из способов принудительного перемешивания расплава применяют направленную кристаллизацию при почти горизонтальном положении контейнера с вращением его вдоль продольной оси, центробежную кристаллизацию и т.п.

Серия работ по концентрированию микропримесей методом направленной кристаллизации выполнена Бланком с сотр. [593]. Метод применяют при анализе галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые плавятся ниже 900–1000°С и хорошо растворимы в воде, за исключением главным образом фторидов щелочноземельных металлов. Приведем некоторые из полученных результатов.

Для расчета величины снижения предела обнаружения микрокомпонентов (П), достигнутого в результате кристаллизационного концентрирования, предложено уравнение [601]

$$П = \frac{\underline{c}_0}{\underline{c}'_0} = \frac{\underline{s}_Y}{\underline{s}'_Y} \left(\frac{q'}{q} \right)^{D_L} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-D_L} \left(\frac{Q_{\text{пр}}}{m'_0} \right)^{1-D_L},$$

где \underline{c}_0 — предел обнаружения прямого метода анализа; \underline{s}_Y — стандартное отклонение единичного результата измерения минимальной величины сигнала для прямого анализа (с числом степеней свободы f); \underline{c}'_0 и \underline{s}'_Y — те же величины для метода анализа с предварительным кристаллизационным концентрированием; V_0 — объем раствора, от которого получают полезный сигнал (величина, постоянная для данного метода анализа); V — полный объем рабочего раствора; q' и q — максимальная (после концентрирования) и фактическая концентрация компонента в рабочей смеси соответственно; $Q_{\text{пр}}$ — масса пробы; $m'_0 = V_0 q'$ — оптимальная масса концентрата.

С использованием этого уравнения рассчитаны необходимые параметры кристаллизационного концентрирования Cs, K, Li и Rb при пламенном атомно-эмиссионном определении их в иолиде натрия [601]. Прямой метод обеспечивает определение микроэлементов при содержании не ниже $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно. При оптимальных условиях работы ($\underline{s}_Y = \underline{s}'_Y$, $V = V_0$, $q = q'$) для 20-кратного снижения пре-

дела обнаружения калия или лития необходимо обеспечить отношение $Q_{\text{пр}}/Q_{\text{к}} \approx 100$. При этом предел обнаружения рубидия снижается примерно в 55, цезия — 87 раз. С учетом условий анализа концентрата ($V = 10$ мл, $q' = 0,05$ г/мл) оптимальная масса концентрата ($Q_{\text{к}} = m_0'$) составляет 0,5 г, а масса пробы ($Q_{\text{пр}}$) — 50 г. С использованием вертикальной направленной кристаллизации сверху вниз, при которой характеристические коэффициенты распределения микрокомпонентов близки к равновесным благодаря естественному конвективному перемещиванию расплава, достигнуты следующие пределы обнаружения (%): Li — $1 \cdot 10^{-5}$, K — $3 \cdot 10^{-6}$, Rb — $2 \cdot 10^{-6}$, Cs — $2 \cdot 10^{-6}$. Для концентрирования Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn и Tl при атомно-эмиссионном анализе иодида таллия [606] также использовали вертикальную направленную кристаллизацию сверху вниз, причем расплав перемешивали за счет естественной конвекции.

Возможно концентрирование и анионов. Так, вертикальная направленная кристаллизация сверху вниз была использована для концентрирования хлоридов при анализе иодида натрия [607]. Здесь наряду с кварцевыми ампулами переменного сечения применяли разборные платиновые, пригодные для многократного использования. Хлориды в концентрате определяли фототурбидиметрическим методом, включающим окисление матрицы иодатом натрия и последующее образование суспензии хлорида серебра в водно-органическом растворе.

Если кристаллизационное концентрирование примесей осуществляют из расплавов при сравнительно высоких температурах, нередко проявляются такие негативные явления, как испарение летучих микрокомпонентов и частично матрицы, их термическая диссоциация, взаимодействие расплава с материалом контейнера, сопровождающееся загрязнением образца и потерями примесей за счет сорбционных процессов. Эти явления в значительной мере устраняются при использовании низкотемпературной направленной кристаллизации кристаллогидратов, а также водно-солевых растворов эвтектического состава [608]. Из-за малых значений коэффициентов распределения удается концентрировать примеси, даже изоморфные компонентам матрицы, например рубидий в иодиде цезия. С использованием низкотемпературной кристаллизации удалось снизить на 1,5–2 порядка пределы обнаружения микропримесей при анализе иодида цезия, хлорида калия, иодата и дигидрата иодида калия, тетрагидрата нитрата кадмия [608].

Этот прием применяют и для концентрирования анионов, например хлората [609] и нитрата [610] в хлориде калия, хлорида [609], хромата [611] и сульфата [612] в иодиде цезия (с последующим фотометрическим определением). Нижнюю границу определяемых содержаний хромата в иодиде цезия в результате концентрирования удалось снизить на два порядка $2 \cdot 10^{-6}\%$ [611].

Аналогичным образом концентрировали литий и рубидий при анализе иодида цезия [613], а также медь и железо при анализе этой же соли [614].

Недостатком вертикальной направленной кристаллизации является длительность процесса (3–6 ч). Кристаллизация в поле центробежных сил позволяет уменьшить время до 1 ч [615]. Повышение эффективности концентрирования объясняют [615] очисткой поверхности растущего стержка

от дендритов, содержащих включения расплава, принудительным конвекционным перемещением жидкой фазы и оттеснением твердых частиц, присутствующих в расплаве и отличающихся от него по плотности. Метод опробован на примере концентрирования Co, Cu, Mg, Mn, Ni и Pb из расплава нитрата натрия.

На примере концентрирования хлоридов при анализе алюмо-аммонийных квасцов показано [616], что центробежная направленная кристаллизация предпочтительнее вертикальной: коэффициенты распределения значительно ниже, а увеличение эффективных коэффициентов распределения с увеличением скорости роста слитков менее резкое. Центробежное поле, направление которого совпадает с направлением перемещения фронта кристаллизации, положительно воздействует на условия равновесия при сегрегации микропримесей, кинетику вхождения микрокомпонента в твердую фазу, профиль диффузионного слоя и структурное совершенство поверхности раздела [617]. Авторы использовали центробежную направленную кристаллизацию для концентрирования микропримесей в нитрате натрия и иодиде цезия. В зависимости от объекта анализа и величины пробы значения коэффициентов концентрирования достигают 30–300 (в 2–5 раз больше по сравнению с обычной направленной кристаллизацией).

ЗОННАЯ ПЛАВКА

Зонная плавка пришла в аналитические лаборатории из технологии. Использование этого метода для концентрирования примесей рассмотрено в работах [588–593, 618–620].

При проведении зонной плавки слиток в контейнере медленно перемещают вдоль одного или нескольких нагревателей. В зоне нагрева участок слитка плавится, а затем, остывая, кристаллизуется. Помимо существования нескольких границ между твердой и жидкой фазами, зонная кристаллизация отличается от направленной тем, что одновременно плавится не весь материал, а только определенная его часть (зона). Участки твердой фазы, образующиеся в первую очередь, обогащаются компонентами с коэффициентами распределения, превышающими единицу, причем чем выше коэффициент распределения, тем быстрее это вещество кристаллизуется. Конечные участки слитка обогащаются компонентами с коэффициентами распределения меньше единицы.

Распределение компонента по длине слитка зависит от числа зон нагрева (n), причем при $n \rightarrow \infty$ достигается предельное концентрирование. Как показывают расчеты [592], затраты времени на концентрирование резко возрастают по мере увеличения значений D и c_K/c_0 . У метода есть и ограничения: трудность достижения коэффициентов концентрирования порядка 100 и выше, недостаточная эффективность по отношению к изоморфным примесям, снижение эффективности концентрирования в области малых концентраций, неприменимость к анализу проб сложного состава и веществ, мало устойчивых при температуре плавления, помехи, возникающие из-за испарения примесей либо изменения их химической формы и состояния, а также взаимодействия анализируемого вещества с материалом контейнера. Поведение примесей при их концентрировании методом зонной плавки можно оценить, исходя из диаграмм состояния матрица–примесь, которые

отражают характер взаимодействия макро- и микрокомпонента в жидкой и твердой фазах.

Зонная плавка применяется для концентрирования Ag, Cd, Cu и Ni перед атомно-эмиссионным или вольтамперометрическим анализом высокочистого свинца [621]. Разработаны методики атомно-эмиссионного определения Ag, Al, В, Са и еще 13 примесей в металлическом висмуте (предел обнаружения 10^{-4} – $10^{-7}\%$) [622, 623] и Ag и Cu в металлическом свинце (10^{-4} – $10^{-5}\%$) [624]. Коэффициенты концентрирования микропримесей составляют при этом 20–30. Зонная плавка в сочетании с искровой масс-спектрометрией и РФС используется для анализа полупроводникового кремния [625]. Для концентрирования Ag, As, Bi, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Pb, Sb и Sn при анализе теллурида кадмия применена вертикальная зонная плавка с перемешиванием [626]. При степени извлечения 90–98% примеси концентрируются в «грязном» конце слитка, равном 0,1 от первоначальной длины, после одного прохода зоны со скоростью 16 мм/ч.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ПРОБИРНАЯ ПЛАВКА

Пробирная плавка – основной метод концентрирования благородных металлов, содержащихся в рудах и породах, продуктах их переработки, а в виде пробирного анализа – и способ установления концентрации драгоценных металлов в сплавах и изделиях. Пробирную плавку часто сочетают с гравиметрическим, атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным и нейтронно-активными методами анализа. В пробирной плавке объединяются разложение пробы и концентрирование микроэлементов. Для извлечения и концентрирования благородных металлов используют свойство расплавленного свинца или иного коллектора хорошо растворять эти элементы с получением легкоплавких сплавов и быстро окисляться кислородом воздуха.

Общую схему пробирной плавки в классическом варианте можно представить следующим образом: шихтование – смешение измельченной и взвешенной пробы с необходимыми количествами восстановителя или окислителя, флюса и вещества-коллектора; тигельная или шерберная плавка в зависимости от содержания драгоценных металлов; купелирование – окислительное плавление сплава, взвешивание золото-серебряного королька; при необходимости квартование; обработка королька азотной кислотой; промывка; сушка и прокаливание сухого остатка элемента (корточки) и взвешивание его.

В зависимости от объекта анализа и определяемых элементов вещества-матрицы свинца могут служить глет, иногда сурик, ацетат свинца, шпумбит, металлический свинец. Помимо свинца, применяют сплав свинца с серебром, металлические серебро, медь, никель, олово, некоторые виды штейнов (сплавы сульфидов), медно-никелевый и другие коллекторы, растворяющие благородные металлы. В качестве флюсов, переводящих тугоплавкие соединения в форму легкоплавких шлаков, используют кварц, измельченное стекло, буру, соду и поташ, в качестве восстановителей – порожкообразный древесный уголь, шпечичную или ржаную муку.

винный камень, крахмал, железные опилки и бумагу, в роли окислителей (помимо кислорода воздуха) – селитру, глет, сурик.

Тигельная плавка – это процесс, в результате которого глет или другое соединение свинца восстанавливается до металла, а он, в свою очередь, растворяет благородные металлы, образуя с ними сплавы, собирающиеся в виде отдельной фазы на дне тигля. Температура плавки зависит от используемого коллектора. Так, плавку на свинец ведут при 900–950°С, на медный королек – при 1150–1200°С. Полученный королек и представляет собой концентрат благородных металлов. При тигельной плавке образуется также шлаковая фаза за счет взаимодействия породы с флюсами. Тигельную плавку используют для анализа руд и продуктов их переработки с содержанием благородных металлов выше 1 г на 1 т исходного вещества. Для анализа богатых руд (сотни граммов и выше благородных металлов на тонну) используют шерберную плавку.

Шерберная плавка – окислительно-восстановительный процесс, протекающий в присутствии зерненого свинца, буры и кварца. Примеси, окисляясь, переходят в шлак, в то время как благородные металлы концентрируются в металлическом свинце. Окислительная атмосфера создается поступающим в печь воздухом и глетом, образующимся из свинца. В этом случае шихту расплавляют при 900–950°С при закрытых дверцах муфеля и затем окисляют расплавленный свинец при доступе воздуха; свинец частично улетучивается в виде оксида, но большей частью шлакуется. Сплав выливают в изложницу, после охлаждения свинцовый сплав освобождают от шлака.

В ходе пробирного анализа полученный сплав купелируют: нагревают в окислительной атмосфере в небольшой пористой чашке – капели, изготовленной из костяной муки и других огнеупорных материалов. При купелировании образуются оксиды свинца и других неблагородных металлов, которые впитываются капелью, а на поверхности остается королек – сплав золота с серебром, который после взвешивания обрабатывают разбавленной азотной кислотой. Серебро переходит в раствор, корточку золота взвешивают. Серебро определяют по разности.

Сведения об особенностях пробирной плавки различных руд и минералов, продуктов их переработки, хвостов предприятий цветной металлургии, самородных металлов и сплавов можно найти в руководствах [627, 628].

Концентрирование элементов методом пробирной плавки характеризуется высокой избирательностью, обеспечивает представительность пробы и достаточно высокие значения коэффициентов концентрирования. С использованием микроаналитических весов в пробирном анализе пределы обнаружения по золоту достигают 0,1–0,2 г/т, по серебру 5–10 г/т. Однако при таком содержании благородных металлов возникают трудности в ходе разделения элементов, вследствие чего резко ухудшаются воспроизводимость и правильность результатов определения.

Комбинирование пробирной плавки с высокочувствительными инструментальными методами анализа позволяет снять эти ограничения и значительно расширить границы ее применимости. Поэтому сейчас сочетание пробирной плавки со спектрофотометрией, атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрией стало уже традиционным. К сожалению, такие комбинированные методы определения благородных металлов

сохранили недостаток классического пробирного анализа: сложность химической переработки концентрата элементов для их последующего определения. Использование инструментального нейтронно-активационного анализа благодаря совершенной полупроводниковой аппаратуре с высоким разрешением значительно упрощает операции.

Теперь продемонстрируем возможности пробирной плавки и основные тенденции развития этого специфического метода концентрирования. Предложен пробирный метод определения золота и серебра в сульфидных рудах и продуктах их переработки [629] после тонкого измельчения и тщательного перемешивания с шихтой: глетом, содой, бурой и калийной селитрой. Смесь помещают в бумажный пакет, засыпают содой и бурой и ставят в разогретый шамотовый тигель. Тигельную плавку проводят при 1100–1200°С. Полученный свинцовый сплав – веркблей (30–40 г), являющийся концентратом золота и серебра, а также шлак после выливания в чугунные изложницы и остывания легко разделяют механическим путем. Затем свинцовый сплав подвергают окислительному плавлению (купелированию) при 850–950°С в течение 30–40 мин до образования королька золото-серебряного сплава. Королек после взвешивания растворяют в азотной кислоте (1:7), переводя серебро в нитрат. Остаток, являющийся золотом, взвешивают. Содержание серебра рассчитывают по разнице масс до и после растворения в азотной кислоте. Это классический вариант.

При необходимости одновременного определения серебра, золота и платиновых металлов приходится все же прибегать к довольно длительным и иногда сложным схемам разделения. Однако и здесь имеются некоторые достижения. Отметим схему выделения рутения и осмия [630] после концентрирования на свинцовом корольке. При обработке королька смесью (10:1) 70%-ной хлорной и ледяной уксусной кислот при 160–180°С Pd, Pt и Rh растворяются полностью, в то время как осмий лишь на 26% и улетучивается, а рутений не растворяется вообще. Улетучивающийся осмий поглощают раствором NaOH. В растворе после кислотной обработки королька определяют подходящим методом Pd, Pt и Rh. Остаток сплавляют с пероксидом натрия и выщелачивают из него рутений и осмий водой. Полученный раствор объединяют со щелочным раствором, содержащим осмий, добавляют NaBrO₃ и отгоняют RuO₄ и OsO₄, которые поглощают 6 М HCl и раствором тиомочевины в 6 М HCl соответственно. После этого определяют элементы спектрофотометрическим методом.

Если в качестве коллектора благородных металлов используют свинец, получаемый при плавке свинцовый корольек обычно имеет массу 25–30 г. Определять в нем благородные металлы – задача довольно сложная. Поэтому большую часть свинца удаляют шерберованием и купелированием, получая веркблей малой массы. В работе [631] для повышения коэффициента концентрирования до $1 \cdot 10^3$ применяли неполное купелирование веркблея. Навеску пробы (10 г) без добавления серебра подвергали тигельной плавке, веркблей шерберовали. Затем проводили купелирование, получая свинцовые корольки массой от 8 до 0,01 г. С уменьшением массы свинцового королька потери в каплях и общие потери практически остаются постоянными и не превышают для Pt – 2,7, Pd – 2,3, Rh – 9,4 и Au – 5,6%. Таким образом, неполное купелирование позволяет концентрировать с небольшими потерями эти элементы в свинцовый корольек массой до

0,01 г. Определение заканчивали методом ААС без отделения свинца. Для атомно-абсорбционного определения низких содержаний золота и серебра в минеральном сырье (до 0,005 г/т Au и 0,1–0,2 г/т Ag) предложен [632] метод, включающий концентрирование их в свинцовый сплав, уменьшаемый затем путем неполного купелирования до 0,5–2 г.

Как свидетельствует практика, более 90–95% потерь благородных металлов при купелировании приходится на самый последний момент – так называемое бликование королька. Неполное купелирование устраняет этот источник потерь и обеспечивает получение коэффициентов концентрирования вплоть до $1 \cdot 10^4$. В то же время неполное купелирование может внести и дополнительные погрешности в результаты анализа, в частности за счет неоднородности свинцовых корольков [633]. Поэтому для получения количественных результатов рекомендуют либо полностью использовать весь королек, либо переводить его предварительно в раствор.

Помимо химических методов выделения благородных металлов из коллектора, применяют вакуум-отгонку свинца в условиях, исключающих возможность воздействия его паров на человека. При атомно-эмиссионном определении иридия в рудах и продуктах их обогащения [634] уменьшают свинцовый королек от 200 до 10 мг путем вакуум-отгонки свинца при 850°С. Свинцовый королек помещают в графитовый тигель; по мере отгонки свинца в верхней части расплава концентрируется фаза, обогащенная иридием. Вместе с иридием в процессе отгонки концентрируются и другие благородные металлы – Au, Rh и Ru.

При анализе бедных руд и материалов получили распространение методы концентрирования платиновых металлов в медно-никелево-железных, медных и оловянных коллекторах [635–637], которые позволяют количественно выделять все платиновые элементы и золота, причем наиболее целесообразно применять медные или медно-никелевые коллекторы [638]. Нашли распространение свинцово-серебряный [636] и оловянный [637] коллекторы.

Предложена методика атомно-эмиссионного или атомно-абсорбционного определения платиновых металлов в продуктах электролиза меди и никеля, основанная на выделении благородных элементов на медном коллекторе [639]. Разработан высокочувствительный метод нейтронно-активационного определения платиновых металлов и золота в горных породах и рудах, включающий предварительное (до облучения) концентрирование определяемых элементов методом пробирной плавки при 1000°С с использованием высокочистого металлического никеля в качестве коллектора [640].

В качестве коллектора благородных металлов используют сульфид никеля [641], обладающий высокой степенью извлечения всех платиновых металлов ($\geq 98\%$), низкой температурой плавления (около 800°С), возможностью проведения концентрирования из больших навесок (до 100 г), причем анализируемый материал может содержать значительные количества никеля и меди; не требуется предварительная химическая обработка проб, содержащих большое количество сульфидов металлов. Отмечена простота отделения королька от шлака и легкость измельчения. Этот коллектор использован при определении благородных металлов в сульфидных медно-никелевых рудах и продуктах их переработки (рис. 2.22). Максимальное

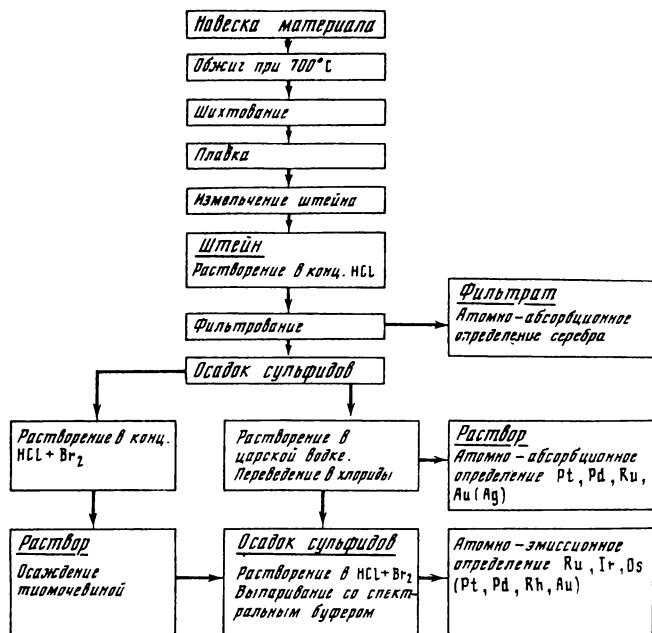


Рис. 2.22. Схема пробирно-атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа сульфидных медно-никелевых руд

значение коэффициента концентрирования $1 \cdot 10^3$. Поведение благородных металлов при пробирной плавке на никелевый штейн исследовано подробно [642]. Потери золота и серебра со шлаком происходят в том случае, если шихта содержит серу в избытке против количества, необходимого для образования сульфида никеля.

С учетом возрастающего интереса к медным и медно-никелевым коллекторам предложена [643] схема их атомно-эмиссионного анализа после растворения в смеси $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ и сорбции Au, Ir, Pd, Pt, Rh и Ru из раствора волокном "Мтилон-Т". В работе [644] пробирное концентрирование иридия при анализе медного шлама и огарка шлама осуществляли с помощью серебряного коллектора. Для отделения Ir, Rh и Ru серебряный сплав растворяли в конц. HNO_3 . Остаток, содержащий платиновые металлы, анализировали рентгенофлуоресцентным методом. Разработан атомно-абсорбционный метод определения Au, Pd, Pt и Rh в серебряных корольках [645].

Как отмечалось выше, предложен метод пробирного концентрирования благородных металлов в оловянный сплав [637], который, к сожалению,

Таблица 2.13

Концентрирование и определение микроэлементов с использованием пробирной плавки

| Микроэлементы | Объект анализа | Метод определения | Литература |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|
| Au | Руды | Пробирный анализ | [649] |
| | Материалы свинцового производства | Спектрофотометрия | [650] |
| | Минеральное сырье | НАА | [651] |
| | Геологические объекты | НАА | [652] |
| Os | Природные объекты | АЭС | [653] |
| | Природные объекты | Спектрофотометрия и НАА | [654, 655] |
| Pt | Руды | Импульсная вольт-амперометрия | [656] |
| Ir | Природные объекты | НАА | [657–659] |
| | Шламы и платиновые концентраты | РФС | [660] |
| | Шлаки, медные руды и концентраты | АЭС | [661] |
| | Платинированные материалы | ААС и фотометрия | [662] |
| Ag | Продукты, содержащие Al, Fe и Mn | АЭС и ААС | [663] |
| Pt | Руды | ААС | [664] |
| Ag и Au | Руды | ААС и гравиметрия | [665] |
| Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru | Природные объекты | АЭС | [666] |
| Au, Ir, Pd, Pt, Rh | Геологические и другие объекты | АЭС | [667] |
| Au, Pd, Pt, Rh | Горные породы | АЭС | [668] |
| Ag, Au, Pd, Pt | Минералы | АЭС | [669] |
| Ag и Au | Руды | ААС | [670] |
| Au, Pd, Pt | Руды и концентраты | ААС | [671] |
| Au и платиновые металлы | Руды | НАА | [672] |
| | Руды и продукты их переработки | НАА | [673] |
| Au, Ir, Pt | Природные объекты | НАА | [674] |
| Pd и Pt | Горные породы | ААС | [675] |

несколько усложняет анализ и приводит к увеличению потерь благородных элементов. Авторы работы [646], регулируя состав шихты, температуру и время плавки, сумели количественно выделить Au, Ir, Pd, Pt и Rh в оловянный сплав и использовать методику при анализе сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки.

Пробирная плавка позволяет наряду с благородными металлами концентрировать и халькогены с последующим определением их нейтронно-активационным методом анализа [647, 648]. Предварительное концентрирование селена и теллура перед облучением значительно упрощает процедуру разложения пробы, концентрирования и разделения и сводит определение селена и теллура после облучения к измерению радиоактивности свин-

цовых веркблеев, полученных из проб и образцов сравнения. Предел обнаружения селена составил $1 \cdot 10^{-6}\%$, теллура — $3 \cdot 10^{-6}\%$.

Пробирное концентрирование пригодно также для определения урана (по продуктам деления), висмута, олова и индия [648]. Другие примеры использования пробирной плавки указаны в табл. 2.13.

ДРУГИЕ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В эту группу объединены методы, которые применяются в пирометаллургическом производстве и соответствующим образом приспособлены к нуждам аналитических лабораторий. Среди них — *пирометаллургическое шлакование* — специфический метод концентрирования примесей в металлах. Метод основан на частичном окислении матрицы кислородом. При этом микрокомпоненты, обладающие большими по абсолютной величине изобарно-изотермическими потенциалами реакций образования оксидов, переходят в такие оксиды и, образуя шлак, концентрируются на поверхности затвердевающего слитка. Так, навеску металлического серебра двукратно расплавляли на воздухе [676]. Примеси Bi, Cu, Fe, Pb и Tl, содержащиеся в нем, в результате окисления переходили в поверхностный слой королька металла. Этот слой после отделения анализировали атомно-эмиссионным методом. Для ускорения шлакообразования в работе [677] прибегли к барботированию влажного воздуха, насыщенного парами HCl, через расплав анализируемого металла. Образующиеся при этом небольшие количества оксидов, хлоридов и оксихлоридов матричного элемента выделялись в отдельную фазу и служили коллектором микрокомпонентов, переходящих в такие же химические формы. Метод использован для концентрирования 19 элементов при анализе высокочистых Bi и Sn.

Для концентрирования используют и взаимодействие расплавов металлов и солей, которое применяют в цветной металлургии при рафинировании металлов [678]. Для расплавленных бромидов электрохимический ряд при 700°C имеет следующий вид (по убыванию отрицательного потенциала) [679]: $\text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Mn} < \text{Tl} < \text{Zn} < \text{Ga} < \text{In} < \text{Cd} < \text{Fe} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{Sn} < \text{Ag} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{Te} < \text{Au}$. При взаимодействии расплавов металлического индия и его бромида металлы, находящиеся в этом ряду правее индия, будут в нем концентрироваться. Это использовано при химико-атомно-эмиссионном анализе индия высокой чистоты.

Исследовано концентрирование микропримесей по такому же механизму при взаимодействии галлия с хлоридом кадмия [678]. Примеси Ag, As, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, In, Ni, Pb, Sb и Sn концентрируются в корольке галлия. Для снижения предела обнаружения отдельных микропримесей до $10^{-6} - 10^{-8}\%$ использован метод, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися расплавами [678].

ФЛОТАЦИЯ

Флотацию можно определить как процесс, в результате которого диспергированные твердые или жидкие частицы, осадки, коллоидные частицы и растворенные в воде вещества выносятся на поверхность водной фазы по-

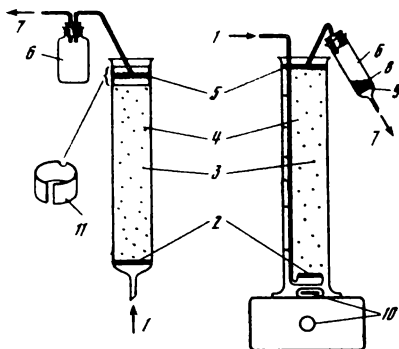


Рис. 2.23. Типичные флотационные ячейки

1 — ввод азота или воздуха; 2 — пористый стеклянный фильтр; 3 — пузырьки воздуха; 4 — раствор пробы; 5 — слой пены — концентрат микроэлементов; 6 — склянка или трубка для отбора концентрата; 7 — отсос; 8 — пена; 9 — силиконовая ткань; 10 — магнитная мешалка; 11 — полиэтиленовый вкладыш

током газовых пузырьков. Флотируемые вещества должны быть гидрофобными, это создает условия для их контакта с пузырьками газа. Для выделения гидрофильных веществ используют специальные агенты, чтобы превратить нужные вещества в гидрофобные.

Флотация широко распространена как высокоэффективный способ обогащения полезных ископаемых после их предварительного измельчения. Для этого водную суспензию измельченного сырья обрабатывают реагентами-собирателями (анионо- и катионоактивными, а также неионогенными поверхностно-активными веществами), которые адсорбируются на поверхности частиц извлекаемого компонента и понижают их смачиваемость. Через суспензию пропускают воздух и флотируют извлекаемые микрокомпоненты. В присутствии реагентов-вспенивателей (соединений, способных адсорбироваться на границе раздела вода-воздух и умеренно стабилизирующих пену) над поверхностью суспензии образуется довольно устойчивый слой пены, обогащенной извлекаемыми микрокомпонентами. В суспензию могут быть также введены реагенты-подавители, или депрессоры, предупреждающие прилипание пузырьков воздуха к балластным веществам и вынос их в концентрат, активаторы для увеличения адсорбции собирателей и усиления их гидрофобизирующего действия, регуляторы кислотности среды. Суть элементарного акта флотации заключается в следующем. При сближении пузырька газа и гидрофобной твердой поверхностью разделяющая их прослойка воды становится при определенных условиях неустойчивой и самопроизвольно разрушается; пузырек прилипает к поверхности частицы и выносит ее в пену над поверхностью суспензии.

Для концентрирования микроэлементов флотацию впервые использовал, видимо, Мизуике [680].

Различают флотационное концентрирование двух типов [681].

1) **Флотация после соосаждения.** Неорганические или органические осадки, находящиеся в водном растворе, флотируют с помощью поверхностно-активных веществ противоположного заряда или без них. Обычно микроэлементы соосаждают с небольшими количествами осадка-носителя, который и флотируют.

2) **Ионная флотация.** В этом случае ионы элементов (обычно комплексные ионы), находящиеся в водном растворе, флотируют с помощью поверхностно-активных веществ противоположного заряда по отношению к иону определяемого элемента.

Флотацию осуществляют в специальных ячейках, которые обеспечивают введение и диспергирование воздуха во взвеси, перемешивание пульпы с воздухом и поддержание флотируемых частиц во взвешенном состоянии, разделение пульпы и пены, удаление и транспортировку продуктов обогащения. Типичные ячейки показаны на рис. 2.23. По вопросам аналитического использования флотации как метода концентрирования опубликованы обзоры [21, 681–684], в которых, в частности, отмечены факторы, определяющие степень извлечения микрокомпонентов: поверхностная активность извлекаемого соединения, склонность его к ассоциации с реагентом-собирателем, pH раствора, концентрация агентов-активаторов и подавителей, температура. Степень абсолютного концентрирования микроэлементов этим способом очень велика.

ФЛОТАЦИЯ ПОСЛЕ СООСАЖДЕНИЯ

Большое распространение получило флотационное концентрирование микроэлементов после соосаждения на подходящих коллекторах, в качестве которых часто используют гидроксиды. Описан, например, метод [685] определения мышьяка в природных водах, включающий соосаждение этого элемента на гидроксиде железа (III) при pH 8–9 и флотацию полученного осадка в присутствии олеата натрия. Для этого через раствор в течение 30 с пропускают воздух. Концентрат после растворения в HCl переносят в генератор гидратов, в который предварительно помещают NaBH_4 . Образующийся арсин транспортируют аргоном в пламенный источник атомизации (аргон–водород). Ряд других примеров приведен в табл. 2.14.

В качестве коллекторов используют и органические вещества. Серебро можно выделить из водных растворов соосаждением при добавлении ацетонового раствора 2-меркаптобензотиазола [696]. Однако фильтрование аморфного осадка и даже его центрифугирование не приводят к положительным результатам. Флотация позволяет выделить более 95% серебра из 3 л морской воды (0,1 М по HNO_3). Собирающийся на поверхности жидкости осадок отделяют пропусканием пробы через пористый стеклянный фильтр и анализируют атомно-абсорбционным методом.

ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ

Термин этот не вполне удачен. Флотируются, конечно, не ионы, а их соединения с поверхностно-активными веществами противоположного заряда. ПАВ должно быть в избытке по отношению к концентрируемому иону, но слишком большой избыток нежелателен.

Таблица 2.14

Концентрирование микроэлементов флотацией осадков

| Микроэлементы | Объект анализа | Коллектор | ПАВ | Метод определения | Литература |
|----------------|------------------------------|------------------------------------|--|------------------------|----------------|
| U | Морская вода | Гидроксид железа (III) | Додецилсульфонат натрия | Спектрофотометрия | [686] |
| Cu, Zn Hg | То же " | То же Сульфид кадмия | Додециламин Хлорид октадецилтриметиламмония | ААС ААС | [687] [688] |
| Se | | Гидроксид железа (III) | Додецилсульфонат натрия | Спектрофотометрия | [689] |
| Sc | — | То же | Олеат натрия | Спектрофотометрия, ААС | [690] |
| Cd, Pb | Атмосферные осадки | Гидроксиды железа (III) и алюминия | Натриевые соли жирных кислот | ААС | [691] |
| Cd, Co, Cu | Морская вода | Гидроксид железа (III) | Октадециламин, лаурилсульфат натрия | ААС | [692] |
| Co, Cu, Ni | Воды | Гидроксид циркония | Олеат или додецилсульфонат натрия | ААС | [693] |
| As | Природные воды | Гидроксид железа (III) | Додецилсульфонат натрия | ААС | [694] |
| As, Ge, Sb, Se | Подкисленные водные растворы | То же | Лаурилсульфонат натрия | ААС | [695] |

Предложен метод выделения и определения тория в продуктах ядерного распада [697], основанный на образовании ионного ассоциата зефирмина и анионного комплекса микроэлемента с арсенатом III, образующегося в 0,3 М растворе HCl. Через раствор пропускают азот и анализируют пену после соответствующей подготовки (по γ -активности). На этом же принципе основана методика нейтронно-активационного и спектрофотометрического определения следов урана в морской воде [698] и спектрофотометрического определения циркония в никелевых сплавах [699]. Другие примеры даны в табл. 2.15.

Есть вариант ионной флотации, не требующий продувания воздухом или другими газами. Здесь используют несмешивающийся с водой органический растворитель [707]. Иногда такой вариант называют ионной ослабшей. Концентрируемые элементы собираются на границе раздела фаз. В этом случае не используют и поверхностно-активные вещества. Пример — флотация малорастворимых ионных ассоциатов, образуемых многозарядными анионными комплексами металлов и гидрофобными основными красителями. Чаще всего этот способ концентрирования сочетают со спектрофотометрическим определением. В качестве примера приведем флотационно-спектрофотометрическое определение осмия (IV) [708]. Флотируют ассоциат $OsCl_6^{2-}$ с катионом родамина 6Ж. Органическим растворителем служит толуол или гексан. Ионный ассоциат собирают

Таблица 2.15

Концентрирование микроэлементов методом ионной флотации

| Микроэлементы | Объект анализа | Комплексообразующий агент | ПАВ | Метод определения | Литература |
|--------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|
| Mo | Морская вода | — | Хлорид цетилпиридина | Фотометрия | [700] |
| 20 элементов | — | Роданид | Катионные ПАВ | — | [701] |
| Cd, Cu, Mn, Zn | — | 1,10-Фенантролин | Бромпирогалловый красный | ААС | [702] |
| Cr | — | Дифенилкарбазид | Лаурилсульфонат натрия | Спектрофотометрия | [703] |
| Cu | Воды | Бутилксантогенат калия | Бромид цетилтриметиламмония | ААС | [704] |
| U | Морская вода | Арсеназо III | Хлорид тетрадецилдиметилбензиламмония | Спектрофотометрия | [705] |
| Au, Ir, Pd, Pt, Rh | Разбавленные растворы | Хлорид | Катионные ПАВ | НАА и спектрофотометрия | [706] |

на границе раздела фаз, состав флотируемого толуолом соединения $[(R^+)_2OsCl_5]^- \cdot 2(R^+Cl^-)$, где R^+ — родамин БЖ. Осадок растворяют в ацетоне и фотометрируют.

Обзор методов такого типа сделан Марченко [707].

ФИЛЬТРАЦИЯ И БЛИЗКИЕ ЕЙ МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ

Фильтрация, как хорошо известно, процесс движения жидкости или газа через пористую среду, сопровождающийся отделением взвешенных частиц. Метод применяют главным образом для концентрирования твердых частиц, содержащихся в атмосферном воздухе и воздушной среде производственных помещений. С помощью фильтрации можно также выделить частицы из аэрозолей, растворов и даже из коллоидных растворов (ультрафильтрация, осуществляемая через полупроницаемые мембраны с величиной пор 10^{-2} – 10^{-1} мкм). В аналитических лабораториях для фильтрации используют, как правило, устройства периодического действия, которые работают при нормальном, повышенных давлениях либо под вакуумом.

Методам и технике отбора проб воздуха для определения металлов посвящены обзоры [709, 710]. В них рассматривается лабораторное оборудование, используемое для этих целей (роторные компрессоры, насосы, ротаметры, газовые счетчики, фильтры для улавливания взвесей). Обсуждаются также возможности методов анализа собранных частиц, в частности ней-

тронно-активационного, атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного, рентгенофлуоресцентного, инверсионной вольтамперометрии, электронного и ионного микрозонда.

В качестве материала фильтрующих элементов применяют бумагу [711, 712], графит [713], пористое стекло, кварц [714], стекловолокно [715], синтетические материалы [716, 717]. Методики определения микроэлементов в воздухе принципиально мало чем отличаются друг от друга. Они включают отбор пробы, совмещенный со стадией концентрирования, путем пропускания определенного объема воздуха через фильтрующий элемент, извлечение фильтра, нередко отбор частиц с него и собственно определение.

В качестве примера укажем метод [713] атомно-эмиссионного определения ряда элементов в атмосферной пыли, для чего поток воздуха в течение 24 ч со скоростью 6–8 л/мин пропускали через графитовые фильтры диаметром 47 мм. Можно отметить методике атомно-эмиссионного определения As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn и Zr в атмосферной пыли с пределами обнаружения 10^{-6} – 10^{-7} % [716]: пробу также пропускали через фильтрующий элемент, озоляли фильтр и анализировали. Для определения элементного состава частиц, содержащихся в атмосферном воздухе, пропускали воздух через серебряный фильтр с порами 0,8 мкм [718]. Затем из полученных фильтров прессовали электроды и проводили анализ методом искровой масс-спектрометрии.

Иногда на фильтрующем элементе проходит химическая реакция. Так, при определении ртути в воздухе помещений [719] ее концентрировали за счет образования иодида на фильтрах из стекловолокнистой бумаги, пропитанной иодом. Для этого бумагу погружали на 24 ч в метанольный раствор иода.

Разработан автоматический атомно-абсорбционный метод определения мышьяка в атмосферных частицах [720]. Пробу воздуха пропускают через фильтрующий элемент из стекловолокна; из фильтра вырезают диск и обрабатывают его смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 . Мышьяк восстанавливают до арсина, который транспортируют в электротермический атомизатор.

Для разделения высоко- и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе получила распространение ультрафильтрация [469, 470, 721, 722]. В данном случае применяют селективные мембраны, пропускающие преимущественно молекулы низкомолекулярных соединений. Движущей силой процесса является разность давлений по обе стороны мембраны. Ультрафильтрацию используют в технологических и препаративных целях, а также как метод разделения и концентрирования в органическом и биохимическом анализе, при проведении медико-биологических аналитических исследований.

Для концентрирования микроэлементов использовали инертную полимерную мембрану [723]. Метод основан на избирательном связывании элементов в комплексы с водорастворимыми полимерами, содержащими комплексобразующие группы. Те ионы металлов, которые не образуют комплексов с водорастворимыми полимерами, проходят через мембрану, а те, что связаны в комплексные соединения, концентрируются в растворе над мембраной. Фильтрация осуществляется под давлением. Разнообразие водорастворимых комплексобразующих полимеров делает этот

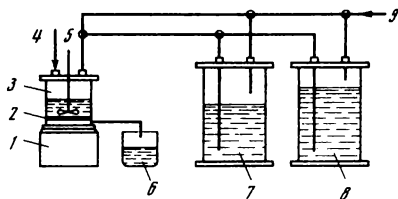


Рис. 2.24. Устройство для ультрафильтрации

1 – магнитная мешалка; 2 – мембрана; 3 – ячейка; 4 – ввод пробы (1 способ); 5 – мешалка; 6 – фильтр; 7 – резервуар с промывным раствором; 8 – резервуар с раствором пробы (2 способ ввода); 9 – источник давления

прием перспективным. На рис. 2.24 показано устройство для ультрафильтрации, использованное в работе [723].

Развивается еще один перспективный мембранный метод – обратный осмос, который заключается в фильтровании растворов через полупроницаемые мембраны, пропускающие молекулы растворителя, но (полностью или частично) задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ [469, 470, 721, 722]. В основе этого метода лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через мембрану в раствор. Давление, при котором в системе устанавливается равновесие, называется осмотическим. Если же давление со стороны раствора превышает осмотическое, растворитель начинает перемещаться в обратном направлении. Пока в аналитической химии этот метод практически не применяется. В качестве примера приведем метод выделения радия [724] из разбавленных нитратных, хлоридных и сульфатных растворов, которые при высоком давлении (2–2,75 МПа) пропускают через пористые мембраны из ацетата целлюлозы. Радий выделяется на 82–99%.

Диализ как метод разделения и концентрирования растворенных веществ, значительно различающихся молекулярными массами, основан на различных скоростях диффузии этих веществ через полупроницаемую мембрану, разделяющую концентрированный и разбавленный растворы. Из-за неравенства ионных сил растворов (наличие градиента концентрации) по обеим сторонам от мембраны микрокомпоненты из раствора с более низкой ионной силой (анализируемый образец) будут диффундировать в раствор с большей ионной силой (приемник). Движущей силой процесса диализа является разность химических потенциалов по обе стороны мембраны. Первоначально в диализе применяли исключительно целлюлозные мембраны, в том числе нитро- и ацетатцеллюлозные, но затем показали эффективные свойства катионо- и анионообменные мембраны, а также амфотерные мембраны. Отметим, что диализ, где один электролит отделяется от других электролитов, называют доннановским диализом. В обычном же диализе один незлектролит отделяется от других незлектролитов или электролитов, содержащихся в смеси.

Доннановским системам присущи два свойства, которые делают этот метод пригодным для концентрирования микроэлементов [725]. 1) Ион

Таблица 2.16

Концентрирование микроэлементов с помощью диализа

| Микроэлементы | Объект анализа | Особенности концентрирования | Метод определения | Литература |
|----------------------|----------------|--|----------------------|------------|
| Co, Ni | Природные воды | Катионообменная мембрана Р-1010 | ААС | [730] |
| Sa, Co, Cu | — | То же | ААС | [731] |
| Cd, Co, Cu, Ni | Воды | Коэффициент концентрирования 80–100 | Ионная хроматографии | [732] |
| Co, Cu, Ni, Zn и др. | — | Мембрана из ацетата целлюлозы; поточный метод, используют ЭДТА | — | [733] |
| Cd, Cu, Pb, Zr | — | Катионообменная мембрана Нафион 811 | Ионометрия | [734] |
| Cd, Eu, Ni, La, Lu | — | — | ААС | [725] |

может самопроизвольно диффундировать через мембрану против его концентрационного градиента. Другими словами, ион переходит из раствора, где его концентрация невелика, в раствор, в котором он присутствует в более высокой концентрации. 2) Концентрация иона в электролите-приемнике пропорциональна исходной его концентрации в анализируемом образце и времени диализа. Рационально подобрав условия, можно получить высокие коэффициенты концентрирования. Метод применен для концентрирования микроэлементов перед их атомно-абсорбционным [726,

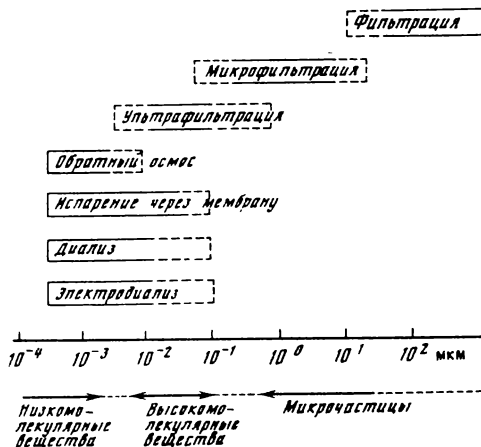


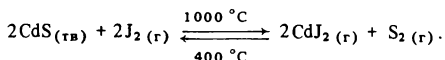
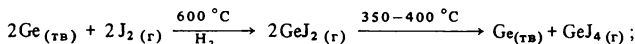
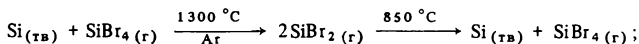
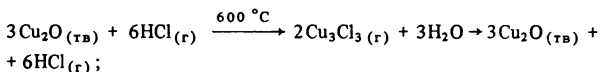
Рис. 2.25. Области применения мембранных методов разделения и концентрирования микроэлементов

727] и вольтамперометрическим [728, 729] определением. Другие примеры указаны в табл. 2.16.

Рис. 2.25 иллюстрирует сферу применения мембранных методов разделения и концентрирования, которые представляют интерес с точки зрения аналитического применения. За основу взят рисунок, приведенный в монографиях [470, 722].

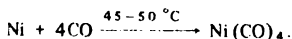
ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ

Этот метод применяют для получения высокочистых соединений, а также эпитаксиальных слоев и монокристаллов [735, 736]. Достоинством, помимо легкости управления процессом и возможности его автоматизации, является безотходность — осуществление технологических процессов в замкнутом цикле, постоянное возвращение газа-реагента или газа-носителя в цикл. Химические транспортные реакции удобны для получения сравнительно простых веществ, которые образуют промежуточные газообразные продукты, способные при изменении условий процесса (температуры, давления) вновь переходить в твердое состояние. Приведем примеры таких реакций:

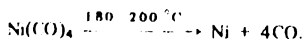


Транспортные реакции внешне похожи на сублимацию, но переносчиком вещества служат не его собственные пары, а пары летучего промежуточного соединения. Из одной зоны в другую вещество переносится тремя способами: потоком газа-реагента с продуктами реакции, молекулярной диффузией газа-реагента и продуктов реакции, конвективной диффузией газа-реагента и продуктов реакции.

На рис. 2.26 представлена схема устройства для проведения транспортной реакции с участием тетракарбонила никеля [735]. В холодную зону реактора помещают исходный никель. Сначала заменяют атмосферный воздух на монооксид углерода. При этом образуется тетракарбонил никеля:



Диффундируя в горячую зону реактора, этот промежуточный продукт разлагается



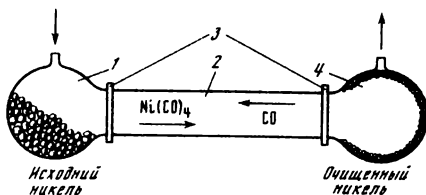


Рис.2.26. Реактор для проведения транспортной реакции с участием тетракарбонила никеля

1 – холодная зона; 2 – труба; 3 – фланцевое соединение; 4 – горячая зона

Выделяющийся никель оседает на стенках горячей зоны, а оксид углерода диффундирует к холодной и транспортирует следующие порции никеля.

Такой процесс может быть использован для очистки металла и, видимо, для концентрирования содержащихся в нем примесей. Мы не нашли примеров использования транспортных реакций для концентрирования микрокомпонентов. Однако укажем работы, посвященные очистке веществ от неорганических микропримесей. Содержание алюминия в кремнии при его очистке посредством переноса тетрахлорида кремния уменьшается почти на два порядка, содержание железа больше чем на порядок, свинца почти на порядок [736]. Сурьма удаляется практически полностью из кремния при транспорте тетраиодида кремния [737]. Исследование транспортной реакции германия с иодом (промежуточное соединение GeI_2) показало [738], что макроэлемент практически полностью очищается от индия и галлия, содержание которых не превышает $10^{-6} - 10^{-7}\%$.

ТЕРМОДИФфуЗИЯ

В основе термодиффузии как метода разделения лежит возникновение градиента концентрации в газовой или жидкой смеси при помещении ее в неоднородное температурное поле [735]. Для проведения термодиффузии может быть использована простейшая стеклянная трубка, запаянная с обоих концов; причем один из них охлаждается, другой нагревается. Метод весьма эффективен для разделения газовых смесей, в частности для решения такой сложной задачи, как разделение изотопов урана после перевода матрицы в газообразный гексафторид. В аналитической практике этот метод пока не применяется.

КОМБИНАЦИЯ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Можно говорить о двух вариантах сочетания разных методов концентрирования. В одном из них на основе известных способов создается, по существу, новый; так, экстракция и сорбция скомбинированы в методе "эксорбции" [739]. В этом новом приеме используют суспензию сорбента в органическом растворителе, не смешивающемся с водой. Еще пример – способы концентрирования растворов перед пламенным атомно-абсорб-

сионным определением [740, 741]. Аэрозоль из обычного пневматического распылителя высушивают в нагревательной камере и собирают на проволочном электроде, находящемся под высоким напряжением [740]. Происходит электростатический сбор пыли. Затем электрод нагревают для испарения сконцентрированного вещества в камеру, из которой оно переносится в пламя газом-окислителем. При этом концентрат не загрязняется и достигаются высокие значения коэффициентов концентрирования.

Проволочный электрод имеет и недостатки — он подвергается сильному нагреву в токе активного газа, что отрицательно сказывается на сроках его эксплуатации; температура плавления электрода ограничена, как и его устойчивость к газу-окислителю, поэтому с него можно испарять только те элементы, соли которых улетучиваются при относительно низких температурах (Cd, Pb, Zn). Использование так называемого жидкого (водного) электрода позволяет преодолеть эти недостатки [741].

Во втором варианте разные методы концентрирования применяют последовательно. Нередко один из методов является неотъемлемой частью разложения пробы. Однако любая дополнительная стадия усложняет анализ, влечет за собой увеличение расхода реактивов и времени, поэтому такого рода комбинации методов концентрирования чаще всего — вынужденная мера.

При анализе геологических образцов, почв, растений, тканей и выделений живого организма, синтетических органических веществ и материалов довольно часто прибегают к двойному концентрированию микрокомпонентов: на первой стадии образец разлагают сухим или мокрым способом с одновременным частичным удалением матрицы, после чего проводят концентрирование другим подходящим методом. Так, при атомно-абсорбционном определении Cd, Cu, Ni и Zn в силикатных породах [742] образец разлагают фтористоводородной кислотой и царской водкой в закрытом фторопластовом сосуде. После того как из пробы удален кремний в виде тетрафторида, сорбируют микропримеси на хелатообразующем сорбенте Келекс-100. Промывают колонку водой, элюируют определяемые элементы 2 М HNO₃ и анализируют элюат. Описано пламенное атомно-абсорбционное определение малых количеств селена (до $6 \cdot 10^{-6}\%$) в горных породах [743] с предварительной обработкой пробы смесью HF и HNO₃ для удаления кремния. После соответствующей пробоподготовки селен экстрагируют 1%-ным раствором фенола в бензоле из бромидных растворов. Экстракт упаривают досуха, растворяют в воде и вновь упаривают на танталовой лодочке, которую вводят в пламя.

Анализ органических, биологических и углеродсодержащих материалов предполагает их минерализацию независимо от способа последующего концентрирования микроэлементов. Так, для определения нанogramмовых количеств ртути в угле, листьях фруктовых деревьев и печени животных [744] пробу минерализовали смесью HNO₃, H₂SO₄ и HClO₄ в колбе с кольцами Рашига и с обратным холодильником. Ртуть при этом не теряется. После удаления органической основы определения перенесли в реакционный сосуд, вводили восстановительную смесь (NaCl + SnCl₂ · 2H₂O + H₂SO₄), немедленно присоединяли сосуд фторопластовой трубкой к абсорбционной кювете, пропускали аргон, транспортировали ртуть в ис-

точник атомизации и регистрировали аналитический сигнал. Метод позволяет определять до $1 \cdot 10^{-5}$ % ртути.

При анализе растений на содержание Ве, Hf, Nb, Ta и Zr [745] образцы озоляли при 500 °С, сухой остаток растворяли; затем при pH 4 (Hf, Nb, Ta и Zr) и 8,5–8,7 (Ве) сорбировали микроэлементы пирогаллолформальдегидной смолой в статических условиях. Концентрат смешивали с графитовым коллектором и анализировали атомно-эмиссионным методом. При анализе графита высокой чистоты [746] его сжигали, остаток растворяли и концентрировали шесть определяемых элементов сорбцией на комплексообразующих сорбентах; определение заканчивали методом АЭС–ИСП.

Распространены и другие комбинации различных методов. Инверсионное вольтамперометрическое определение кадмия в аэрозолях [747] основано на его концентрировании путем сочетания фильтрации и сублимации. Предварительно выделяют содержащиеся в воздухе мельчайшие пылевидные частицы на фильтре из стеклянного волокна, помещенного в кварцевую трубку, которую и вводят в прибор для сублимации. Затем минерализуют пробу в токе кислорода при 400–450 °С в течение 20–25 мин до прекращения выделения дыма, после чего возгоняют кадмий в токе водорода при 650–700 °С. Образующееся металлическое зеркало растворяют и осаждают кадмий на ртутном электроде или на электроде из амальгамированного стеклоглуглерода. Затем электролитически растворяют кадмий. В инверсионной вольтамперометрии применяют иногда двойное концентрирование: комбинируют экстракцию с электрохимическим концентрированием из экстракта, смешанного с подходящим фоновым электролитом. Этот метод, получивший название экстракционной инверсионной вольтамперометрии, будет рассмотрен в следующей главе.

Описано много приемов последовательного использования экстракции и сорбции или испарения и т.д. (см., в частности, [9]). Можно привести ряд примеров. Якверт и др. [748] концентрировали примеси, содержащиеся в таллии, осаждением основы в виде иодида. Соосаждение Bi, Cd, Cu и Pb устраняли введением ЭДТА. После отделения осадка центрифугированием остающиеся в растворе примеси Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb и Th экстрагировали хлороформом в виде диэтилдитиокарбаминатов при pH 4. Экстракт упаривали и анализировали атомно-абсорбционным и фотометрическим методами.

При атомно-эмиссионном анализе арсенида индия высокой чистоты пробу предварительно растворяли в HBr, затем в присутствии брома отгоняли трибромид мышьяка, после чего экстрагировали индий 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром из 8 M HBr [749]. Водную фазу выпаривали на угольный коллектор и анализировали с использованием дуги постоянного тока. При атомно-эмиссионном определении 10^{-5} – 10^{-6} % Al, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn в фосфиде индия один из матричных элементов – индий – экстрагировали из бромидных растворов диэтиловым эфиром, а второй – фосфор – отгоняли в виде фосфина. После удаления матрицы раствор выпаривали на графитовый коллектор [750].

Анализ различных вод (пресных, морских, сточных) часто включает двойное концентрирование микроэлементов: пробу предварительно упаривают до небольшого объема и затем другим подходящим методом

проводят окончательное концентрирование. Например, при атомно-абсорбционном определении бора в морской воде [751] пробу упаривали до $V_{\text{кон}} = 0,25 V_{\text{исх}}$, после чего экстрагировали микроэлемент 20%-ным раствором 2-этил-1,3-гександиола в метилизобутилкетоне.

Интересен и такой прием. При анализе маломинерализованных вод применяют электроосмотическое концентрирование Ba, Co, Cs, Na и Sr [752]. Для быстрого извлечения катионов из катодного пространства их сорбируют на катионите КУ-2-8, помещенном вместе с платиновым катодом в сетчатый нейлоновый мешок.

Остановимся теперь на последовательном применении в одном аналитическом цикле нескольких методов концентрирования.

Разработан комбинированный метод концентрирования благородных металлов для последующего их определения в природных и промышленных объектах инструментальными методами: атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным [753]. Высокодисперсный сульфид меди является избирательным коллектором для соосаждения металлов платиновой группы из сильноокислых растворов [754]; с другой стороны, высокой избирательностью по отношению к этим элементам обладают хелатообразующие сорбенты [755]. Авторы [753] использовали в одном аналитическом цикле достоинства этих методов. Учитывая, что при концентрировании благородных металлов на сульфиде меди иридий и родий не полностью извлекаются из сложных солевых растворов, полученных после растворения пробы, они применили смешанный коллектор — сульфид меди и 2-меркаптобензотиазол. От меди, являющейся одним из макрокомпонентов многих природных объектов, благородные элементы отделяли сорбцией в статических условиях хелатообразующим сорбентом ПВБ-МП-12Т. Сорбент после отделения служил объектом анализа перечисленными выше методами. Степень извлечения в концентрат составила 90—100%.

Японскими аналитиками [756] предложен метод выделения Fe, Hg и Zn из циркония, основанный на осаждении тетраакс(ди-*n*-пропионилметанато)-циркония. При этом хелаты микрокомпонентов сосаждаются с матричным элементом. Затем методом зонной плавки проводят дополнительное концентрирование микрокомпонентов.

В работе [604] при определении Bi, Cu, In, Ni, Pb и Sn в металлическом кадмии управляемую кристаллизацию совместили с испарением матрицы. При этом пределы обнаружения микропримесей снизились на 2,5—3 порядка по сравнению с прямым атомно-эмиссионным анализом. Управляемую кристаллизацию проводили таким образом, чтобы слиток полностью не затвердевал. Небольшое количество обогащенного примесями расплава (~ 2 г) сливали в свободную часть контейнера. Затем при температуре 450 °С в течение трех часов отгоняли кадмий, достигая 10-кратного уменьшения массы расплава. При такой комбинации методов концентрирования исключено применение каких-либо реактивов. Не удивительно, что пределы обнаружения микропримесей достигали $1,5 \cdot 10^{-8}\%$. Интересен также метод экстракционно-кристаллизационного концентрирования следов элементов, развиваемый Бланком [593].

Как уже ранее говорилось, концентрирование благородных металлов при анализе природных объектов довольно часто осуществляют методом

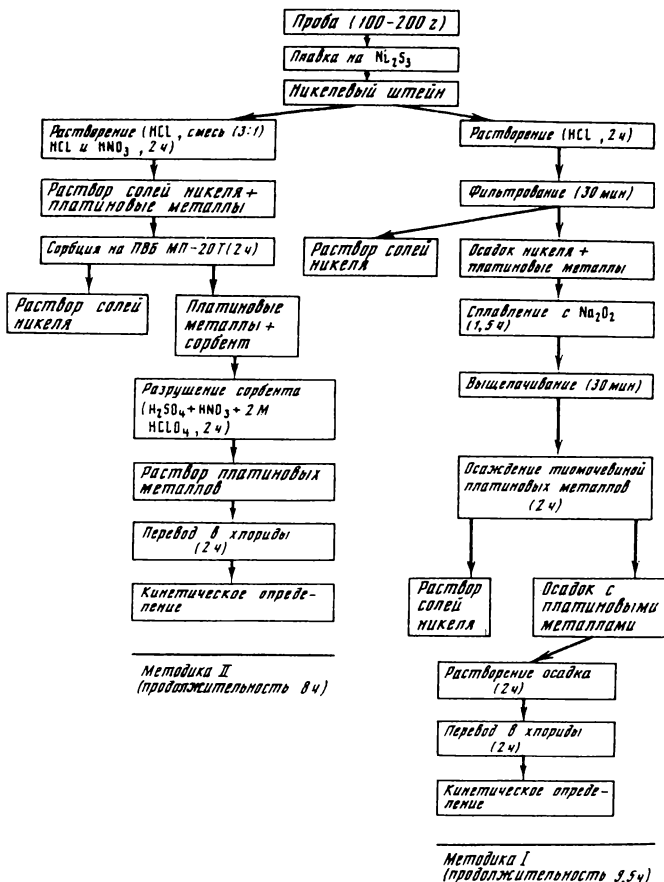


Рис.2.27. Комбинированное концентрирование металлов платиновой группы при анализе горных пород

пробирной плавки. Получающийся королек – концентрат благородных металлов – подвергают затем дополнительной переработке для отделения металла-коллектора и перевода определяемых элементов в форму, удобную для анализа. Именно эта стадия аналитического цикла чаще всего сопровождается концентрированием. Предложена [757] методика атомно-

абсорбционного определения Au, Pd, Pt и Rh в природных объектах, основанная на сочетании тигельной плавки (коллектор – свинец; первая стадия концентрирования) с последующим осаждением (вторая стадия) благородных элементов из растворов, полученных после переработки свинцового верклея. Предложенный метод оказался эффективнее классического метода купелирования.

В работе [758] металлы платиновой группы концентрировали по комбинированной схеме с использованием пробирной плавки (коллектор – сульфид никеля) и осаждения тиоучевинной из кислых растворов, полученных после растворения штейна, или избирательной сорбции платиновых металлов хелатообразующим сорбентом ПВБ-МП-20Г из растворов с высоким содержанием никеля (до 100 мг/мл). Схема концентрирования микроэлементов по обоим вариантам представлена на рис. 2.27.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Выбор критериев для объективного сопоставления методов концентрирования, как и само такое сопоставление, – проблема довольно сложная. Общего решения она не имеет, хотя и можно назвать подлежащие сравнению свойства (параметры). Решать эту задачу нельзя в отрыве от объекта анализа и метода анализа концентрата. Говоря о выборе метода концентрирования, следует сформулировать требования к аналитической методике в целом: определяемые элементы, метрологические параметры, длительность определения. Необходимо также учитывать квалификацию исполнителей, которые будут проводить анализ, и возможности имеющегося оборудования, установить число требуемых анализов и т. д.

Какие же характеристики следует учитывать при сопоставлении методов концентрирования? Это количественные характеристики стадии концентрирования – коэффициент концентрирования, степень извлечения, коэффициенты распределения микрокомпонентов, воспроизводимость метода. Это природа анализируемого объекта и определяемых микроэлементов, число элементов, концентрируемых за один прием, универсальность, продолжительность, доступность метода, доступность реактивов и приборов, безопасность работы, привычка исполнителя к тому или иному методу и его профессиональная ориентация и квалификация. Это экономические затраты на стадию концентрирования, возможность автоматизации, требования к производственным площадям, расход пробы на одно элементное определение, если анализируют дорогие вещества или материалы.

Как же сопоставлять такое множество факторов?

Можно провести поочередное сравнение параметров, характеризующих метод, и выявить при этом лучший по всем параметрам метод. Однако чаще всего лишь часть параметров одного метода превосходит соответствующие параметры другого. Нельзя сбрасывать со счетов и субъективность оценки, не идущей обычно дальше принятия решения "хуже-лучше", а также относительную важность того или иного параметра. Часть параметров может просто выпасть из-под контроля.

В целом, как справедливо отмечается в работе [759], относящейся, правда, к сравнению методов определения, "вопрос выбора наилучшего метода

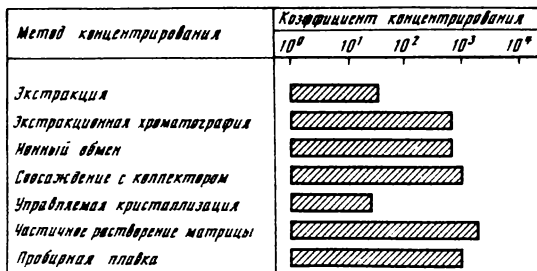


Рис.2.28. Сопоставление методов по значению коэффициентов концентрирования

упирается в решение задачи сравнения многопараметрических систем, некоторые параметры которых не сравниваются количественно, а лишь качественно". Рекомендовано использовать для решения подобной проблемы теорию полезности [760]. Однако пока это предложение практически не реализуется и носит постановочный характер.

Одной из важных характеристик методов концентрирования является коэффициент концентрирования. Золотов [761] попытался сравнить методы по этому показателю (рис. 2.28). Однако, как подчеркивает автор, это лишь один показатель: нередко не меньшее значение имеют другие. Чаще всего методы сопоставляют по одному-двум параметрам.

Были сопоставлены различные методы отделения матрицы перед инверсионным вольтамперометрическим определением следов сурьмы в металлическом железе с точки зрения затрат времени [762]. Изучались возможности экстракции, ионного обмена и электролиза при постоянном потенциале. Установлено, что продолжительность анализа при использовании экстракции составляет 60, ионного обмена – 120 и электролиза – 90 мин. Авторы работы [763] при атомно-абсорбционном определении Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Sr и Zn в атмосферных осадках применили различные методы концентрирования металлов: испарение, ионный обмен и экстракцию. Оптимальным с точки зрения экспрессности и полноты выделения элементов оказался метод частичного испарения пробы (потери элементов не превышали 10%). Сопоставлены различные методы отделения (в основном от молибдена) и концентрирования рения при анализе медно-молибденовых руд и продуктов их переработки – испарение, сублимация и др. [764]. Испарение рекомендовано для определения рения в растворах и твердых продуктах, содержащих 5–100 мкг Re/г, а сублимация – для определения рения в широком интервале концентраций, начиная с 1 мкг/г, причем сублимация характеризуется лучшей воспроизводимостью результатов по сравнению с другими методами при анализе твердых проб.

Проведено [765, 766] критическое сравнение пяти методов концентрирования микроэлементов, имеющих значение при анализе объектов окружающей среды, а именно Ag, As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb и Zn, с последующим определением их методом РФС. Были сопоставлены следующие

Таблица 2.17

Сравнение различных методов концентрирования при атомно-эмиссионном анализе сурьмы высокой чистоты

| Метод | Число определяемых элементов | Максимальное значение коэффициента концентрирования | Стандартное отклонение, % | Длительность анализа |
|-------------------------------|------------------------------|---|---------------------------|----------------------|
| Экстракция матрицы | 16 | 100 | 13–18 (для Са 40) | 9,3 ч |
| Испарение матрицы | 21 | 250 | 11–40 (для Са 43) | 40 мин |
| Ионообменное концентрирование | 15 | 250 | 13–27 | 19 ч |
| Управляемая кристаллизация | 15 | | 7–18 | |
| однократная | | 10 | | 10 ч |
| двукратная кристаллизация + | | 1000 | | 20 ч |
| + экстракция | | | | |
| двукратная кристаллизация + | | 2500 | | 11 ч |
| + испарение | | | | |

методы: сорбция на бумаге, на которую нанесен катионит; соосаждение с диэтилдитиокарбаминатом натрия; соосаждение с пирролидиндитиокарбаминатом аммония; взаимодействие с 8-оксихинолином и последующая адсорбция образовавшихся хелатов на активном угле; сорбция на стеклянных шариках (с контролируемым размером пор), к которым привиты диэтилдитиокарбаминатные группы. В качестве критериев для сравнения были выбраны предел обнаружения, чувствительность, точность, диапазон определяемых содержаний и зависимость степени извлечения от концентрации металлов. Названные методы дают хорошие результаты (практически по всем элементам) при работе с чистыми растворами сравнения. Замечены мешающие влияния матрицы на результат определения и другие трудности, как, например, малая скорость взаимодействия хрома (III) с дитиокарбаминатами. Сделан вывод, что сравнение методов концентрирования – задача трудная.

На примере атомно-эмиссионного анализа сурьмы высокой чистоты сравнивали [767] следующие методы концентрирования: экстракцию матрицы 2,2'-дихлорэтиловым эфиром [768] или ее испарение [769], ионообменное концентрирование [770] и управляемую кристаллизацию [771]. Проведенный для определения погрешности на каждой стадии дисперсионный анализ показал следующее: случайная погрешность, вносимая экстракцией, ионным обменом и управляемой кристаллизацией, незначима; концентрирование методом испарения матрицы вносит значимую погрешность. Результаты полного сравнения методов приведены в табл. 2.17. Их трудно комментировать, ибо рассмотренные параметры изменяются по-разному для разных

Таблица 2.18

Сравнение различных методов концентрирования по 20 критериям

| Метод | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Экстракция | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Сорбционные методы | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Электролитическое выделение (осаждение и растворение) | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| Отгонка после химических превращений | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| Осаждение и соосаждение | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| Испарение из жидкости и твердого тела | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Флотация | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Управляемая кристаллизация | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

методов концентрирования. Так, максимальные значения коэффициента концентрирования обеспечиваются при последовательном концентрировании двукратной нормальной кристаллизацией в сочетании с экстракцией матричного элемента 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром, однако соответствующая методика отличается длительностью и возможностью определения за один аналитический прием лишь 15 элементов. В каждом отдельном случае аналитик выбирает методику, по комплексу признаков больше всего отвечающую техническим требованиям к анализируемому продукту.

Бланк при сравнении двух методов анализа веществ высокой чистоты важнейшим показателем считает нижнюю границу определяемых содержания данного микрокомпонента, которая зависит от параметров концентрирования и определения [772]. На наш взгляд, это хороший, но узкий подход к решению проблемы сравнения методов.

О распространенности, значении, сферах применения того или иного метода концентрирования можно судить и по тому, насколько он нашел отражение в справочниках, содержащих сведения о методах, которые рекомендовали себя на практике благодаря хорошим метрологическим параметрам, устойчивости к помехам, быстрой скорости анализа и т.п. В справочнике Уильямса [773] для концентрирования распространенных анионов отобраны следующие методы:

Карбонат – адсорбция, осаждение

Нитрат – осаждение, ионный обмен, отгонка с предварительным химическим превращением, экстракция

Силикат – осаждение, экстракция, отгонка с предварительным химическим превращением

Фторид – отгонка с предварительным химическим превращением, диффузия, ионный обмен, соосаждение

Хлорид – осаждение и соосаждение, сорбционные методы, в том числе ионный обмен, отгонка с предварительным химическим превращением

| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | Суммарный показатель |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 20 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 20 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 17 |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 17 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 15 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 14 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 9 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 7 |

Бромид – ионный обмен, осаждение, отгонка с предварительным химическим превращением

Иодид – осаждение, ионный обмен, экстракция

Роданид – осаждение, экстракция

Перхлорат – осаждение, экстракция

Сульфат – сорбционные методы, в том числе ионный обмен, осаждение, отгонка с предварительным химическим превращением

Сульфид – отгонка с предварительным химическим превращением, осаждение, ионный обмен, диффузия

Селенат, селенит – отгонка с предварительным химическим превращением, ионный обмен, экстракция, осаждение и соосаждение

Тиосульфат – осаждение, ионный обмен, экстракция

Ортофосфат – осаждение и соосаждение, экстракция, ионный обмен, электровыделение

Арсенат – отгонка с предварительным химическим превращением, экстракция, сорбционные методы, в том числе ионный обмен, осаждение

Вольфрамат – осаждение и соосаждение, ионный обмен, экстракция

Молибдат – осаждение и соосаждение, ионный обмен, экстракция, флотация

Хромат и бихромат – осаждение и соосаждение, экстракция, ионный обмен

Перманганат – экстракция, соосаждение

Борат – отгонка с предварительным химическим превращением, ионный обмен, экстракция

Таким образом, чаще всего рекомендуются осаждение и соосаждение, сорбционные методы, особенно ионный обмен, отгонка с предварительным химическим превращением.

Сооставим распространенные методы концентрирования, выделив для этого следующие важнейшие, на наш взгляд, критерии оценки.

1. Возможность группового концентрирования.
2. Возможность индивидуального концентрирования.
3. Устойчивость к помехам (влияние матрицы и т.п.).
4. Величина коэффициента концентрирования.

5. Воспроизводимость результатов концентрирования.
6. Опасность потерь.
7. Возможность применения к объектам различной природы.
8. Возможность применения к микроэлементам различной природы.
9. Комбинирование со многими методами разделения и концентрирования.
10. Возможность сочетания методов определения и концентрирования.
11. Возможность автоматизации.
12. Экспрессность.
13. Простота.
14. Доступность.
15. Применимость к широкому кругу задач.
16. Требования к квалификации исполнителя.
17. Обеспеченность приборами, устройствами.
18. Распространенность.
19. Обеспеченность методиками.
20. Экономичность метода.

Каждый критерий будем оценивать значениями 1 (хорошее свойство) и 0 (плохое свойство). Придав каждому критерию одинаковый статистический вес (сознательное допущение, поскольку другого выхода нет), просуммируем значения критериев для каждого метода. Полученные в результате такой оценки выводы (табл. 2.18) не противоречат здравому смыслу и отвечают практике аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sandell E.B., Onishi H. Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Wiley, 1978. P. 1: Photometric Determination of Trace of Metals. Gen. Aspects. 1085 p.
2. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. М.: Химия, 1977. 560 с.
3. Руководство по аналитической химии. М.: Мир, 1975. 462 с.
4. Семов М.Г. // Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. С. 226–290.
5. Zolotov Yu.A. // Pure and Appl. Chem. 1978. Vol. 50. P. 129–148.
6. Яковлева Т.П., Живописцев В.П., Мочалов К.И. и др. // Уч. зап. Перм. ун-та. 1974. № 324. С. 46–51.
7. Живописцев В.П., Махнев Ю.А., Калмыкова И.С. // Завод. лаб. 1972. Т. 38. № 2. С. 145–146.
8. Pinta M. // Pure and Appl. Chem. 1978. Vol. 37. P. 483–487.
9. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
10. Кузьмин Н.М. // Завод. лаб. 1987. Т. 53, № 3. С. 5–11.
11. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 773–786.
12. Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Аллимарина, В.В. Багреева. М.: Наука, 1985. 249 с.
13. Minczewski J., Chwastowska J., Dybczynski R. // Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1982. 345 p.
14. Marcus Y. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 203–209.
15. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 314 с.
16. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. М.: Мир, 1978.
17. Zolotov Yu.A., Kuz'min N.M., Petrukhin O.M. et al. // Anal. chim. acta 1986. Vol. 180. P. 137–161.
18. Кузьмин Н.М., Власов В.С., Красильщик В.З. и др. // Завод. лаб. 1977. Т. 43. № 1. С. 1–25.

19. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977. 142 с.
20. Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. 212 с.
21. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия. 1986. 152 с.
22. Zolotov Yu.A., Vodnya V.A., Zagruzina A.N. // Crit. Revs. Anal. Chem. 1982. Vol. 14. Issue 2. P. 93-174.
23. Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 119-128.
24. Jercan E. Metode de separare în chimia analitică. Bucuresti: Technică, 1983. 316 p.
25. Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями. М.: Наука, 1980. 104 с.
26. Qureshi I.H., McClendon L.T., La Fleur P.D. // Radiochim. acta. 1969. Bd. 12. S. 107-111.
27. Цалев Д.Л., Алимарин И.П., Нейман С.И. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 1223-1224.
28. Тарасевич Н.И., Козырева Г.В., Португальская З.П. // Вестн. МГУ. Химия. 1975. Т. 12, С. 241-244.
29. Janoer A., Willman K.H., Simon F. J. // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1985. Bd. 320. S. 137-141.
30. Сизоненко Н.Т., Золотова Э.С., Яковенко Е.И. и др. // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. Ч. 2. С. 50-55.
31. Кузьмин Н.М., Журавлев Г.И., Кузовлев И.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 429-434.
32. Кузьмин Н.М., Попова Г.Д., Кузовлев И.А., и др. // Там же. С. 899-904.
33. Кузьмин Н.М., Дубровина Т.П., Шемшук О.А. // Завод. лаб. 1969. Т. 35. С. 784-786.
34. Кузьмин Н.М., Дубровина Т.П., Шемшук О.М. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 364-367.
35. Фрегер С.В., Лозовик А.С., Овруцкий М.И. и др. // IV Всесоюз. конф. по методам получения и анализа веществ особой чистоты (Горький, 1972): Тез. докл. Горький: Горьк. ун-т, 1972. С. 113.
36. Сизоненко Н.Т., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 1341-1344.
37. Sun I-Luan, Tan Jan-Huan, Ha Yue-Luan et al. // Yuantszinyen. 1965. N 12. P. 1038; РЖХим. 1966. 17Г57.
38. Головина А.П., Ефимов И.П., Рунов В.К. // Основные красители в аналитической химии. Всесоюз. симп. (Ереван. 1974): Тез. докл. Ереван: Изд-во Ереван. ун-та. 1974. С. 29.
39. Карасева Э.Т. Низкотемпературный экстракционно-флуориметрический метод определения редкоземельных элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензилпиразолоном-5 (ФМБП) / Ин-т химии ДВНЦ АН СССР. Владивосток, 1974. Деп. в ВИНТИ. № 1249-74; РЖХим. 1974. 18Г47.
40. Ревенко В.Г., Багреев В.В., Золотов Ю.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 187-189.
41. Ivanova E., Mareva S., Jordanov N. // 2nd Nat. Conf. on Anal. Chem. Varna: Golden Sands, 1976. S. 1.
42. Павленко Л.И., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 933-936.
43. Золотова Ю.А., Петрухин О.М., Изосенкова Л.И. и др. // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. С. 2563-2565.
44. Демина Л.А., Петрухин О.М., Золотова Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 593-595.
45. Ванифатова Н.Г. // Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука. 1985. С. 95-110.
46. Воробьева Г.А., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 497-503.
47. Петрухин О.М., Шевченко В.Н., Захаров И.А. и др. // Там же. 1977. Т. 32. С. 897-903.

48. Золотов Ю.А., Воробьев Г.А., Серяков И.В. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 909-912.
49. Серяков И.В., Воробьев Г.А., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 1840-1842.
50. Вилл Г.А., Усольцев М.В., Юделевич И.Г. и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 27-31.
51. Шабурова В.П., Юделевич И.Г., Серяков И.В. и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 255-259.
52. Риковский Э.Е., Шедова Н.В., Берлимер Л.Д. // Там же. 1974. Т. 29. С. 2250-2252.
53. Риковский Э.Е., Шедова Н.В., Берлимер Л.Д. // Там же. 1975. Т. 30. С. 1775-1779.
54. Юделевич И.Г., Вилл Г.А., Торгов В.Г. и др. // Там же. 1970. Т. 25. С. 80-85.
55. Николаев А.В., Торгов В.Г., Михайлов В.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. № 14, вып. 6. С. 120-126.
56. Юделевич И.Г., Вилл Г.А., Торгов В.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 1550-1552.
57. Торгов В.Г., Андриевская В.Н., Гильберт Э.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1969. № 12, вып. 5. С. 148-152.
58. Gilbert E.N., Gilyov G.V., Gilyov G.G. et al. // J. Radioanal. Chem. 1971. Vol. 8. P. 39-43.
59. Гильберт Э.Н., Веревкин Г.В., Михайлов В.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1975. № 15, вып. 3. С. 102-107.
60. Корю Т.М., Торгов В.Г., Чанышев Т.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 1767-1771.
61. Николаев А.В., Юделевич И.Г., Вилл Г.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. № 14, вып. 5. С. 93-98.
62. Вилл Г.А., Шацкая С.С., Юделевич И.Г. и др. // Там же. 1973. № 12, вып. 5. С. 88-92.
63. Риковский Э.Е., Строжницкая М.И. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 2094-2096.
64. Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.И. // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. С. 3285-3289.
65. Фышкова Н.Л., Петрухин О.М. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 645-648.
66. Серебряный Б.Л., Фышкова Н.Л., Петрухин О.М. и др. // Там же. С. 2333-2336.
67. Seitz R., Levi T. // Anal. chim. acta. 1964. Vol. 30. P. 422-426.
68. Molyki M. // Talanta. 1980. Vol. 27. P. 7-10.
69. Seeverens R.J.H., Klassen E.J.M., Meezen F.J.M.J. // Spectrochim. acta B. 1983. Vol. 38. P. 727-737.
70. Шульман Р.С., Гвидин Л.И., Васильев А.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. № 1, вып. 1. С. 142-143.
71. Рахлина М.Л., Ломехов А.С., Юделевич И.Г. и др. // Там же. 1977. № 4, вып. 2. С. 71-75.
72. Васильев А.А., Гвидин Л.И., Шульман Р.С. и др. // Там же. С. 65-70.
73. Борц Н.А. // Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука, 1985. С. 111-120.
74. Борц Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // Координат. химия. 1981. Т. 7. С. 1242-1249.
75. Борц Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // V Всесоюз. конф. по химии экстракции (Новосибирск, 1978): Тез. докл. Новосибирск: Наука, 1978. С. 152.
76. Сергина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 385-387.
77. Сливков Б.Я., Лебедев В.И., Шкилев В.М. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 757-763.
78. Петров Б.И. // Там же. 1983. Т. 38. С. 2051-2077.
79. Юделевич И.Г., Буялова Л.М., Шелякова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск: Наука, 1980. 224 с.
80. Шабурова В.П., Чанышев Т.А., Юделевич И.Г. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 14, вып. 6. С. 121-125.
81. Торгов В.Г., Гильберт Э.Н., Михайлов В.А. и др. // Там же. 1976. № 9, вып. 4. С. 69-73.
82. Юделевич И.Г., Шабурова В.П., Торгов В.Г. // Там же. 1973. № 4, вып. 2. С. 79-82.

83. *Шабурова В.П., Юделевич И.Г., Торгов В.Г. и др.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 930–933.
84. *Юделевич И.Г., Шабурова В.П., Торгов В.Г. и др.* // Там же. 1973. Т. 28. С. 1049–1054.
85. *Спиваков Б.Я., Шкинев В.М., Золотов Ю.А.* // Там же. 1975. Т. 30. С. 2182–2189.
86. *Zolotov Yu. A., Spivakov V. Ya., Shkinev V. M.* // 2nd Nat. Conf. on Anal. Chem. Varna: Golden Sands, 1976. S. 10.
87. *Spivakov V. Ya., Shkinev V. M., Zolotov Yu. A.* // Intern. Solvent Extraction Conf. ISEC'80. Liege, 1980. Vol. 2, N 80–85. P. 1–8.
88. *Шкинев В.М., Хавезов И., Спиваков Б.Я. и др.* // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 896–903.
89. *Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Орлова В.А. и др.* // Там же. 1978. Т. 33. С. 922–927.
90. *Яковлев Ю.В., Колотов В.П.* // Там же. 1981. Т. 36. С. 1534–1540.
91. *Shkinev V. M., Spivakov V. Ya., Vorob'eva G. A. et al.* // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 167. P. 145–160.
92. *Блюм И.А., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 159–169.
93. *Чанышева Т.А., Юделевич И.Г., Федянина Е.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 2, вып. 1. С. 92–96.
94. *Зеленцова Л.В., Юделевич И.Г., Чанышева Т.А.* // Там же. 1982. № 2, Вып. 1. С. 132–136.
95. *Волынский А.Б., Субочев А.И., Спиваков Б.Я. и др.* // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 98–101.
96. *Bangia T.R., Kartha K.N.K., Varghese M. et al.* // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1982. Bd. 310. S. 410–412.
97. *Золотов Ю.А., Ванифатова Н.Г., Чанышева Т.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 317–320.
98. *Валл Г.А., Поддубная Л.П., Ванифатова Н.Г. и др.* // Там же. 1980. Т. 35. С. 260–265.
99. *Seryakova I.V., Vorob'eva G.A., Glembotsky A.V. et al.* // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 77. P. 183–190.
100. *Валл Г.А.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 1049–1053.
101. *Золотов Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. С. 1367–1369.
102. *Золотов Ю.А., Голованов В.И.* // Там же. 1970. Т. 191. С. 92–95.
103. *Золотов Ю.А., Голованов В.И.* // Там же. 1970. Т. 193. С. 626–629.
104. *Золотов Ю.А., Прокошес А.А.* // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 629–634.
105. *Золотов Ю.А., Султанова З.Х.* // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 1055–1059.
106. *Соколов А.Б., Золотов Ю.А.* // Там же. 1972. Т. 17. С. 1123–1126.
107. *Золотов Ю.А., Прокошес А.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 2307–2310.
108. *Vagreev V. V., Zolotov Yu. A., Tseriyuta Yu. S. et al.* // Proc. Intern. Solvent Extraction Conf. ISEC'74. Lyon; London: Soc. Chem. Ind., 1974. Vol. 2. P. 1883.
109. *Popandopulo Yu. I., Vagreev V. V., Zolotov Yu. A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. Vol. 39. P. 2257–2260.
100. *Vagreev V. V., Fischer C., Yuduskina L.M. et al.* // Ibid. 1978. Vol. 40. P. 553–557.
111. *Vagreev V. V., Fischer C., Kardivarenko L.M. et al.* // Polyhedron. 1982. Vol. 1. P. 623–627.
112. *Попандопуло Ю.И., Багреев В.В.* // Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука, 1985. С. 62–69.
113. *Кузьмин Н.М., Власов В.С.* // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 1924–1928.
114. *Золотов Ю.А., Багреев В.В., Киш П.П. и др.* // Там же. С. 1692–1696.
115. *Багреев В.В., Попандопуло Ю.И., Золотов Ю.А.* // Там же. 1984. Т. 39. С. 1349–1368.
116. *Лобанов Ф.И.* Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ. М.: ВИНТИ, 1980. 84 с. (Итоги науки и техники. Сер. "Неорганическая химия, т. 7).
117. *Лобанов Ф.И.* // Завод. лаб. 1981. Т. 47. № 10. С. 1–11.
118. *Лобанов Ф.И., Яновская И.М., Макарова Н.В.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 854–864.
119. *Fujinaga T., Kuwamoto K., Nakayama E.* // Talanta. 1969. Vol. 16. P. 1225–1229.
120. *Fujinaga T., Kuwamoto K., Yonckubo T. et al.* // Jap. Analyst. 1969. Vol. 18. P. 1113–1120.

121. Fujinaga T., Satake M., Yonekubo T. // *Ibid.* 1970. Vol. 19. P. 216–220.
122. Fujinaga T., Satake M., Yonekubo T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1975. Vol. 48. P. 899–901.
123. Fujinaga T., Satake M., Shimizu M. // *Jap. Analyst.* 1976. Vol. 25. P. 313–316.
124. Fujinaga T., Puri B.K. // *Talanta.* 1975. Vol. 22. P. 71–74.
125. Fujinaga T., Puri B.K. // *Indian J. Chem. Sec. A.* 1976. Vol. 14. P. 72–74.
126. Лобанов Ф.И., Буяновская А.Г., Гибало И.М. // *Журн. аналит. химии.* 1971. Т. 26. С. 1655–1657.
127. Lobanov F.I., Leonov V.F., Gibalo I.M. // *Radiochem. and Radioanal. Lett.* 1974. Vol. 16. P. 201–208.
128. Gillet A.G. *Ztschr. anal. Chem.* 1969. Bd. 247. S. 163–167.
129. Gillet A.G. // *Ibid.* 1971. Bd. 254. S. 35–39.
130. Лобанов Ф.И., Терентьева Е.А., Яновская И.М. и др. // *Завод. лаб.* 1983. Т. 49. С. 11–12.
131. Nagahiro T., Uesugi K., Satake M. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. Vol. 58. P. 1115–1118.
132. Kawase A., Nakamura S., Fudagawa N. // *Jap. Analyst.* 1981. Vol. 30. P. 229–234.
133. Живописцев В.П., Поносов И.Н., Селезнева И.А. // *Журн. аналит. химии.* 1963. Т. 18. С. 1432–1435.
134. Живописцев В.П., Мочалов К.И., Яковлева Т.П. и др. // *Уч. зап. Перм. ун-та.* 1974. № 207. С. 17–22.
135. Живописцев В.П., Петров Б.И., Махнев Ю.И. и др. // *Там же.* № 324. С. 230–236.
136. Живописцев В.П., Махнев Ю.А., Дегтев М.И. // *Производные пиразолона как аналитические реагенты. Методы физико-химического анализа.* Пермь: Перм. ун-т, 1976. С. 95–99.
137. Петров Б.И., Галинова К.Г. // *Журн. аналит. химии.* 1978. Т. 33. С. 1481–1487.
138. Петров Б.И., Галинова К.Г., Маргулис В.Б. // *Там же.* 1985. Т.40. С. 1781–1783.
139. Miyata K., Ikeda S. // *Jap. Analyst.* 1969. Vol. 18. P. 1137–1141.
140. Massoumi A., Hedrick C.E. // *J. Chem. and Eng. Data.* 1969. Vol. 14. P. 52–54.
141. Kawamoto H., Akaiwa H. // *Chem. Lett.* 1973. N 3. P. 259–263.
142. Matkovich C.E., Christian G.D. // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. P. 102–106.
143. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. и др. // *Докл АН СССР.* 1983. Т. 273. С. 107–110.
144. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorob'eva G.A. et al. // *Mikrochim. acta.* 1984, N 3. P. 449–458.
145. Shkinev V.M., Molochnikova N.P., Zvarova T.I. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* 1985. Vol. 88. P. 115–120.
146. Ивахно С.Ю., Афанасьев А.В., Ягодин Г.А. Мембранная экстракция неорганических веществ. М.: ВИНТИ, 1985. 128 с. (Итоги науки и техники. Сер. "Неорганическая химия, т. 13).
147. Braun T., Farag A.B. // *Anal. chim. acta.* 1978. Vol. 99. P. 1–36.
148. Moody G.J., Thomas J.D.R. // *Analyst.* 1979. Vol. 104. P. 1–11.
149. Браун Т. // *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. С. 736–742.
150. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. *Polyuretan Foam Sorbents in Separation Science and Technology.* Boca Raton: CRC Press Inc., 1986. 224 p.
151. Braun T. // *Cellular Polymers.* 1984. Vol. 3. P. 81–94.
152. Кробейникова Е.Г., Лугинин В.А., Церковникова И.А. // *Проблемы современной химии координационных соединений.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. Вып. 7. С. 162–167.
153. Honda T. // *Chemistry (Jap.)* 1982. Vol. 37. P. 203–215.; *РЖХим.* 1982. 22Г19.
154. Pierce I.V. // *Anal. chim. acta.* 1961. Vol. 24. P. 146–151.
155. Катыхин Г.С. // *Журн. аналит. химии.* 1965. Т. 20. С. 615–624.
156. Martin A.J.P., Synge R.L.J. // *Biochem. J.* 1941. Vol. 35. P. 1358.
157. Mayer S.M., Tomkims E.R.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. P. 2866–2871.
158. Gluckauf E. // *Trans. Faraday Soc.* 1955. Vol. 51. P. 34.
159. Марков В.К. // *Тр. комис. по аналит. химии АН СССР.* 1963. Т. 14. С. 99–111.
160. Кульбеда Т.А., Кузьмин Н.М. // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31. С. 1678–1683.
161. Кузьмин Н.М., Власов В.С., Бокова Т.А. // *Там же.* 1972. Т. 27. С. 1807–1810.
162. Жуковский Н.М., Катыхин Г.С., Мартынов А.Л. и др. // *Радиохимия.* 1968. Т. 10. С. 252–253.
163. Преображенский Б.К., Москваин Л.Н., Калявин А.В. и др. // *Там же.* С. 377–380.
164. Катыхин Г.С., Никитин М.К. // *Там же.* С. 474–475.

165. *Большова Т.А., Шаповалова Е.Н.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1489–1502.
166. *Глухов Г.Г., Ларионова Л.А., Гильберт Э.Н.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. № 7, Вып. 3. С. 87–91.
167. *Алимарин И.П., Большова Т.А., Прохорова Г.В.* и др. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 650–655.
168. *Шманенкова Г.И., Шелкова В.И., Земскова М.Г.* // Науч. тр. Н.-и. и проект. ин-та редкомет. пром.-сти. 1982. № 111. С. 68–83.
169. *Grazhulene S.S., Karandashv V.K., Yakovlev Yu. V.* // Radiochem. and Radioanal. Lett. 1983. Vol. 57. P. 273–280.
170. *Гильберт Э.Н., Вережкин Г.В., Яхина В.А.* и др. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 656–663.
171. *Вережкин Г.В., Гильберт Э.Н., Немировский А.М.* и др. // Там же. 1981. Т. 36. С. 1073–1078.
172. *Gilbert E.N., Veriovkin G.V., Botschkaryov B.N.* et al. // J. Radioanal. Chem. 1975. Vol. 26. P. 253–260.
173. *Gilbert E.N., Veriovkin G.V., Semenov V.J.* et al. // Ibid. 1977. Vol. 38. P. 229–240.
174. *Butler L.R.P., Brink J.A., Engelrecht S.A.* // Trans. Inst. Mining and Met. 1967. Vol. 76. P. 188–192.
175. *Rydberg J.* // Acta chem. Scand. 1969. Vol. 23. P. 647–651.
176. *Priore F.D., Gortatowski M.J., Mecham H.D.* et al. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. P. 1132–1135.
177. *Jones M., Kibright G.F., Ranson L.* et al. // Anal. chim. acta. 1973. Vol. 63. P. 210–215.
178. *Kraak J.C.* // Trends Anal. Chem. 1983. Vol. 2. P. 183–187.
179. *Gallego M., de Luque C.M. D., Valcárcel M.* // Atom. Spectrosc. 1985. Vol. 6. P. 15–22.
180. *Nord L., Karlberg B.* // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 125. P. 199–202.
181. *Bengtsson M., Johansson G.* // Ibid. 1984. Vol. 158. P. 147–156.
182. Пат. 56-37505 Япония кл. G01 № 35/02; G01 № 21/35. Устройство для определения тяжелых металлов в сточных водах / М. Ватанабэ, Ю. Хораоку и др.; РЖХим. 1983. 4Г44П.
183. *Рыман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 376 с.
184. *Волынец М.П.* Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука. 1974. 152 с.
185. *Музаюдова Г.В., Саввин С.Б.* // Crit. Revs Anal. Chem. 1986. Vol. 17. Issue 1. P. 1–63.
186. *Семянин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 272 с.
187. *Чащина О.В.* Ионообменное концентрирование в анализе микропримесей. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1980. 95 с.
188. *Бухтмаров В.Е.* Ионообменные методы в анализе металлов. М.: Металлургия, 1982. 112 с.
189. *Шведт Г.* Хроматографические методы в неорганическом анализе. М.: Мир. 1984. 252 с.
190. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии: свойства и применение в неорганической химии. М.: Мир, 1985. Ч. 1. 264 с.; Ч. 2. 280 с.
191. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 171 с.
192. *Incze J.* Ion-Exchangers and their Application. Chichester: Ellis Horwood, 1986. 468 p.
193. *Семянин М.М.* // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965, Т. 15. С. 311–322.
194. *Лиупинь Л.К.* // Успехи химии. 1940. Т. 9. С. 533–546.
195. *Китира М.* // Вулэки. 1981. N 77. P. 297–304.
196. *Шузурон Э.В.* Химико-спектральный метод определения микрограммовых количеств золота и серебра с предварительным сорбционным концентрированием в угольных колонках: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: Каз. ун-т, 1977. 22 с.
197. *Robinson J.M., Rhodes L., Wolcott D.K.* // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 78. P. 474–477.
198. *Moynier J.L., Duce R.A.* // Ibid. 1974. Vol. 69. P. 117–122.
199. *Kitura M.* // J. Chem. Soc. Jap. (Chem. and Ind. Chem. 1981. N 1. P. 1–6.
200. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 197 с.

201. *Тарковская И.А., Лазебная К.И., Овруцкий М.И.* и др. // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. С. 798–800.
202. *Jackwerth E., Lohmar J., Wittler G.* // Ztschr. anal. Chem. 1974. Bd. 270. S. 6–9.
203. *Beinrohr E., Berndt H.* // Mikrochim. acta. 1985. N 1. S. 199–208.
204. *Berndt H., Jackwerth E.* // Ztschr. anal. Chem. 1978. Bd. 290. S. 369–371.
205. *Berndt H.* // Arch. Eisenhüttenw. 1983. Bd. 54. S. 503–505.
206. *Berndt H., Messerschmidt J.* // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1981. Bd. 308. S. 104–111.
207. *Doğan M., Elci L.* // Spectrochim. acta B. 1984. Vol. 39. P. 1189–1194.
208. *Vanderborcht B., Verbuck J., van Grieken R.E.* // Bull. Soc. chim. belg. 1977. Vol. 86. P. 23–30.
209. *Vanderborcht B.W., van Grieken R.* // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 311–316.
210. *Kimura M.* // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 194–196.
211. *Berndt H., Jackwerth E., Kimura M.* // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 93. P. 45–52.
212. *Jackwerth E.* // Ztschr. anal. Chem. 1974. Bd. 271. S. 120–125.
213. *Hashitani H., Okumura M., Fujinaga K.* // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1985. Bd. 320. S. 774.
214. *Cheng Jai-Kai, Lin Jjn-Chun, Jiang Zu-Cheng* // Inorg. Chim. acta. 1984. Vol. 94. P. 154–156.
215. *Sanemasa I., Takagi E., Deguchi T.* et al. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 130. P. 149–156.
216. *Отмахова З.И., Чащина О.В., Слезко Н.И.* // Завод. лаб. 1969. Т. 35. С. 685–687.
217. *Отмахова З.И., Чащина О.В., Слезко Н.И.* и др. // Тр. Томск. ун-та. 1973. № 237. С. 75–80.
218. *Тихонова О.К., Отмахова З.И., Чащина О.В.* // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 1288–1293.
219. *Zavadzka H., Baratkiewicz D., Elbanowska H.* // Chem. anal. (PRL). 1977. Vol. 22. S. 913–917.
220. *Kashuba A.T., Hines C.R.* // Anal. Chem. 1971. Vol. 43. P. 1758–1761.
221. *Sarzanini K., Mentasti E., Gennaro M.C.* et al. // Ann. chim. (Ital.). 1983. Vol. 73. P. 385–396.
222. *Шевчук И.А., Довженко Н.П., Кравцова З.Н.* // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 773–776.
223. *Slezko N.I., Chaschina O.V., Synkova A.G.* // Bull. Bismuth. Inst. 1977. N 18; РЖХим. 1978. 4Г171.
224. *Алимарин И.П., Карандашов В.К., Яковлев Ю.В.* и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 1510–1514.
225. *Küppers G., Erdtmann G.* // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1981. Bd. 307. S. 369–372.
226. *Золотов Ю.А., Шпигун О.А., Бубчикова Л.А.* и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. С. 889–892.
227. *Slanina J., Bakker F.P., Jongejan P.A.C.* et al. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 30. P. 1–8.
228. *Hering H.R.* Chelatbildende Ionenaustauscher. Berlin: Akad.-Verlag, 1967. 228 S.
229. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 499–519.
230. *Pakarinen P., Pallon J., Akkelsönn R.* // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1984. Vol. B231. P. 168–171.
231. *Jones J.W., O'Haver Th. C.* // Spectrochim. acta B. 1985. Vol. 40. P. 263–277.
232. *Hathaway L.A., James G.M.* // Adv. X-Ray Anal. Proc. 25th Annu. Conf. Denver. 1976. N.Y.; L., 1977. Vol. 20. P. 453–458.
233. *van Grieken R.E., Bresselurs C.W., Vanderborcht B.M.* // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 1326–1331.
234. *Grote M., Ketrup A.* // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 172. P. 223–239.
235. *Антокольская И.И., Мясоедова Г.В., Большакова Л.И.* и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 742–745.
236. *Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Швиева О.Р.* et al. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 866–868.
237. *Данилова Ф.И., Федотова И.А., Назаренко Р.М.* // Завод. лаб. 1982. Т. 48, № 1. С. 9–10.
238. *Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Данилова Ф.И.* и др. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 1578–1583.
239. *Оробинская В.А., Чулкова Н.Е., Назаренко Р.М.* и др. // Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971. С. 90–93.

240. Шакурова М.С., Литвинская И.И., Кашинская С.Е. и др. // Завод. лаб. 1974. Т.40. С. 1088-1089.
241. Данилова Ф.И., Оробинская В.А., Парфенова В.С. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 2142-2145.
242. Horváth Zs., Falb K., Varju M. // Atom. Absorpt. Newslett. 1977. Vol. 16. P. 152-154.
243. Horváth Zs., László A., Szakacs O. // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 173. P. 273-280.
244. Horváth Zs., Barnes R.M., Murty P.S. // Ibid. P. 305-309.
245. Lieser K.H., Röber H.-M., Burba P. // Ztschr. anal. Chem. 1977. Bd. 284. S. 361-368.
246. Lieser K.H., Breitwieser E., Burba P. et al. // Mukrochim. acta. 1978. N 1. P. 363-373.
247. Imai S., Muroi M., Hamaguchi A. et al. // Anal. chim. acta. 1980. Vol. 113. P. 139-147.
248. Muroi M., Imai S., Hamaguchi A. // Analyst. 1985. Vol. 110. P. 1083-1086.
249. Smits J., van Grieken R.V. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 123. P. 9-17.
250. Масоедова Г.В., Волюнец М.П., Ковешникова Т.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 2252-2254.
251. Hvalde M., Tillekeratne S.P., Otsuka K. et al. // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 172. P. 215-221.
252. Minkinen P. // Finn. Chem. Lett. 1977. N 4-5. S. 134-137.
253. Toussaint C.J., Aina G., Vo F. // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 88. P. 193-197.
254. Leyden D.E., Luttrell G.H., Nonidas W.K. et al. // Anal. Chem. 1976. Vol. 48. P. 67-70.
255. Leyden D.E., Luttrell G.H., Sloan A.E. et al. // Anal. chim. acta. 1976. Vol. 84. P. 97-108.
256. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
257. Suthivaiyakit P., Kettrup A. // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 169. P. 331-337.
258. Seshardi T., Kettrup A. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1982. Bd. 310. S. 1-5.
259. Seshardi T., Kettrup A. // Ibid. 1979. Bd. 296. S. 247-252.
260. Grote M., Schwalk A., Kettrup A. // Ibid. 1982. Bd. 313. S. 297-303.
261. Malamas F., Bengtsson M., Johansson G. // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 160. P. 1-10.
262. Zolotov Yu. A., Petrukhin O.M., Malofeeva G.I. et al. // Ibid. 1983. Vol. 148. P. 135-158.
263. Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 2131-2136.
264. Назаренко И.И., Кислова И.В., Малофеева Г.И. и др. // Там же. 1985. Т. 40. С. 2129-2133.
265. Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. // Там же. 1981. Т. 36. С. 1784-1792.
266. Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. // Методы выделения и определения благородных металлов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981. С. 47-50.
267. Ширяева О.А., Колонина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. // Там же. С. 90-92.
268. Балуда В.А., Мискаръянц В.Г., Никитина Л.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 1569-1573.
269. Ширяева О.А., Колонина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. // Там же. С. 281-284.
270. Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. // Там же. 1984. Т. 39. С. 311-316.
271. Blasius E., Jansen K.-P., Keller M. et al. // Talanta. 1980. Vol. 27. P. 107-126.
272. Blasius E., Jansen K.-P., Adrian W. et al. // Ibid. P. 127-141.
273. Blasius E., Jansen K.-F. // Pure and Appl. Chem. 1982. Vol. 54. P. 2115-2134.
274. Knapp G., Schreiber B., Frei R.W. // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 77. P. 293-297.
275. Yano T., Ide S., Tobeta Y. et al. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 457-459.
276. Ольшанова К.М., Васютин В.П., Падерина Ф.П. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 104.
277. Tanaka T., Hiro K., Kawahara A. // Jap. Analyst. 1975. Vol. 24. P. 460-461.
278. Воюенко М.Е., Катлан Б.Я. // Завод. лаб. 1969. Т. 35. № 2. С. 179-180.
279. Jones I., Nel J., Koch K.R. // Anal. chim. acta. 1986. Vol. 182. P. 61-70.
280. Braun T., Bujdová E. // Crit. Revs Anal. Chem. 1982. Vol. 13. P. 223-246.
281. Braun T., Farag A.B. // Anal. chim. acta. 1983. Vol. 153. P. 319-323.
282. Braun T., Abbas M.N., Flek A. et al. // Radioanal. Chem. 1981. Vol. 67. P. 359-366.
283. Chow A., Buksak D. // Can. J. Chem. 1975. Vol. 53. P. 1373-1377.
284. Braun T., Farag A.B. // Anal. chim. acta. 1973. Vol. 65. P. 115-126.

285. *Gesser H.D., Horsfall G.A.* // Récents progr. connais. progr. phys. et chim. gallium et composés. Colloq. Marseille, 1976; РЖХим. 1977. 181'121.
286. *Vraun T., Farag A.B., Maloney M.P.* // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 93. P. 191-201.
287. *Корюкова В.П., Ковальчук Л.И., Шабанов Е.В.* и др. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 120.
288. *Chigetomi Y., Kojima T.* // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1977. № 8. P. 1242-1244.
289. *Соловьев Е.С., Федосов А.П., Воронская Г.Н.* и др. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 121.
290. *Grancini G., Stievano M.B., Girardi F.* et al. // J. Radioanal. Chem. 1976. Vol. 34. P. 65-78.
291. *Lieser K.H., Quandt S., Gleitsmann B.* // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1979. Bd. 298. S. 378-381.
292. *Alexandrov S.* // Ibid. 1985. Bd. 321. S. 578-580.
293. *Pierce F.D., Broun H.R.* // Anal. Lett. 1977. Vol. 10. P. 685-699.
294. *Guedes da Mota M.M., Römer F.D., Griepink B.* // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1977. Bd. 277. S. 19-22.
295. *El-Hag I.H., Townshend A.* // Abstrs. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, N.J., March 1981. Monroeville, 1981. Pa. S. a. P. 622.
296. *Parry S.J.* // Analyst. 1980. Vol. 105. P. 816-820.
297. *Fang Zhaolun, Yu Shukun, Zhang Suchun.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 164. P. 41-50.
298. *Fang Zhaolun, Xu Shukun, Zhang Suchun* // Fanci huasue. 1984. Vol. 12. P. 997-999; РЖХим. 1985. 13Г34.
299. *Hernandes P., Hernandez L., Vicente J.* et al. // An. quim. Real. soc. exp. fis y quim. 1985. Vol. 81. P. 117-121.
300. *Marshall M.A., Mottola H.A.* // Anal. Chem. 1985. Vol. 57. P. 729-733.
301. *Fang Zhaloun, Růžička J., Hansen E.H.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 164. P. 23-39.
302. *Olsen S., Pessenda L.C.R., Růžička J.* et al. // Analyst. 1983. Vol. 108. P. 905-917.
303. *Hartenstein S.D., Růžička J., Christian G.D.* // Anal. Chem. 1985. Vol. 57. P. 21-25.
304. *McLeod C.W., Cook I.G., Worsfold P.J.* et al. // Spectrochim. acta B. 1985. Vol. 40. № 1-2. P. 57-62; РЖХим. 1985. 19Г174.
305. *Ranger C.B.* // Amer. Lab. 1985. Vol. 17. P. 92-97.
306. *Бабко А.К.* // Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1964. Т. 3. С. 784.
307. *Jackwerth E.* Chemische Multi-Elementanreicherung - Probleme der Anpassung an Probenmaterial und Bestimmungsmethode / Ed. B. Sansoni. Instrumentelle Multi-elementanalyse. Weinheim: Verlag Chem., 1985. 99S.
308. *Устинов А.М., Чалков Н.Я.* // Завод. лаб. 1971. Т. 37, № 8. С. 931-932.
309. *Баранова Л.Л., Каплан Б.Я., Назарова М.Г.* и др. // Там же. 1985. Т. 51, № 4. С. 25-26.
310. *Jackwerth E.* // Pure and Appl. Chem. 1979. Vol. 51. P. 1149-1167.
311. *Szwabski S., Dobrowolski J.* // Chem. anal. (PRL). 1973. Vol. 18. S. 937-942.
312. *Тупцова-Яковлева В.Г., Дворцан А.Н., Семенова И.Б.* // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 1577-1583.
313. *Jackwerth E., Lohmar J., Schwark G.* // Ztschr. anal. Chem. 1972. Bd. 260. S. 101-106.
314. *Hirokawa K.* // Colloq. Spectroscopic. Intern. 16. Heidelberg, 1971. Vorabdr. London. 1971. Vol. 1. P. 369; РЖХим. 1972. 15Г101.
315. *Jackwerth E., Willmer P.G.* // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 197-202.
316. *Yamamoto Y., Yamagushi H., Ueda S.* // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1915. № 1. P. 78-82.
317. *Каплан Б.Я., Кириллова З.П., Мерисов Ю.И.* и др. // Завод. лаб. 1974. Т. 40. С. 256-259.
318. *Быкова И.Н., Манова Т.Г.* // Там же. 1972. Т. 38, № 2. С. 178-179.
319. *Быкова И.Н., Манова Т.Г., Силакова В.Г.* и др. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 1481-1484.
320. *Moore R.V.* // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 895-897.

321. *Marijanović P., Lakšić M., Orlić J.* et al. // *Heavy Metals in Environmental*. Intern. Conf. Heidelberg, Sept. 1983. Edinburg, 1983. Vol. 1. P. 237–240.
322. *Everett G.L.* // *Anal. Proc.* 1982. Vol. 19. P. 88–90.
323. *Мелихов И.В., Меркулова М.С.* Сокристаллизация. М.: Химия, 1975. 279 с.
324. *Ковалева Н.В., Чуйко В.Т.* // *Журн. аналит. химии.* 1973. Т. 28. С. 1985–1990.
325. *Чуйко В.Т., Крацова А.А., Ковалева Н.В.* // Там же. 1972. Т. 27. С. 805–806.
326. *Jackwerth E., Döring E., Lohmar J.* // *Ztschr. anal. Chem.* 1971. Bd. 253. S. 195–198.
327. *Чуйко В.Т., Крацова А.А., Ковалева Н.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1972. Т. 27. С. 703–707.
328. *Руднев Н.А., Малофеева Г.И.* // *Тр. комис. по аналит. химии АН СССР.* 1965. Т. 15. С. 224–235.
329. *Чуйко В.Т.* Основные способы концентрирования следов металлов соосаждением, их теоретическое обоснование и применение в химическом анализе: Автореф. дис. ... пра хим. наук. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1962. 38 с.
330. *Руднев Н.А., Малофеева Г.И., Тузова А.М.* и др. // *Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 182.*
331. *Новиков А.А.* // Там же. С. 185.
332. *Плотников В.И., Сафонов И.И.* // Там же. С. 187.
333. *Руднев Н.А., Павленко Л.И., Малофеева Г.И.* и др. // *Журн. аналит. химии.* 1969. Т. 24. С. 1223–1226.
334. *Лебединская М.П., Чуйко В.Т.* // Там же. 1973. Т. 28. С. 863–866.
335. *Uchido H., Iwasaki K., Tanaka K.* et al. // *Anal. chim. acta.* 1982. Vol. 134. P. 375–378.
336. *Mullen J.D.* // *Talanta.* 1976. Vol. 23. P. 846–848.
337. *Kolesov G.M.* // *Chem. anal. (PRL).* 1975. Vol. 20. S. 497–510.
338. *Типцова-Яковлева В.Г., Дворцан А.Г., Семенова И.Б.* // *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25. С. 686–690.
339. *Иванов В.М., Бусев А.И., Смирнова Л.И.* и др. // Там же. 1970. Т. 25. С. 1149–1153.
340. *Yoshimura W.* // *Jap. Analyst.* 1976. Vol. 25. P. 726–730.
341. *Narada Y.* // *Ibid.* 1982. Vol. 31. P. 130–134.
342. *Buchanon A.S., Hannaker P.* // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56. P. 1379–1382.
343. *Reumont T.M., Dubois R.J.* // *Anal. chim. acta.* 1971. Vol. 56. P. 1–6.
344. *Павленко Л.И., Малофеева Г.И., Симонова Л.В.* и др. // *Журн. аналит. химии.* 1974. Т. 29. С. 1122–1129.
345. *Iessuè R., Taroli C.* // *Rass. chim.* 1978. Vol. 30. P. 75–80.
346. *Золотовацкая Э.С., Бланк А.Б., Беленко Л.Е.* и др. // *Журн. аналит. химии.* 1981. Т. 36. С. 1518–1521.
347. *Maguar V., Kauffmann G.* // *Talanta.* 1975. Vol. 22. P. 267–272.
348. *Чмиленко Ф.А., Смирная В.С., Чуйко В.Т.* // *Журн. аналит. химии.* 1973. Т. 28. С. 2176–2178.
349. *Hirose A., Ishii D.* // *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.* 1972. № 10. P. 1996–1998.
350. *Hirose A., Ishii D.* // *Ibid.* 1974. Vol. 12. P. 17–26.
351. *Каплин Б.Я., Ширяева О.А.* // *Науч. тр. Н.-и. и проект. ин-та редкомет. пром-сти.* 1976. № 71. С. 49–52.
352. *Berndt H., Jackwerth E.* // *Ztschr. anal. Chem.* 1977. Bd. 283. S. 15–21.
353. *Jackwerth E., Graffmann G., Lohmar J.* // *Ibid.* 1969. Bd. 247. S. 149–154.
354. *Кузнецов В.И.* // *Журн. аналит. химии.* 1954. Т. 9. С. 199–207.
355. *Кузнецов В.И., Мясоедова Г.В.* // *Применение меченых атомов в аналитической химии.* М.: ГЕОХИ АН СССР, 1955. С. 24–28.
356. *Кузнецов В.И.* // *Тр. комис. по аналит. химии АН СССР.* 1955. Т. 6 (9). С. 249–267.
357. *Кузнецов В.И., Мясоедова Г.В.* // Там же. 1958. Т. 9 (12). С. 76–88.
358. *Кузнецов В.И.* // Там же. 1965. Т. 15. С. 279–295.
359. *Мясоедова Г.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1966. Т. 21. С. 598–605.
360. *Кузнецов В.И., Акимова Т.Г.* // *Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосаждителями.* М.: Атомиздат, 1968. 232 с.
361. *Кузнецов В.И., Мясоедова Г.В.* // *Материалы совещ. по вопросам производства и применения индия, галлия, таллия.* М.: Гиредмет, 1960. Ч. 1. С. 165.
362. *Кузнецов В.И., Горшкова В.В.* // *Радиохимия.* 1963. Т. 5. С. 93–97.

363. *Tarrtmeyer W.P., Pickett E.E.* // *Anal. Chem.* 1962. Vol. 34. P. 1709--1712.
364. *Кузнецов В.И., Мясоедова Г.В.* // Применение фотометрических методов анализа при контроле качества материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1963. Вып. 1. С. 16--18.
365. *Кузнецов В.И., Горшков В.В., Акимова Т.Г.* и др. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. С. 296--306.
366. *Шленская В.И., Хвостова В.П., Булакова В.И.* // *Журн. аналит. химии.* 1974. Т. 29. С. 314--323.
367. *Морошкина Т.М., Савинова Г.Г.* // Там же. 1969. Т. 25. С. 1165--1167.
368. *Вирцаас М.В., Веверис О.Э., Банковский Ю.А.* // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 202.
369. *Scheubeck E.* // *Mikrochim. acta.* 1980. № 2. S. 283--290.
370. *Krishnamurty K.V., Reddy M.M.* // *Anal. Chem.* 1977. Vol. 49. P. 222--226.
371. *Yamamoto Y., Sugita M., Ueda K.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1982. Vol. 55. P. 742--745.
372. *Caravajal G.S., Mahan K.I., Leyden D.E.* // *Anal. chim. acta.* 1982. Vol. 135. P. 205--214.
373. *Smith C.L., Motooka M., Willson R.* // *Anal. Lett.* 1984. Vol. A17. P. 1715--1730.
374. *Puri B.K., Gupta A.K., Katyal A.K.* et al. // *Intern. Lab.* 1985. Nov-Dec. P. 60--66.
375. *Hussain M.F., Bansal R.K., Puri B.K.* // *Analyst.* 1985. Vol. 110. P. 1131--1136.
376. *Mehta M.C., Puri B.K., Iwasaka K.* et al. // *Analyst.* 1985. Vol. 110. P. 791--793.
377. *Назаренко В.А., Грекова И.М.* // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31. С. 2137--2141.
378. *Bett H., Ryan D.E.* // *Anal. chim. acta.* 1984. Vol. 166. P. 189--197.
379. *Горшков В.В., Мехрюшова Л.И., Смахтин Л.А.* и др. // Тр. по химии и хим. технологии. 1975. № 1 (40). С. 100--102.
380. *Челюкова М.Н., Бусев А.И., Косарева Т.М.* // *Журн. аналит. химии.* 1981. Т. 36. С. 230--235.
381. *Брайнина Х.З.* Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972. 192 с.
382. *Hiro K., Kawahara A.* // *Jap. Analyst.* 1974. Vol. 23. P. 1075--1079.
383. *Lund W., Thomassen Y., Dule P.* // *Anal. chim. acta.* 1977. Vol. 93. P. 53--60.
384. *Lund W., Larsen B.V.* // *Ibid.* 1974. Vol. 70. P. 299--310.
385. *Barley G., Matcusek J.* // *Anal. Chem.* 1977. Vol. 49. P. 2031--2035.
386. *Jensen F.O., Dolezal J., Langmuhr F.J.* // *Anal. chim. acta.* 1974. Vol. 72. P. 245--250.
387. *Красильщик В.З., Манова Т.Г.* // *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 30. С. 971--975.
388. *Красильщик В.З., Штейнберг Г.А.* // Там же. 1971. Т. 26. С. 1903--1907.
389. *Красильщик В.З., Манова Т.Г., Рагинская Л.К.* и др. // *Завод. лаб.* 1973. Т. 39. С. 935--936.
390. *Красильщик В.З., Штейнберг Г.А.* // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1978. Вып. 40. С. 160--167.
391. *Красильщик В.З., Яковлева А.Ф.* // Получение и анализ особо чистых веществ. Горький: Горьк. унт, 1974. С. 174--177.
392. *Красильщик В.З., Яковлева А.Ф.* // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1975. Вып. 37. С. 183--189.
393. *Takata Y., Hirota K., Sakai K.* // *Jap. Analyst.* 1975. Vol. 24. P. 703.
394. *Thomassen Y., Larsen B., Langmuhr F.* et al. // *Anal. chim. acta.* 1976. Vol. 83. P. 103--110.
395. *Voland G., Tschöpel P., Tölg G.* // *Ibid.* 1977. Vol. 90. P. 15--19.
396. *Mizuike A., Mitsuwa N., Yamagai K.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1969. N 1. P. 253--255.
397. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа: основы теории и применение. М.: Мир, 1985. 504 с.
398. *Красильщик В.З., Яковлева А.Ф., Штейнберг Г.А.* // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1972. Вып. 34. С. 156--172.
399. *Красильщик В.З., Манова Т.Г., Яковлева А.Ф.* // Там же. 1973. Вып. 35. С. 171--179.
400. *Hoshino Y., Utsunomija T., Fukui K.* // *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.* 1977. N 6. P. 808--811.
401. *Красильщик В.З., Манова Т.Г., Кузнецова Н.И.* // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1974. Вып. 39. С. 154--161.

402. Красильщик В.З., Манова Т.Г., Марковская Т.И. // Там же. 1975. Вып. 37. С. 194–200.
403. Юделевич И.Г., Захарчук Н.Ф., Каламбет Г.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. № 14, вып. 2. С. 97–100.
404. Красильщик В.З., Яковлева А.Ф. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1973. Вып. 21. С. 102–104.
405. Salin E.D., Habib M. // Anal. Chem. 1984. Vol. 46. P. 1186–1188.
406. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.
407. Вьдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир. 1980. 280 с.
408. Lexa J., Strlík K. // Chem. listy. 1985. Vol. 79. P. 58–70.
409. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М.-Ф. Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия, 1985. 264 с.
410. Красильщик В.З., Яковлева А.Ф. // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1971. Вып. 33. С. 152–157.
411. Красильщик В.З., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 2045–2056.
412. Катаевский Н.Н., Еременко В.Я. // Гидрохим. материалы. 1974. Т. 61. С. 110–116.
413. Woodgriff R., Siemer D. // Appl. Spectrosc. 1969. Vol. 23. P. 38–41.
414. Dowson J., Ellis D., Hartley T. et al. // Analyst. 1974. Vol. 99. P. 602–606.
415. Heinrichs H. // Ztschr. anal. Chem. 1975. Bd. 273. S. 197–201.
416. Fairless C., Bord A.J. // Anal. Lett. 1972. Vol. 5. P. 433–438.
417. Красильщик В.З., Яковлева А.Ф., Штейнберг Г.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 1897–1902.
418. Красильщик В.З., Манова, Т.Г., Кузнецова Н.И. // Там же. 1977. Т. 32. С. 837–840.
419. Березин И.А. // Завод. лаб. 1968. Т. 34, № 11. С. 1318–1320.
420. Dogan S., Haerdi W. // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 76. P. 345–354.
421. Boslett J.J.A., John A., Towns R.L.R. et al. // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 1734–1737.
422. Ando E., Tanabe M. // Shimadzu Rev. 1973. Vol. 30. P. 63–67.
423. Sobkowska A., Balinska M. // Microchim. acta. 1975. N 2. S. 227–234.
424. Stitz E., Simmer J. // Anal. Chem. 1954. Vol. 26. P. 304–307.
425. Бабина Ф.Л., Карабаш А.Г., Пейзулаев Ш.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. С. 501–505.
426. Гладышев В.П., Сынков Д.П., Еникеев Р.Ш., и др. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. С. 213–223.
427. Jaskolska H., Rowińska L., Radwan M. // J. Radioanal. Chem. 1974. Vol. 20. P. 419–428.
428. Липчинский А.Л. // Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13. С. 402–407.
429. Брайнина Х.З., Крапивкина Т.А. // Там же. 1967. Т. 22. С. 1382–1386.
430. Брайнина Х.З., Сапожкова Э.Я. // Там же. 1966. Т. 21. С. 807–812.
431. Нейман Е.Я., Петрова Л.Г., Игнатов В.И. // Там же. 1978. Т. 33. С. 1496–1501.
432. Нейман Е.Я., Брайнина Х.З. // Там же. 1975. Т. 30. С. 1073–1079.
433. Липчинская Л.И., Захаров М.С., Пнев В.В. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука. 1977. С. 139.
434. Нейман Е.Я., Долгополова Г.М. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 976–991.
435. Брайнина Х.З., Фокина Л.С., Федорова Н.Д. // Там же. 1978. Т. 33. С. 225–229.
436. Парубочная К.С., Пнев В.В., Захаров М.С. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука. 1977. С. 140.
437. Каплин А.А., Хахакина Т.И., Восновид В.Г. и др. // Электрохимические методы анализа: Тез. II Всесоюз. конф. по электрохим. методам анализа (Томск, 1985). Томск, 1985. Ч. 1. С. 52.
438. Когухин В.А., Башкатов А.В. // Там же. С. 58.
439. Ginastinghat J., Ang K.P., Ngo C.C. et al // J. Electroanal. Chem. 1985. Vol. 186. P. 51–61.

440. Mann A.W., Lintern M.J. // Austral. Water Resour. Counc. Techn. Pap. 1984. N 83. 80 p.; РЖХим. 1985. 6Г67.
441. Wang J. // Amer. Lab. 1983. Vol. 15. P. 14, 16, 20–23.
442. Yamada T., Okazaki S., Fujinaga T. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1978. Vol. 56. P. 225–241.
443. Nakata R., Okazaki S., Fujinaga T. // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1980. N 10. P. 1615–1620.
444. Теньковцев В.В. // Завод. лаб. 1955. Т. 21. С. 525–527.
445. Tarafdar S.A., Rahman M. // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1983. Bd. 316. S. 715.
446. Fu B., Ure A.M., West T.S. // Anal. chim. acta. 1983. Vol. 153. P. 95–104.
447. Добычин С.Л., Алексовский В.Б. // Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета. 1958. Вып. 48. С. 22, 34, 45, 49.
448. Szakov J. // Proc. XIX Coll. Spectrosc. Intern. Debrecen, Hungary, 1967. P. 219.
449. Козловский М.Т. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. С. 132–140.
450. Цимергакл В.А., Хаймович Р.С. // Завод. лаб. 1948. Т. 14. С. 1289, 1313.
451. Вирцакс М.В., Веверис О.Э. // Активационный анализ. Рига: Зинатне, 1976. С. 53–62.
452. Гладышев В.П. // Успехи полярографии с накоплением. Материалы Всесоюз. конф. "Амальгамная полярография с накоплением и ее применение в научных исследованиях". Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1973. С. 184.
453. Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Соболева Л.Н. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 1881–1884.
454. Mizuike A., Fukuda K., Sakamoto T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. Vol. 46. P. 3596–3598.
455. Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Соболева Л.Н. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 2395–2399.
456. Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Наумова Е.А. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 146.
457. Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Жданова Г.Н. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 238–240.
458. А.с. 160900 СССР, МКИ G01n. Способ определения примесей металлов, содержащихся в ртути, для последующего спектрального анализа / Н.М. Кузьмин, М.С. Матюхина. Оpubл. в Б.И., 1964. № 5.
459. Koch W. Metallkundliche Analyse. Zusammensetzung, Struktur und Habitus der Phasen in heterogenen Legierungen. Düsseldorf; Stahleisen; Weinheim: Bergstr. Chem., 1965. 497 S.
460. Modern Methods of State Analysis of Steels. Tokyo: AGNE Publ. Inc., 1979.
461. Jackwerth E., Kulok A. // Ztschr. anal. Chem. 1971. Bd. 257. S. 28–33.
462. Jackwerth E., Doring F., Lohmar J. et al. // Ibid. 1972. Bd. 260. S. 177–184.
463. Höhn R., Jackwerth E. // Spectrochim. acta B. 1974. Vol. 29. P. 225–229.
464. Jackwerth E., Messerschmidt J. // Ztschr. anal. Chem. 1975. Bd. 274. S. 205–206.
465. Jackwerth E., Messerschmidt J. // Anal. chim. acta. 1976. Vol. 87. P. 341–351.
466. Höhn R., Jackwerth E. // Ztschr. anal. Chem. 1976. Bd. 282. S. 21–23.
467. Jackwerth E., Messerschmidt J., Höhn R. // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 94. P. 225–236.
468. Höhn R., Jackwerth E. // Ztschr. anal. Chem. 1978. Bd. 289. S. 47–48.
469. Хаанг С.-Т., Каммермейер С.Т. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
470. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 230 с.
471. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 232 с.
472. Хаева Л.Х., Заринский В.А., Рябухин В.А. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 66–70.
473. Хаева Л.Х., Рябухин В.А., Заринский В.А. // Там же. С. 2023–2025.
474. Москвин Л.Н., Мартыш Г.Г., Черешкович Ю.Л. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 430–432.
475. Cox J., Carlson R. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 130. P. 313–321.

476. Москвин Л.Н., Калинин Н.Н., Годон Л.А. // Атомная энергия. 1974. Т. 36, № 3. С. 198–200.
477. Москвин Л.Н., Калинин Н.Н., Годон Л.А. // Там же. 1975. Т. 39, № 1. С. 94–96.
478. Москвин Л.Н., Калинин Н.Н., Годон Л.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 2396–2400.
479. Москвин Л.Н., Калинин Н.Н., Годон Л.А. // Там же. 1977. Т. 32. С. 1899–1903.
480. Bock R. Methoden der Analytischen Chemie: Eine Einführung. Bd 1. Trennungsmethoden. Weinheim: Bergstr. Chem., 1974. 362 S.
481. Moody G.Y., Thomas Y.D.R. Practical electrophoresis / Ed. Y.D. Cook. London: Merrow Techn. library. Pract. Sci., 1975. 104 p.
482. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М.: Химия, 1979. 328 с.
483. Бочкова Л.П., Степанов А.В., Корчемная Е.К. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 142–145.
484. Ribeiro L., Mitidieri E., Affonso O.R. Paper Electrophoresis. A review of methods and results. Amsterdam; London: Elsevier Publ. Co., 1961. 463 p.
485. Blasius E., Ehrhardt T. // Talanta. 1979. Vol. 26. P. 713–716.
486. Aitzetmüller K., Buchtela K., Hecht F. et al. // Mikrochim. acta. 1966. N 3. S. 1101–1113.
487. Михайлов В.А., Корниевич М.В. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 2184–2190.
488. Михайлов В.А., Корниевич М.В., Очиранопова Д.Д. // Тр. по химии и хим. технологии (Горький). 1973. № 4 (35). С. 86–88.
489. Михайлов В.А., Богданова Д.Д. Электроперенос в жидких мембранах. Теория и приложение. Новосибирск: Наука, 1978. 220 с.
490. Yudelevich I., Shelpakova I. // 6 Intern. Symp. High-Purity Mater. Sci. and Technol. (Dresden, 1985): Proc. 2: Characterization. Oberlungwitz, 1985. P. 268.
491. Bächmann K. // Talanta. 1982. Vol. 29. P. 1–25.
492. Nakahara T. // Progr. Anal. Atom. Spectrosc. 1983. Vol. 6. P. 163–223.
493. Sachini V.Em., Craiu M., Ivana E. // Rev. roum. chim. 1974. Vol. 19. P. 165–167.
494. Dolinšek F., Štupar J. // Analyst. 1973. Vol. 98. P. 841–850.
495. Sheaffer J.D., Mulvey G., Skogerboe R.K. // Anal. Chem. 1978. Vol. 50. P. 1239–1242.
496. Pickford C.J., Rossi G. // Analyst. 1972. Vol. 97. P. 647–652.
497. Torok G., Nagy L.G., Ruip J. // Abstrs Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. New Jersey: Pittsburgh. Pa., 1980. P. 703; РЖХим. 1982. 17Г254.
498. Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. С. 451–453.
499. Kershner N.A., Joy E.F., Barnard A.J. // Appl. Spectrosc. 1971. Vol. 25. P. 542–549.
500. Kuzma Z., Oldak M., Rzeszotarska J. et al. // Chem. anal. (PRL). 1973. Vol. 18. S. 447–453.
501. Ларин Н.В., Шишов В.Н., Крылов В.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 2193–2197.
502. Десятых Г.Г., Шишов В.Н., Пименов В.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 464–467.
503. Takahashi M., Yoshida Z., Aoyagi H. et al. // Microchim. acta. 1974. N 2. S. 329–338.
504. Harrison S.H., La Fleure P.D., Zoller W.H. et al. // Commer. Nat. Stand. Spec. Publ. 1977. N 492. P. 148–151.
505. Lieser K.H., Calmano W., Heuss E. et al. // J. Radioanal. Chem. 1977. Vol. 37. P. 717–726.
506. Erickson M.D., Giguere M.T., Whitaker D.A. // Anal. Lett. A. 1984. Vol. 14. P. 841–857.
507. Пейзулаев Ш.И. Спектральные методы аналитического контроля веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ. 1969. 31 с.
508. Баринян В.М., Айдаров Т.К. // Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. С. 402–403.
509. Фраткин З.Г., Волохова М.И., Поливанова Н.Г. // Звезд. лаб. 1961. Т. 27. С. 846–848.
510. Анализ следов элементов. Материалы симпозиума по анализу следов, проводившемуся

- ся в Нью-Йорке Академией медицины в ноябре 1955 г. / Пер. с англ. под ред. Д.И. Рябчикова. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 624 с.
511. Ng S.K., Lai P.T. // Appl. Spectrosc. 1972. Vol. 26. P. 369–372.
512. Farhan F.M., Pazanden H. // Analysis. 1975. Vol. 3. P. 201–204.
513. Постоговар Г.И., Федцова В.Д. // Завод. лаб. 1984. Т. 50. № 6. С. 37–39.
514. Горбунова Л.Б., Кутейников А.Ф., Авдеенко М.А. и др. // Завод. лаб. 1975. Т. 41. С. 178–179.
515. Joshi B.D., Bangia T.R., Dalvi A.G.I. // Microchim. acta. 1974. N 5. S. 829–838.
516. Patterson J.E. // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. P. 1087–1091.
517. Володина М.А., Горшкова Т.А., Арутюнова А.С. и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 144–148.
518. Williams E.V. // Analyst. 1982. Vol. 107. P. 1006–1013.
519. Brenna J.T., Morrison G.H. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 2791–2793.
520. Knapp G. // Trends Anal. Chem. 1984. Vol. 3. P. 182–185.
521. Kaiser G., Götz D., Schoch P. et al. // Talanta. 1975. Vol. 22. P. 889–899.
522. Kaiser G., Götz D., Tölg G. et al. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1978. Bd. 291. S. 278–281.
523. Сухневич В.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 27. С. 780–784.
524. Hulanicki A., Karwowska R. // Chem. anal. (PRL). 1977. Vol. 22. S. 637–644.
525. Bajo S., Suter U., Aeschliman B. // Anal. chim. acta. 1983. Vol. 149. P. 321–335.
526. Jackwerth E., Gomišček S. // Pure and Appl. Chem. 1984. Vol. 56. P. 479–489.
527. Nakashima R., Kameta E., Shibata S. // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33. P. 343–350.
528. Jackson C.J., Porter D.G., Dennis A.L. et al. // Anal. 1978. Vol. 103. P. 317–331.
529. Lautenschläger W. // Beckmann Inform. 1976. N 2. S. 3–7.
530. Малютина Т.М., Намерина Е.Г., Ширлева О.А. Химическая подготовка проб при анализе материалов редкометаллической и полупроводниковой промышленности // Производство редких металлов и полупроводниковых материалов. Обзорная информация. М.: ЦНИИ экономики и информации цветной металлургии, 1985. Вып. 3. 64 с.
531. Чупахин М.С., Сухановская А.И., Красильщик В.З. и др. Методы анализа чистых реактивов. М.: Химия, 1984. 280 с.
532. Карабаш А.Г., Пейзулаев Ш.И., Слюсарева Л.И. // Материалы X Всесоюз. совещ. по спектроскопии (Львов, 1956). Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1958. С. 556–559.
533. Карабаш А.Г., Пейзулаев Ш.И., Сотников Н.П. и др. // Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР. 1960. Т. 12. С. 108–120.
534. Сотников Н.П., Романова Л.С., Пейзулаев Ш.И. др. // Там же. С. 151–159.
535. Музгин В.Н., Золотавин В.Л., Гаврилов Ф.Ф. // Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. С. 111–116.
536. Малахов В.В., Протопопова Н.П., Трухачева В.А. и др. // Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР. 1968. Т. 16. С. 89–93.
537. Малахов В.В., Протопопова Н.П., Трухачева В.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. № 9, вып. 4. С. 78–82.
538. Малахов В.В., Юделевич И.Г., Протопопова Н.П. и др. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 575–579.
539. Красильщик В.З. // Завод. лаб. 1976. Т. 42. С. 153–155.
540. Kim Guk Hong, Li Yong Sik, Kim Gwang Sung // Punsok Khvakhak. 1971. Vol. 9. P. 111–116; РЖХим. 1972. 9Г129.
541. Фраткин З.Г. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. С. 170–172.
542. Зильберштейн Х.И., Никитина О.Н. // Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. С. 78–81.
543. Василевская Л.С., Садофьева С.А., Ноткина М.А. и др. // Завод. лаб. 1962. Т. 28. С. 678–682.
544. Баранова Л.Л., Берлинер Л.Д., Каплан Б.Я. и др. // Там же. 1984. Т. 50, № 5. С. 10–12.
545. Kato A., Osimi Y., Miyake Y. // Bull. Govt. Ind. Res. Inst. Osaka. 1972. Vol. 23. P. 167–171.
546. Маслова А.И., Трофимов Н.В., Романова Л.В. и др. // Завод. лаб. 1982. Т. 48. № 5. С. 6–7.
547. Бродская Б.Д., Ноткина М.А., Меньшова Н.П. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 151–154.

548. Фраткин З.Г., Поливанова Н.Г. // Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. С. 462–464.
549. Сендал Е.Б. Определение следов металлов. М: Госхимиздат, 1949. С. 26.
550. Кузнецов Л.Б., Беллев В.Н., Ковалев Г.Г. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1800–1807.
551. Кузнецов Л.Б., Беллев В.Н., Балуда В.П. // Там же. 1984. Т. 39. С. 215–220.
552. Nicolas D.J. // Anal. chim. acta. 1971. Vol. 55. P. 59–66.
553. Guilmont J., Bouchard A., Pichett M. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 62–64.
554. Luke C.L. // Anal. Chem. 1955. Vol. 27. P. 1150–1154.
555. Olafsson J. // Anal. chim. acta. 1974. Vol. 68. P. 207–211.
556. Nishimura M., Matsunaga K., Konishi S. // Jap. Analyst. 1975. Vol. 24. P. 655.
557. Сидоренко А.Н., Туманов А.А. // Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. С. 52–54.
558. Ramírez-Muñoz J. // J. flame Notes (Beckman). 1957. N 1. P. 45–48.
559. Ризин В.И., Верхотуров Г.Н. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 1965–1970.
560. Ризин В.И. // Там же. 1979. Т. 34. С. 1569–1573.
561. Godden R.G., Thomerson D.R. // Analyst. 1980. Vol. 105. P. 1137–1156.
562. Goulier J.E. // Abstrs Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. New Jersey, 1981. Monroeville, 1981. P. 129; РЖХим. 1982. 10Г175.
563. Pruszkowska E., Barrett P., Ediger R. et al. // Atom. Spectrosc. 1983. Vol. 4. P. 94–98.
564. Liversage R.R., van Loon J.C. // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 161. P. 275–283.
565. Welz B., Wiedeking E. // Intern. Symp. Microchem. Techn. 1977. Davos, 1977. Abstr. S. 1. S.a. P. 167; РЖХим. 1978. 1Г15.
566. Whiteside P.J., Dymott T.C., Küllmer G. et al. // Chem. Lab. und Betr. 1985. Bd. 36. S. 21–24.
567. May T.W., Johnson J.L. // Atom. Spectrosc. 1985. Vol. 6. P. 9–15.
568. Vijan P.N., Wood G.R. // Atom. Absorpt. Newlett. 1974. Vol. 13. P. 33–37.
569. Kuldvere A. // Atom. Spectrosc. 1980. Vol. 1. P. 138–142.
570. Arbab-Zavar M.H.; Howard A.G. // Analyst. 1980. Vol. 105. P. 744–750.
571. Barnett N.W., Chen L.S., Kivbright C.T. // Spectrochim. acta B. 1984. Vol. 34. P. 1141–1147.
572. Tanaka S., Kaneko M., Konno Y. et al. // Jap. Analyst. 1983. Vol. 32. P. 535–541.
573. Crock J.G., Lichte F.E. // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 144. P. 223–233.
574. Trashima S. // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33. P. 561–563.
575. Agemian H., Bedek E. // Anal. chim. acta. 1980. Vol. 119. P. 323–330.
576. Subramanian K.S. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1981. Bd. 305. S. 382–386.
577. Narasaki H., Ikeda M. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 2059–2063.
578. Chan C.C.Y., Baig M.W. // Anal. Lett. 1984. Vol. A17. P. 143–155.
579. Бровко И.А., Турсунов А., Пуш М.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1768–1772.
580. Subramanian K.S., Sastri V.S. // Talanta. 1980. Vol. 27. P. 469–472.
581. Nakahara T. // Appl. Spectrosc. 1983. Vol. 37. P. 539–545.
582. Chou P.P., Jaynes P.K., Balley J.L. // J. Anal. Toxicol. 1984. Vol. 8. P. 158–160.
583. Aström O. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 190–192.
584. Yan Du, Yan Zhang, Cheng Guang-Chen, Li An-Mo. // Talanta. 1984. Vol. 31. P. 133–134.
585. Hambrick G.A., Froelich P.N., Andreae M.O. et al. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 421–424.
586. Matsumoto K., Ishiwatari T., Fujiwara K. // Ibid. P. 1545–1548.
587. Mohr F., Luft B., Bombach H. // Jenaer Rdsch. 1983. Bd. 28. S. 120–122.
588. Ифани В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 366 с.
589. Fractional Distillation / Ed. M.Zief., W.R. Wilcox. New York: Marcel Dekker, 1967. Vol. 1. 714 p.
590. Видорович В.Н., Вольпяк А.Е., Курдюмова Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. 200 с.
591. Киргицев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации. М.: Наука, 1977. 254 с.
592. Киргицев А.Н., Исаенко В.А., Кисиль И.И. и др. Управляемая кристаллизация в трубчатом контейнере. Новосибирск: Наука, 1978. 254 с.

593. *Бланк А.Б.* Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. М.: Химия, 1986. 184 с.
594. *Бланк А.Б.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1939–1945.
595. *Киргинцев А.Н.* // Физика металлов и металловедение. 1968. Т. 26. С. 101–105.
596. *Бланк А.Б.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1973. Вып. 2. С. 189–195.
597. *Бланк А.Б., Афанасиади Л.И., Золотовицкая Э.С.* и др. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1969. Вып. 5, ч. 1. С. 78–86.
598. *Бланк А.Б., Афанасиади Л.И.* // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. Ч. 1. С. 30–41.
599. *Бланк А.Б., Золотовицкая Э.С., Афанасиади Л.И.* и др. // Укр. хим. журн. 1971. Т. 37. С. 70–76.
600. *Киргинцев А.Н.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 1719–1724.
601. *Бланк А.Б., Афанасиади Л.И.* // Там же. 1970. Т. 25. С. 2085–2093.
602. *Бланк А.Б., Афанасиади Л.И., Золотовицкая Э.С.* и др. // Там же. С. 2291–2296.
603. *Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г.* // Там же. 1971. Т. 26. С. 1725–1730.
604. *Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г., Зильберфайн З.В.* // Там же. 1973. Т. 28. С. 1069–1075.
605. *Киргинцев А.Н., Горбачева И.И.* // Там же. 1968. Т. 23. С. 336–340.
606. *Золотовицкая Э.С., Бланк А.Б., Афанасиади Л.И.* и др. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 155–156.
607. *Бланк А.Б., Афанасиади Л.И., Эспериандова Л.П.* // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 221–224.
608. *Бланк А.Б., Эспериандова Л.П., Комишан Н.И.* и др. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 154–155.
609. *Бланк А.Б., Эспериандова Л.П., Манжелей Л.С.* и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 437–440.
610. *Чепурная В.Г., Бланк А.Б.* // Там же. 1973. Т. 28. С. 1016–1018.
611. *Бланк А.Б., Эспериандова Л.П.* // Там же. 1982. Т. 37. С. 940–942.
612. *Бланк А.Б., Чепурная В.Г.* // Там же. 1972. Т. 27. С. 2035–2040.
613. *Бланк А.Б., Чепурная В.Г.* // Там же. 1974. Т. 29. С. 1006–1008.
614. *Бланк А.Б., Чепурная В.Г., Эспериандова Л.П.* и др. // Там же. С. 1705–1709.
615. *Бланк А.Б., Шевцов Н.И., Золотовицкая Э.С.* // Там же. 1975. Т. 30. С. 2036–2039.
616. *Бланк А.Б., Шевцов Н.И., Коган И.Г.* // Там же. 1976. Т. 31. С. 1018–1020.
617. *Бланк А.Б., Шевцов Н.И.* // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 153–154.
618. *Коновалов Э.Е., Пейзулаев Ш.И.* // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. С. 375–391.
619. *Вигдорович В.Н.* // Завод. лаб. 1965. Т. 31. С. 568–573.
620. *Schildknecht H.* // Anal. chim. acta. 1967. Vol. 38. P. 261–264.
621. *Downarowicz J.* // Chem. anal. (PRL). 1959. Vol. 4. S. 643–645.
622. *Коновалов Э.Е., Пейзулаев Ш.И., Пинчук Г.П.* и др. // Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18. С. 624–633.
623. *Коновалов Э.Е., Пейзулаев Ш.И.* // Там же. 1967. Т. 22. С. 736–740.
624. *Коновалов Э.Е., Пейзулаев Ш.И., Емельянов В.П.* // Там же. 1963. Т. 18. С. 1500–1501.
625. Пат. 3432753 (США, кл. 324–71; G01n. Метод анализа материалов для определения в них примесей; РЖХим. 1970. 9Г173П.
626. *Красулина Б.С., Иванов Ю.М., Яковлева В.Г.* и др. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 157.
627. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник / Под ред. И.Ф. Барышникова. М.: Металлургия, 1978. 432 с.
628. *Haffty L., Riley L.B., Goss W.D.* // Geol. Surv. Bull. 1977. N 1145. 58 p.

629. Здорова Э.П., Попова Н.Н., Кондулинская М.А. // Завод. лаб. 1977. Т. 43. С. 926–929.
630. *Diamantatos A.* // *Anal. chim. acta.* 1977. Vol. 91. P. 281–285.
631. Колосова Л.П., Новацкая Н.В., Виницкая Е.Г. // Завод. лаб. 1976. Т. 42. С. 508–510.
632. Фишкова Н.Л., Здорова Э.П., Попова Н.Н. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 806–808.
633. Гринзайд Е.Л., Колосова Л.П., Надежина Л.С. и др. // Завод. лаб. 1978. Т. 44. С. 682–685.
634. Гринзайд Е.Л., Надежина Л.С., Колосова Л.П. и др. // Там же. 1976. Т. 42. С. 420–421.
635. Биммиш Ф. // Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. С. 202.
636. Анисимов С.М. // Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М.: Металлургиздат. 1960. С. 7.
637. *Faye G.H., Moloughney P.E.* // *Talanta.* 1972. Vol. 19. P. 269–272.
638. Личадеев В.В., Деметьева А.К., Лукичева М.П. и др. // Науч. тр. Сиб. н.-и. и проект. ин-та цвет. металлургии. 1971. № 4. С. 225–230.
639. Верхогуров Г.Н., Лехтарникова Т.И., Зеленцова А.М. // Там же. 1972, № 5. С. 16–21.
640. *Hoffman E.L., Naldrett A.J., Loon J.C.* et al. // *Anal. chim. acta.* 1978. Vol. 102. P. 157–166.
641. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 2155–2160.
642. Кузнецов А.П., Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 164–165.
643. Дашилова Ф.И., Оробинская В.А., Парфенова В.С. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 2142–2146.
644. Артемьев Н.А., Макаров Д.Ф., Шестаков В.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 1010–1012.
645. Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н., Ерошевич Т.А. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 1215–1218.
646. Кириллов В.П., Калинин С.К., Покровский Е.Н. и др. // Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 163–164.
647. Артемьев О.И., Степанов В.М., Ковельская Г.Е. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 493–498.
648. Артемьев О.И., Киселев Б.Г., Степанов В.М. // Там же. С. 2163–2167.
649. *Djojodibrotto H., Liang O.B., Suaryani Y.* et al. // *Abstrs Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* Cleveland, Ohio; Pittsburgh, Pa. 1977. P. 421; РЖХим. 1978. 16Г180.
650. Чалков Н.Я., Устинов А.М. // Завод. лаб. 1967. Т. 33. С. 447–449.
651. Кулигин В.М., Здорова Э.П., Попова Н.Н. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 1702–1705.
652. Лейпунская Д.И., Савосин С.И., Дрынкин В.И. и др. // Завод. лаб. 1971. Т. 37. С. 1471–1473.
653. Гурин П.А., Чечулин Л.И. // Науч. тр. Иркут. НИИ ред. и цвет. металлов. 1976. № 28. С. 54–56.
654. Георгиева Г.Т. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 740–744.
655. Георгиева Г.Т. // Там же. С. 745–749.
656. *Alexander P.W., Pohn R., Smythe L.E.* // *Talanta.* 1977. Vol. 24. P. 549–554.
657. Никитин В.Н., Полуян В.П. // Сборник науч. тр. Краснояр. политехн. ин-та. 1973. № 15. С. 32–36.
658. Обваленца Л.А., Сидоров В.А., Стратьев А.И. и др. // Тр. Центр. н.-и. геологоразвед. ин-та цвет. и благород. металлов. 1975. № 121. С. 93–98.
659. Александрова Ст. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 322–325.
660. Шестаков В.А., Архипов П.А., Макаров Д.Ф. и др. // Там же. 1974. Т. 29. С. 2176–2180.
661. Колена Е.Г., Арпаджян С.Х., Георгиева З.Т. // Годович. Софийск. ун-т. Хим. фак. 1969–1970 (1972). С. 64, 73.

662. *Diamantatos A.* // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 90. P. 179–184.
663. *Березкин О.П., Лукичев М.П., Карацуба Т.И.* и др. // Науч. тр. Сиб. н.-и. и проект. ин-та цвет. металлургии. 1973. № 6. С. 21–22.
664. *Coombes R.J., Chow A., Wageman R.* // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 421–424.
665. *Diamantatos A.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 165. P. 263–268.
666. *Sim P.G.* // Appl. Spectrosc. 1974. Vol. 28. P. 23–25.
667. *Harris A.M., Len G.J.B., Farrel F.* // Talanta. 1978. Vol. 25. P. 257–262.
668. *Lrippan S., Protropescu M., Ponta T.* // Rev. chim. (RSR). 1974. Vol. 25. P. 833–835.
669. *Сачкова Н.Ф.* // Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971. С. 232–234.
670. *Moloughney P.E.* // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 135–137.
671. *Moloughney P.E., Fage G.H.* // Ibid. 1976. Vol. 23. P. 377–381.
672. *Hoffman E.L., Naldrett A.J., van Loon J.C.* // Anal. chim. acta. 1978. Vol. 102. P. 157–166.
673. *Артемьев О.И., Степанов В.М.* // Завод. лаб. 1982. Т. 48, № 8. С. 1–6.
674. *Микшевич В.Н., Моисеев К.Е., Антонов В.А.* // Активационный анализ. Ташкент: Фан, 1971. С. 127–130.
675. *Самчук А.И., Латыш И.К.* // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. С. 638–640.
676. *Храпай В.П., Гусев Г.М.* // Спектральный анализ в цветной металлургии. М.: Металлургиздат, 1960. С. 308–310.
677. *Карабаш А.Г.* Химико-спектральные методы анализа чистых металлов и их соединений: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1967. 48 с.
678. *Чалков Н.И.* Спектральные и химико-спектральные методы анализа металлов высокой чистоты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО АН СССР, 1973. 24 с.
679. *Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф.* // Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1960. С. 186–190.
680. *Fukuda K., Mizuiki A.* // Jap. Analyst. 1968. Vol. 17. P. 319–322.
681. *Mizuiki A., Hiraike M.* // Pure and Appl. Chem. 1982. Vol. 54. P. 1555–1563.
682. *Sekine K., Onishi H.* // Chemistry (Jap.). 1974. Vol. 29. P. 141–143.
683. *Somasundaran P.* // Separ. Sci. 1975. Vol. 10. P. 93–109.
684. *Hiraike M., Mizuiki A.* // Bunseki. 1978. Vol. 38. P. 96–100.
685. *Nakashima S.* // Analyst. 1978. Vol. 103. P. 1031–1036.
686. *Sik Kim Young, Zeitlin H.* // Anal. Chem. 1971. Vol. 43. P. 1390–1393.
687. *Sik Kim Young, Zeitlin H.* // Separ. Sci. 1972. Vol. 7. P. 1–12.
688. *Voyle D., Zeitlin H.* // Anal. chim. acta. 1974. Vol. 69. P. 27–34.
689. *Tseng Jau-Hwan, Zeitlin H.* // Ibid. 1978. Vol. 101. P. 71–77.
690. *Liang Shu-Chuan, Zhong You-Lan, Wang Zhi* // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1984. Bd. 318. S. 19–21.
691. *Немец С.М., Туркин Ю.И., Зуева В.Л.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1782–1786.
692. *Cabezon L.M., Caballero M., Cela R.* et al. // Talanta. 1984. Vol. 31. P. 597–602.
693. *Nakashima S., Yagi M.* // Anal. Lett. 1984. Vol. A17. P. 1693–1703.
694. *Nakashima S., Yagi M.* // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33. P. T1–T3.
695. *De Carlo E.N., Zeitlin H.* // Anal. Chem. 1981. Vol. 53. P. 1104–1107.
696. *Ujihira Y.* // J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec. 1963. Vol. 84. P. 642–644.
697. *Sekine K.* // Ztschr. anal. Chem. 1975. Bd. 273. S. 103–107.
698. *Sekine K.* // Microchim. acta. 1975. N 4. S. 313–319.
699. *Sekine K., Onishi H.* // Ztschr. anal. Chem. 1977. Bd. 288. S. 47–49.
700. *Андреев И.Ю., Лебедева Л.И., Дрпачинская О.Л.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 694–696.
701. *Nozaki T., Kato K., Okamura K.* et al. // Jap. Analyst. 1983. Vol. 32. P. 479–482.
702. *Skorko-Trubula Z., Kozínska E.* // Chem. anal. (PRL). 1981. Vol. 26. S. 581–592.
703. *Aoyama M., Hobo T., Suzuki S.* // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 129. P. 237–241.
704. *Hobo T., Sudo Y., Suzuki S.* et al. // Jap. Analyst. 1978. Vol. 27. P. 104–108.
705. *Sekine K., Onishi H.* // Anal. chim. acta. 1972. Vol. 62. P. 468–471.
706. *Berg E.W., Downey D.M.* // Ibid. 1980. Vol. 120. P. 237–248.
707. *Marczenko Z.* // Pure and Appl. Chem. 1985. Vol. 57. P. 849–854.
708. *Marczenko Z., Balcerzak M., Pasen H.* // Mikrochim. acta. 1982. II, N 5/6. S. 371–381.

709. *Oikawa K., Hashimoto Y., Yanagisawa S.* // J. Spectrosc. Soc. Jap. 1974. Vol. 23. P. 111–127.
710. *Tesaford I.* // Chem. listy. 1974. Vol. 68. P. 12–22.
711. *Krishnamurty G., Saraswathy K.M., Thomas O.* // Govt. India Atom. Energy Commis. [Rept.]. 1974. N 749. 21 p.
712. *Janssens M., Dams R.* // Anal. chim. acta. 1974. Vol. 70. P. 25–33.
713. *Sigima A., Skogerboe R.K.* // Ibid. 1978. Vol. 97. P. 1–11.
714. *Forest J., Newman L.* // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 1579–1584.
715. *Magyar B., Vonmont H.* // Ztschr. anal. Chem. 1976. Bd. 280. S. 115–120.
716. *Александров Н.Н., Гукия Г.С., Гунченко А.И. и др.* // Тр. Гл. геофиз. обсерв. 1974. № 314. С. 104–113.
717. *Noller B.N., Bloom H., Parker C.R.* // 5th Intern. Conf. Atom. Spectrosc. Clayton, 1975. Melbourne, 1975. A12.
718. *Oda S., Kubo H., Kamada H.* // Jap. Analyst. 1975. Vol. 24. P. 66–68.
719. *Wiedner W., Nathansen H., Thümmler G. et al.* // Ztschr. gesamte Hyg. 1974. Bd. B20. S. 4–7.
720. *Vijan P.N., Wood G.R.* // Atom. Absorpt. Newslett. 1974. Vol. 13. P. 33–37.
721. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир. 1987. 464 с.
722. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия. 1978. 351 с.
723. *Srivakov B.Ya., Geckeler K., Bayer E.* // Nature. 1985. Vol. 315. P. 313–315.
724. *Subramanian K.S., Sastry V.S.* // Separ. Sci. and Technol. 1980. Vol. 15. P. 145–152.
725. *DiNunzio J.E., Wilson R.L., Garchell F.P.* // Talanta. 1983. Vol. 30. P. 57–59.
726. *Cox J.A., DiNunzio J.E.* // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 1272–1274.
727. *Cox J.A., Carnahan J.* // Appl. Spectrosc. 1981. Vol. 35. P. 447–451.
728. *Lundquist G.L., Washinger G., Cox J.A.* // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. P. 319–322.
729. *Cox J.A., Twardowski Z.* // Ibid. 1980. Vol. 52. P. 1503–1505.
730. *Wilson R.L., DiNunzio J.E.* // Ibid. 1981. Vol. 53. P. 692–695.
731. *Cox J.A., Olbrych E., Brajter K.* // Ibid. 1981. Vol. 53. P. 1308–1309.
732. *DiNunzio J.E., Jubara M.* // Ibid. 1983. Vol. 55. P. 1013–1016.
733. *Martins E., Bengtsson M., Lahansson G.* // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 169. P. 31–42.
734. *Cox J.A., Gray T., S. Yoon Kyung et al.* // Analyst. 1984. Vol. 109. P. 1603–1605.
735. *Девятых Г.Г., Елаев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. 320 с.
736. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир. 1964. 189 с.
737. *Seidler M.M.* Reinstoffe in Wissenschaft und Technik: Intern. Symp. Dresden, 1961. Berlin: Akad. Verlag, 1963. 532 S.
738. *Дорфман В.Ф., Большаков К.А., Кисляков И.П.* // Материалы Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: ИРЕА. 1967. С. 12.
739. *Kuo Yue.* // Chem. Eng. Progr. 1984. Vol. 80. P. 37–42.
740. *Michalik P.A., Stephens R.* // Talanta. 1981. Vol. 28. P. 37–41.
741. *Michalik P.A., Stephens R.* // Ibid. P. 43–47.
742. *Uchida T., Nagase M., Kojima I. et al.* // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 94. P. 275–281.
743. *Golembski T.* // Talanta. 1975. Vol. 22. P. 547–549.
744. *Rains T., Menis O.* // J. Assoc. Offis. Anal. Chem. 1972. Vol. 55. P. 1339–1344.
745. *Ванаева А.В., Кузнецов Н.Н., Морошкина Т.И.* // Вестн. ЛГУ. 1971. № 16. С. 154–156.
746. *Mahanti H.S., Barnes R.M.* // Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 403–405.
747. *Need R., Wahdat F.* // Ztschr. anal. Chem. 1974. Bd. 269. S. 275–279.
748. *Jackwerth E., Lohman J., Schwark G.* // Coll. Spectosc. Intern. 16. Heidelberg, 1971. Vorabdr. Bd. 2. London, 1971. P. 49.
749. *Юдлевич И.Г., Буянова Л.И., Протопопова Н.П. и др.* // Завод. лаб. 1969. Т. 35. С. 426–428.
750. *Недлер В.В., Бродская Б.Д., Ноткина М.А.* // Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. С. 207–209.
751. *Spielholz G.I., Toralballa G.C., Willens J.J.* // Mikrochim. acta. 1974. N 4. S. 649–652.
752. *Москвич Л.Н., Калигин Н.Н., Годон Л.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 2396–2400.
753. *Мягкодова Г.В., Малофеева Г.И., Швецова О.П. и др.* // Там же. 1977. Т. 32. С. 645–649.

754. Павленко Л.И., Малофеева Г.И., Симонова Л.Н. и др. // Там же. 1974. Т. 29. С. 1122-1129.
755. Savvin S.B., Antokolskaja I.I., Myasoedova G.V. et al. // J. Chromatogr. 1974. Vol. 102. P. 287-292.
756. Yoshida I., Kobayashi H., Ueno K. // Talanta. 1977. Vol. 24, P. 61-63.
757. Diamantatos A. // Anal. chim. acta. 1978. Vol. 98. P. 315-321.
758. Давыдов И.Ю., Кузнецов А.П., Антокольская И.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 1145-1149.
759. Айзенберг Л.В., Савельзон О.И. // Там же. 1980. Т. 35. С. 374-382.
760. Фишберн П.С. Теория полезности для принятия решения. М.: Наука, 1978. 352 с.
761. Zolotov Yu.A. // Pure and Appl. Chem. 1978. Vol. 50. P. 129-148.
762. Mopien H., Bohn D., Jacob P. // Angew. Chem. 1971. Bd. 83. S. 921-926.
763. Кузьмина Н.П., Крылова В.Д., Лукашевич Л.В., // Физические аспекты загрязнения атмосферы: Тез. докл. междунар. конф. Вильнюс, 1974. С. 26-27.
764. Данчева Н., Цветанов К., Огнянова Е. // Годишн. НИИ цвет. металлургии. 1969. Т. 7. С. 115-122.
765. Leyden D.E., Wegscheider W., Vodnar W.B. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1979. Vol. 7. P. 85-108.
766. Leyden D.E., Wegscheider W., Vodnar W.B. et al. // Analytical Technique in Environmental Chemistry / Ed. L. Albaiges. Oxford: Pergamon Press, 1980. P. 469-476.
767. Юделевиц И.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 9. вып. 4. С. 17-30.
768. Юделевиц И.Г., Артохин П.И., Чучалина Л.С. и др. // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21. С. 1457-1461.
769. Малахов В.В., Протопопова Н.П., Трухачев В.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. № 9. вып. 4. С. 78-82.
770. Юделевиц И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. и др. // Тр. по химии и хим. технологии (Горький). 1973. № 4. С. 76-80.
771. Юделевиц И.Г., Киргинцев А.Н., Прохоров А.С. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 1090-1094.
772. Бланк А.Б. // Там же. 1975. Т. 30. С. 1423-1424.
773. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 624 с.

СОЧЕТАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С МЕТОДАМИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

КОМБИНИРОВАННЫЕ И ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ

Для аналитической практики очень важно рациональное сочетание методов концентрирования с методами последующего определения. Естественно, методы многоэлементного определения резонно сочетать с методами группового концентрирования. Коллектор, т.е. матрицу для концентрата, желательно выбирать таким образом, чтобы в наибольшей степени удовлетворить требованиям метода определения: графитовый порошок для атомно-эмиссионного анализа, органический экстракт для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и т.д. Нет смысла сочетать высокоточный метод определения с методом концентрирования, который не обеспечивает хорошей воспроизводимости результатов, и наоборот.

Сочетания методов разделения (концентрирования) и определения можно, видимо, разделить на две группы. В комбинациях первой группы продукт разделения (концентрат) может быть проанализирован, по существу, любым подходящим методом; здесь нет строгой привязки метода разделения к какому-то определенному методу определения. Иными словами, такие сочетания — их называют *комбинированными методами* — это любое возможное, произвольное объединение методов разделения (концентрирования) с последующим определением. Продукт разделения часто следует еще перевести в форму, пригодную для определения. Разделение и определение здесь просто последовательно используемые стадии анализа. В таких случаях для определения, вообще говоря, безразлично, каким путем получен продукт разделения или концентрат.

Методы второй группы предложено называть гибридными [1—11]. В определенном моменте возникла неопределенность в вопросе о том, к какой группе методов отнести такие, например, методы, как газовая хроматография или инверсионная вольтамперометрия. Это одновременно и методы разделения и определения. В данной группе разделение и определение слиты воедино в аналитическом цикле и нередко в одном приборе. В сочетаниях второй группы продукт разделения (концентрирования) анализируют обычно определенным методом, иногда без дополнительной обработки. Нередко проявляются заметные преимущества, являющиеся результатом такого детерминированного сочетания. Итáк, гибридными называют методы, основанные на тесном, гармоничном сочетании методов разделения (включая концентрирование) и последующего определения, приводящем к образованию устойчивой, нерасторжимой комбинации.

К гибридным методам можно отнести экстракционно-фотометрическое

Таблица 3.1

Классификация и распространенность гибридных методов анализа [6]

| Метод разделения, концентрирования | Метод определения | Распространенность |
|------------------------------------|--|--------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Экстракция жидкостная | Атомно-абсорбционный | +++ |
| | Фотометрический | +++ |
| | Атомно-флуоресцентный | ++ |
| | Вольтамперометрический | ++ |
| | Определение с использованием пламенно-ионизационного, электрозахватного, других детекторов газовой хроматографии | ++ |
| | Определение с использованием кондуктометрического, других детекторов ионной хроматографии | + |
| | Флуориметрический | ++ |
| | Активационный | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | +++ |
| | Кинетический | + |
| | Титриметрический | + |
| Спектроскопия ЭПР | + | |
| Экстракция расплавами | Рентгенофлуоресцентный | ++ |
| | Фотометрический | ++ |
| | Вольтамперометрический | ++ |
| | Спектроскопия ЭПР | — |
| Сорбционные методы | Определение с использованием пламенно-ионизационного, электрозахватного, других детекторов газовой хроматографии | +++ |
| | Определение с использованием рефрактометрического, спектрофотометрического, других детекторов высокоэффективной жидкостной хроматографии | +++ |
| | Фотометрический | ++ |
| | Рентгенофлуоресцентный | +++ |
| | Активационный | ++ |
| | Определение с использованием кондуктометрического, других детекторов ионной хроматографии | ++ |
| | Атомно-абсорбционный | ++ |
| | Масс-спектрометрический (вариант хромато-масс-спектрометрии) | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | + |
| | Атомно-флуоресцентный | — |
| Искровой масс-спектрометрический | — | |
| Осаждение и соосаждение | Гравиметрический | +++ |
| | Активационный | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | ++ |
| | Атомно-абсорбционный | + |
| | Искровой масс-спектрометрический | — |
| | Спектроскопия ЭПР | — |

Таблица 31 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 |
|---|--|-----|
| Отгонка и сублимация | Активационный | ++ |
| | Атомно-абсорбционный | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | ++ |
| | Гравиметрический | ++ |
| | Атомно-флуоресцентный | + |
| | Искровой масс-спектрометрический | - |
| | Рентгенофлуоресцентный | - |
| Отгонка с предварительным химическим превращением | Спектроскопия ЭПР | - |
| | Атомно-абсорбционный | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | ++ |
| | Гравиметрический | ++ |
| | Титриметрический | ++ |
| | Определение с использованием пламенно-ионизационного, других детекторов пиролигической газовой хроматографии | ++ |
| | Активационный | + |
| | Атомно-флуоресцентный | + |
| | Искровой масс-спектрометрический | - |
| | Рентгенофлуоресцентный | - |
| Минерализация сухая (озоление) | Гравиметрический | +++ |
| | Активационный | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | ++ |
| | Атомно-абсорбционный | + |
| | Искровой масс-спектрометрический | + |
| | Атомно-флуоресцентный | - |
| | Рентгенофлуоресцентный | - |
| Минерализация мокрая | Спектроскопия ЭПР | - |
| | Активационный | + |
| | Атомно-эмиссионный | + |
| | Атомно-абсорбционный | - |
| | Атомно-флуоресцентный | - |
| Экстракция высоко-, средне- и низкотемпературная | Искровой масс-спектрометрический | - |
| | Определение с использованием пламенно-ионизационного детектора и катарометра (газовая хроматография) | ++ |
| | ИК-спектрометрический | ++ |
| | Масс-спектрометрический | ++ |
| Электроосаждение, электрорастворение | Вольтамперометрический | +++ |
| | Атомно-абсорбционный | ++ |
| | Гравиметрический | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | ++ |
| | Рентгенофлуоресцентный | + |
| | Активационный | - |
| | Атомно-флуоресцентный | - |
| Электрофорез | Искровой масс-спектрометрический | - |
| | Фотометрический | ++ |
| | Радиометрический | + |
| | Флуориметрический | + |

Таблица 3.1 (окончание)

| 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------|----------------------------------|----|
| Кристаллизация, зонная плавка | Атомно-эмиссионный | + |
| | Активационный | - |
| | Искровой масс-спектрометрический | - |
| | Рентгенофлуоресцентный | - |
| Фильтрация | Активационный | ++ |
| | Рентгенофлуоресцентный | ++ |
| | Атомно-эмиссионный | ++ |
| | Атомно-абсорбционный | - |
| | Гравиметрический | - |
| | Атомно-флуоресцентный | - |
| | Искровой масс-спектрометрический | - |

Примечание. +++ широко используемые сочетания; ++ использование умеренное; + эпизодическое использование; - практически не используется.

определение элементов — фотометрирование окрашенного соединения, извлеченного из водной фазы или образованного в экстракте путем добавления какого-либо реагента после осуществления экстракции; экстракционно-кинетические методы, когда каталитическое определение проводят не в водном растворе, а в экстракте. Гибридными методами являются газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, инверсионная вольтамперометрия.

Бликий подход к такой классификации можно найти в статье Лайтинена [12], посвященной интегрированию аналитических операций. Он отмечает, что классический подход к химическому анализу предусматривает осуществление ряда отдельных операций, в том числе отбор проб, предварительную обработку образца, выбор условий, разделение, измерение и обработку данных. В современных аналитических методах существует четко выраженная тенденция в сторону объединения этих индивидуальных операций.

Для классификации сочетаний концентрирования и определения в качестве классификационного признака можно выбрать как метод концентрирования, так и метод определения. Разделение предваряет определение, поэтому возможна классификация по методу разделения (табл. 3.1). В таблицу включены не только известные, но и возможные комбинации. Это позволяет выявить перспективные сочетания разделения и концентрирования с последующим определением.

Рассмотрим теперь конкретные сочетания предварительного концентрирования с наиболее важными методами определения, причем материал излагается по методам определения.

Концентрирование имеет большое значение для атомно-эмиссионной спектроскопии. Такое сочетание в значительной мере сохраняет важное достоинство АЭС — возможность одновременного определения большого числа элементов. Действительно, лучшие методики позволяют одновременно определять до 20—25 элементов; концентрирование способствует снижению относительных пределов обнаружения элементов на 1—2 порядка, если это твердые образцы, и на 3—4 порядка для жидких и газообразных объектов. При этом пределы обнаружения микроэлементов составляют 10^{-5} — $10^{-8}\%$, а в рекордных случаях и меньшие величины.

Концентрирование снижает вероятность внесения систематической погрешности, связанной с неоднородностью образца, с разнообразием форм определяемых элементов. Оно упрощает градуирование, так как микрокомпоненты переводятся в новую матрицу известного состава. Известно, что градуировка в АЭС иногда весьма сложна, поскольку для метода характерно значительное влияние матрицы на аналитический сигнал.

Часто имеют дело со значительным набором анализируемых веществ; если сегодня данный элемент является матрицей анализируемого образца, то завтра он может стать определяемым микрокомпонентом. При атомно-эмиссионном анализе приходится считаться с «памятью» прибора, лабораторными условиями и т.д. Концентрирование, обеспечивая выделение микроэлементов, сброс матрицы, в значительной мере устраняет и это осложнение.

Элементы, обладающие многолинейчатым спектром, — Fe, W, Mo, U, Pu, La и др. — весьма неудобны для анализа их на микропримеси из-за часто наблюдаемого наложения линий матрицы на линии определяемых элементов. Удаление матрицы в результате концентрирования снимает это ограничение; поэтому можно обходиться без спектрометра с высокой разрешающей способностью.

Число определяемых элементов после концентрирования может увеличиться из-за удаления многолинейчатой матрицы, но и, наоборот, уменьшиться, если на стадии концентрирования извлекаются не все элементы, которые нужно определять. Воспроизводимость и правильность определения также могут оказаться лучше или хуже по сравнению с прямым методом, ибо, с одной стороны, устраняя влияние «третьих» элементов, концентрирование положительно влияет на эти характеристики, а с другой стороны, усложняя анализ, оказывает на них отрицательное влияние.

Если эмиссионный спектр элементов матрицы достаточно прост и ее физико-химические свойства благоприятны для определения микроэлементов, то не обязательно отделять матрицу полностью. Остатки матрицы можно использовать в качестве коллектора или внутреннего стандарта. Например, при анализе кадмия особой чистоты [13] после экстракции макрокомпонента из иодидных растворов диэтиловым эфиром остаток его иодида служил коллектором сконцентрированных элементов-примесей. В таких случаях матрица образцов сравнения с известным содержанием элементов по своему валовому и фазовому составу должна соответствовать матрице пробы (если, конечно, она влияет на результаты

Таблица 3.2

Методики химико-атомно-эмиссионного анализа

| Микроэлементы | Объект анализа | Метод предварительного концентрирования | Предел обнаружения, % | Литература |
|---|--|---|-----------------------|------------|
| Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Te, Ti, V, Zr | Серебро высокой чистоты | Экстракция матрицы | $10^{-6} - 10^{-7}$ | [16] |
| Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn | Легированные стали | Экстракция микроэлементов | $10^{-4} - 10^{-6}$ | [17] |
| Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zr | Водные растворы | То же | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [18] |
| Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Растворы после разложения руд и концентратов | " | $10^{-4} - 10^{-6}$ | [19] |
| Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, Zn | Трихлорид мышьяка | Экстракция макрокомпонента | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [20] |
| Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Растворы после разложения руд и концентратов | Сорбция микроэлементов на CuS и комплексобразующем сорбенте | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [21] |
| Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn | Алюминий, галлий, арсенид галлия, фосфид индия | Соосаждение на Bi_2S_3 , $Bi(OH)_3$, In_2S_3 | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [22] |

анализа). В любом случае получаемый концентрат должен быть в форме, удобной для непосредственного возбуждения спектров определяемых элементов.

Примеси после концентрирования могут быть собраны в объеме подходящего коллектора небольшой массы либо локализованы на торцевой поверхности электрода, если речь идет об анализе с применением дуги и искры. Сформулированы [14, 15] требования к веществам-коллекторам: простота спектра, устойчивость при хранении, негигроскопичность, хорошие сорбционные и адгезионные свойства, высокая чистота, сравнительно низкая летучесть, химическая инертность, доступность. Этим требованиям отвечает графитовый порошок, к которому для улучшения условий возбуждения часто добавляют хлорид натрия. Разработано много методик, основанных на использовании этого коллектора (табл. 3.2).

Концентрат может быть органическим — полностью или частично. При наличии органических веществ в концентрате в той или иной мере влияет на возбуждение и, следовательно, на величину аналитического сигнала. В результате возникает необходимость подходящим методом минера-

лизовать концентрат [15]. Можно осуществить концентрирование таким образом, чтобы концентрат содержал минимальные количества органических веществ, которые не будут оказывать влияния на возбуждение атомов. Так, в качестве экстрагента предложена смесь купферона и диэтилдитиокарбамината натрия и хлороформ как растворитель [18]. Оба реагента при экстракции из растворов с $\text{pH} > 7$ остаются в водной фазе, ибо в этих условиях они находятся в диссоциированной форме. Для одновременного извлечения щелочноземельных металлов к экстрагенту добавляют триоктилфосфиноксид. За один прием удается экстрагировать по крайней мере 20 элементов (см. табл. 3.2), которые после выпаривания экстракта на графитовый коллектор и смешивания с хлоридом натрия возбуждают в дуге постоянного тока. Небольшие количества триоктилфосфиноксида, содержащиеся в экстракте, не мешают последующему атомно-эмиссионному анализу.

Однако иногда нет необходимости минерализовать концентрат, содержащий органические вещества. Так, в работах [23–26] органический растворитель, как обычно, отгоняли, но образцы сравнения подгоняли под состав анализируемых образцов за счет введения спектроскопических буферов и других приемов.

Использованию концентрирования в АЭС посвящено немало книг и обзоров (см., например, [27–29]). Концентрирование давно применяется в АЭС [30, 31]. Еще в 50-е гг. Горбах и Поль [32–36] предложили схему концентрирования, которая нашла применение при анализе кислот [32, 33], золы растений [37], природных вод [38], горных пород и почв [39] и др. После растворения пробы мешающее анализу железо отделяли осаждением аммонийнобензоатным методом и при ступенчато изменяющихся значениях pH (3; 5; 7 и 9) экстрагировали Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Sn, Ta, Th, Ti, V, Y, Zr, Zr и редкоземельные элементы хлороформом в виде хелатов с 8-оксихинолином, дитизоном и диэтилдитиокарбаминатом.

Какие же методы концентрирования нашли распространение в сочетании с атомно-эмиссионным анализом? Это, прежде всего, испарение, экстракция, сорбционные методы, соосаждение и электрохимические методы.

ФРАКЦИОННОЕ ИСПАРЕНИЕ

Метод фракционного испарения – специфический прием концентрирования – впервые был предложен в работе [40]. Он давно разработан [41, 42] применительно к анализу чистых материалов для атомной энергетики в двух вариантах – испарение в условиях атмосферного давления [41, 43] и в вакууме [44]. Концентрирование этим методом основано на разности температур кипения или сублимации матричных и определяемых элементов. Тугоплавкую порошкообразную пробу помещают в графитовый стакан, нагреваемый электрическим током в графитовой печи. Пары относительно легколетучих соединений микроэлементов конденсируются на торце графитового или металлического электрода. Использование двухстадийной отгонки приводит к более четкому отделению микропримесей от матричного элемента.

В качестве примера можно привести анализ марганца [45]. Предварительно этот элемент переводят в диоксид, смешивают его с графитовым порошком и помещают в графитовый тигель. При 1400–1500 °С испаряют Bi, Cd, Cu, Pb и Sn и конденсируют их на торце графитового электрода-приемника. Предложен метод анализа триоксида молибдена на содержание Al, As, B, Ba, Be и еще 19 элементов [46], основанный на фракционном испарении примесей при 2000–2300 °С. Пробу предварительно смешивают с графитовым порошком; при нагревании образуются труднолетучие карбид молибдена и металлический молибден; примеси концентрируют на охлаждаемом графитовом электроде-приемнике. Таким путем удастся существенно ослабить многолинейчатый спектр матрицы – молибдена.

Метод фракционного испарения используют и в тех случаях, если матрица более летуча, чем определяемые микроэлементы. К таким матрицам относятся J, Cd, Zn, Te, Sb, SeO₂, хлориды NH₄⁺, Hg (каломель), As, Sb, Zn, Cd. Матричный элемент испаряют либо сублимируют в зависимости от химической формы, в которой он находится.

При анализе сравнительно больших навесок (5–10 г) рациональное осуществлять фракционное испарение микроэлементов в потоке инертного газа-носителя [47]. В этом случае пробу, внесенную в лодочку из инертного материала, помещают в кварцевую трубку, оттянутую (со стороны выхода газа) в капилляр, который охлаждают. Примеси, сконцентрированные на стенках капилляра, растворяют кислотой и анализируют. Отделенный капилляр с конденсатом измельчают и анализируют в виде порошка [48]. Используют также газы-носители, которые в результате взаимодействия переводят микропримеси в легколетучие соединения. Так, в токе хлористого водорода отгоняли микропримеси Al, Be, Co, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Sn и Ti при анализе синтетического оксида кремния и природного кварца [49]. При анализе тугоплавких металлов [50] также использовали хлорирование микрокомпонентов (хлоридом серебра, выделяющим атомарный хлор в результате термической диссоциации).

Фракционное испарение пригодно и при использовании индуктивно связанной плазмы [51]. Определение B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Na, Ni и Pb в порошке U₃O₈ основано на испарении микропримесей из твердой пробы, помещенной в углубление графитового электрода и закрытой сверху графитовой крышечкой с отверстием. Верхний конец электрода размещают в плоскости верхнего витка индуктора при зажженной плазме. Через 2с электрод разогревается примерно до 1800 °С, после чего измеряют эмиссию. В этих условиях матрица практически не испаряется, а поэтому не создает помех.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИСПАРЕНИЯ И РОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ

Простая отгонка, сублимация и отгонка после химических превращений – распространенные методы концентрирования в атомно-эмиссионном анализе (в эту группу, строго говоря, входит и фракционное испарение).

Концентрирование микроэлементов можно обеспечить **простой отгон-**

Рис.3.1. Устройство для дробного испарения жидкости

1 — электропечь для нагревания графитового коллектора; 2 — регулятор температуры нагрева тигля; 3 — тигель; 4 — каплеуловитель; 5,6 — запорный и регулировочный краны

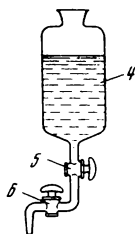
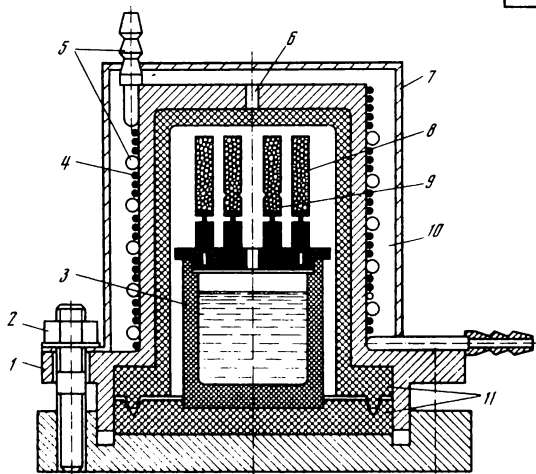
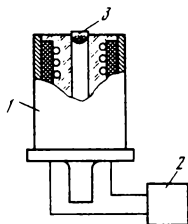


Рис.3.2. Схемы автоклава для парофазного разложения проб

1 — стальной корпус; 2 — фиксирующая гайка; 3 — фторопластовая чашка с фтористоводородной кислотой; 4 — нагревательный элемент; 5 — холодильник; 6 — отверстие для термопары; 7 — защитный кожух; 8, 9 — графитовые электроды; 10 — теплоизоляция; 11 — фторопластовый реактор



кой легколетучей матрицы воды, неорганических и органических кислот, галогенидов As, Bi, Ge, Pb, Sb, Si, Sn и W, нефтепродуктов, органических растворителей. При этом микроэлементы концентрируют на подходящий коллектор либо непосредственно в кратер электрода. В этих же целях применяют сублимацию. При быстрой отгонке матрицы

определяемые элементы могут теряться в виде легколетучих форм и с аэрозолем. Однако снижение скорости испарения сопровождается увеличением времени анализа и также приводит к увеличению поправки и флуктуации контрольного опыта.

Предложено [52] дробное испарение анализируемого раствора на графитовый коллектор, температура которого на 60–70 °С выше температуры кипения пробы. Жидкость испаряют с помощью устройства, изобращенного на рис. 3.1. В микрочашку диаметром 8 и глубиной 5 мм помешают 50 мг графитового порошка и регулируют скорость подачи раствора таким образом, чтобы капля успевала полностью испариться, прежде чем на коллектор попадает новая капля. Этот прием использован при анализе воды, этанола и амилацетата. Обеспечивая достаточно высокую скорость испарения, метод позволяет устранить потери Cu, In, Mn, Ni и V, содержание которых составляет $1 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Отгонка после химических превращений. Для того чтобы снизить фоновые загрязнения при анализе высокочистого кремния, образцы разлагают парами HF и матрицу (кремний) отгоняют непосредственно в графитовых электродах при атмосферном давлении [53, 54]. Данный прием лежит в основе методики автоклавного парофазного разложения высокочистого кварцевого стекла (навески от 50 до 500 мг) в парах HF непосредственно в полости электродов [55, 56]. Схема автоклава приведена на рис. 3.2. Полное разложение проб (и отгонка основы) в парах кислоты при 220 °С происходит за 3 ч.

Этот же прием использован при определении 16 примесей в высокочистом германии [57]. Парофазное автоклавное разложение проб непосредственно в графитовых электродах исключает применение коллектора, контакт проб и концентрата с материалом посуды и воздухом во время концентрирования.

Вариантом отгонки после химических превращений является концентрирование после образования гидридов. Система непрерывной генерации хорошо сочетается с индуктивно связанной плазмой и другими плазменными источниками — микроволновой плазмой, плазмой и тлеющим разрядом постоянного тока и др. Накакура [58] систематизировал многочисленные работы по созданию методов анализа (в том числе с использованием автоматизированных систем), основанных на получении гидридов по реакции $\text{NaBH}_4 + \text{кислота}$, пригодной для синтеза гидридов As, Bi, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn и Te за время от 10 до 30 с, и введении газовой фазы (реже растворов после поглощения гидридов) в ИСП. В частности, автоматизированная система, включающая реактор и сканирующий спектрометр с ИСП, позволяет определять гидридообразующие элементы и ртуть на уровне $n \cdot 10^{-7}$ % [59]. При определении As, Bi и Sb в почвах и осадках, сочетая генерацию гидридов и АЭС—ИСП, можно проанализировать 100 образцов за рабочий день [60]. Такое же сочетание обеспечивает групповое определение As, Sb и Se в морских объектах (биологических тканях и осадках) [61].

Применительно к АЭС—ИСП предложены также отгонка фторида бора при определении 25 элементов в боре и его соединениях [62], мокрая минерализация растительной массы в автоклаве при определении 26 микроэлементов, включая серу, в иглах хвойных деревьев [63]. При ана-

лизе проб биологических материалов (0,3–1 г) их предварительно минерализуют (последовательно конц. HNO_3 и 70%-ной HClO_4 при атмосферном давлении либо только азотной кислотой под давлением) [64]. Полученные растворы вводят в ИСП и последовательно определяют Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr и Zn.

ЭКСТРАКЦИЯ

Этот метод концентрирования следов элементов получил очень широкое распространение в АЭС. Экстракция позволяет выделять и определяемые микрокомпоненты, и матричные элементы (см. гл. 2). Извлечение следов — наиболее распространенный прием при атомно-эмиссионном анализе проб сложного, многоэлементного состава или проб, основные компоненты которых трудно экстрагировать. При извлечении микроэлементов стремятся сохранить одно из важнейших достоинств АЭС — возможность многоэлементного определения. Из вариантов экстракции, которые более всего подходят для этой цели, наиболее важна экстракция хелатов, например дитиокарбаминатов, дитизонатов, 8-оксихинолинов или комплексов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5.

Существенное значение имеет способ введения концентрата микроэлементов в источник возбуждения. Органический или водный раствор, содержащий определяемые элементы, можно непосредственно вводить в источник либо предварительно упаривать досуха.

При введении растворов достигаются, как правило, лучшие точностные характеристики, чем при анализе сухих остатков, и сокращается время анализа. Кроме того, этот вариант анализа легче автоматизировать. Однако аналитик проигрывает в пределах обнаружения элементов. При оценке перспектив этого способа следует принимать во внимание все большее распространение плазменных источников, которые рассчитаны на введение пробы в виде раствора. Для непосредственного ввода растворов предназначены и вращающийся диск, вакуумная чашка или пористый электрод. Растворы довольно часто вводят в источник путем пневматического распыления аэрозоля. Методические и технические аспекты этого способа изложены в книге Тёрёка и др. [65].

Преодолены технические трудности непосредственного введения экстрактов в ИСП. Так, предложена методика определения фосфора в морских и речных водах после его экстракции диизобутилкетонем в виде молибдоантимонилфосфорной кислоты [66]. При анализе включений и осадков, электролитически выделенных из сталей и содержащих карбиды, нитраты и интерметаллические соединения, их сплавляют с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, растворяют в винной кислоте, экстрагируют Cr, Fe, Mn, Mo и Nb в виде различных комплексов и вводят экстракт в плазму [67]. Длительность одновременного определения 4–5 элементов составляет 1 ч, тогда как продолжительность спектрофотометрических определений — 18 ч.

Предложен комбинированный растворитель — смесь *o*-ксилола с бескислотным ангидридом [68], который использован для прямого введения в ИСП экстракта, содержащего As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Re, Se, Sn, V и Zn. Этот прием, помимо устранения стадий отгонки

растворителя, минерализации сухого остатка и последующего растворения (либо стадии резжэкстракции), упрощает приготовление многоэлементных образцов сравнения. Японские аналитики [69] при анализе природных вод экстрагировали Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V и Zn *o*-ксилолом в виде хелатов с тетраметилендитиокарбаминатом и гексаметилендитиокарбаминатом, после чего экстракт вводили в плазму. Пределы обнаружения, полученные после 100-кратного концентрирования, обеспечивали высокоточное определение следовых содержаний перечисленных элементов.

Наименьшие пределы обнаружения достигаются при введении сухого остатка, полученного выпариванием концентрата на подходящем коллекторе (чаще всего графитовый порошок), непосредственно на поверхности электрода или на графитовой подложке. В этом случае абсолютные пределы обнаружения элементов достигают значений 1 нг–1 пкг, а иногда и ниже.

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Эти методы также нашли довольно широкое применение в АЭС, о чем свидетельствуют многочисленные примеры, приведенные в данной книге, а также в монографиях [29, 70]. Анализируют либо сам концентрат, либо раствор, полученный после десорбции определяемых элементов; в первом случае важно выбрать сорбент, не мешающий определению. Удобным для АЭС сорбентом является активный уголь. В ряде случаев органические синтетические сорбенты также пригодны для этой цели, особенно если они получены в очень чистом виде или каким-либо образом очищены перед применением.

В работе [71] концентрировали Ir, Pd, Pt, Rh и Ru сорбцией на полимерном тизоэфире и после его разложения определяли элементы методом АЭС–ИСП. Достигнуты пределы обнаружения $5 \cdot 10^{-5}\%$ при анализе твердых продуктов и 0,01 мгк/мл – жидких продуктов переработки руд цветных металлов при s , не хуже 0,06. Показана возможность определения благородных металлов [72], сконцентрированных на ионите Mopivex, путем прямого введения в ИСП водной суспензии сорбента (размер частиц ≤ 75 мкм). Разработан метод выделения и определения бария и стронция в поверхностных водах [73].

При определении платины и палладия в геологических объектах [74] пробу массой 0,4–0,5 г обрабатывали смесью конц. HNO_3 и HCl (3:1) и после соответствующей подготовки раствор пропускали через колонку, наполненную сорбентом Био-Рэд AG-50W \times 8 в H^+ -форме, промытую предварительно HCl . Затем колонку промывали 10-кратным (по отношению к пробе) объемом хлористоводородной кислоты. Выделенные элементы определяли методом АЭС–ИСП. Этот метод пригоден также и для определения золота.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ

Данный метод концентрирования также хорошо сочетается с АЭС [75, 76]. Особенно эффективно электролитическое выделение микроэлементов на графитовом стержне, который затем используют в качес-

ве электрода дуги постоянного или переменного тока. Обеспечивая существенное снижение пределов обнаружения микроэлементов, электролитическое выделение позволяет достичь и удовлетворительной воспроизводимости результатов анализа: относительное стандартное отклонение в рабочем интервале содержаний колеблется в пределах 0,08–0,25, причем основной вклад в величину этой погрешности вносит, видимо, источник возбуждения.

В большинстве случаев возбуждение спектра осуществляют, как уже сказано, в дуговом источнике. Известны также примеры использования разрядной трубки с полым катодом, искрового разряда, плазмотрона и пламени. Поскольку микроэлементы осаждаются в виде тонкого слоя на торце или прилегающих к нему участках электрода и испарение происходит достаточно быстро (10–15 с), появляется возможность использовать наложение спектров от нескольких электродов [77]. Во всех случаях при анализе используют носители — преимущественно хлорид натрия. Если микроэлементы выделены на цилиндрической поверхности графитового электрода, используют специальную конструкцию штатива [78], обеспечивающую вращательно-поступательное движение горизонтально расположенного электрода — анода дуги — относительно неподвижного верхнего электрода — катода. Иногда [79, 80] верхний слой графитового электрода, содержащий микроэлементы, снимают механическим путем и анализируют по методу трех эталонов. Образцы сравнения с известным содержанием микроэлементов готовят на основе графитового порошка. Хорошо зарекомендовал себя метод анализа концентрата с использованием вращающегося медного или графитового диска, который одновременно служит электродом в электролитической ячейке.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Иные методы концентрирования, в частности соосаждение микроэлементов с неорганическими и органическими коллекторами и особенно осаждение матрицы или микроэлементов, реже используются в сочетании с АЭС. Основной недостаток этих методов — длительность процесса концентрирования.

При определении As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb и Zn в водах [81] микроэлементы соосаждают при pH 10–12 с гидроксидом лантана. Осадок, выделенный на мембранный фильтр, растворяют в HCl (1:1) и полученный раствор вводят в ИСП. Описана методика определения железа в частицах пыли воздуха [82]. Пыль собирают на полистирольных фильтрах и далее готовят суспензию, пригодную для введения в ИСП.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

На первых порах использования в анализе атомно-абсорбционной спектроскопии бытовало мнение, что благодаря отсутствию неселективных помех этот метод не нуждается в предварительном концентрировании и разделении макро- и микроэлементов. Однако вскоре было установлено, что он часто требует сброса матрицы. В сочетании с ААС используются различные методы концентрирования, но предпочтительнее экстракция, сорбция, испарение и родственные ему методы.

Широко распространено сочетание экстракции с пламенным вариантом ААС. Помимо преимуществ, связанных собственно с концентрированием (устранение матричного эффекта, упрощение градуировки, снижение относительного предела обнаружения и т.п.), существует еще одно достоинство такого сочетания — снижение абсолютного предела обнаружения за счет замены водного раствора на органический растворитель. Связано это, видимо, главным образом с образованием более высокодисперсного аэрозоля при распылении экстрактов [83–85].

Иногда при распылении органических растворителей на стенках сифона и дренажной системы прибора образуются осадки или значительный слой эмульсии. К тому же отдельные органические растворители, например ароматические и галогензамещенные углеводороды, не полностью сгорают и дают желтое коптящее пламя, а низкокипящие растворители (метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон) отрицательно влияют на стабильность горения из-за сильного испарения непосредственно в самом распылителе. Мало пригодны органические растворители с большой вязкостью, а также бензол из-за его токсичности. Подходящими растворителями для пламенной ААС являются метилизобутилкетон и бутилацетат.

Не очень удобным растворителем считается хлороформ. Он плохо горит, образуя при этом фосген и хлористый водород; наблюдается также увеличение объема газов пламени и рост пределов обнаружения. Однако хлороформ обладает и ценными свойствами: образование высокодисперсного аэрозоля, малая взаимная растворимость с водой. Предложена система для сушки аэрозоля потоком горячего воздуха [86], которая обеспечивает снижение предела обнаружения и ускорение анализа хлороформных экстрактов, содержащих соединения Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn с гексаметилендитиокарбаминатом гексаметиленаммония. Эта же система дает возможность анализировать и другие экстракты, неудобные для введения в пламя (на основе диэтилового эфира, бензола), а также растворители, имеющие большое собственное поглощение.

Изучены возможности улучшения способа введения аэрозоля в пламя. Предложен инъекционный метод [87], при котором в пламя подают небольшие объемы (< 200 мкл) раствора. Выбраны условия, позволяющие из 1 мл пробы определять $2 \cdot 10^{-9}$ г Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni и Pb. По сравнению с непрерывным введением пробы инъекционный метод обеспечивает примерно 7-кратный выигрыш в абсолютном пределе обнаружения. Для увеличения количества вещества, достигающего пламени в легко атомизируемом состоянии, предложено прямое испарение хелатов [88], в частности комплексов металлов с ацетилацетоном и его фторзамещенными. Для этого применяют специально обогреваемую камеру, из которой пары увлекаются в пламя током азота; при этом предел обнаружения железа снижается с 0,2 (обычное пневматическое введение) до 0,05 мкг/мл. Описана [89] аналогичная установка для введения в пламя β -дикетонатов Cr, Cu и Fe в хлороформе.

В случае электротермической ААС (ЭТААС) сложнее и менее однозначно интерпретируется влияние экстракта — природы растворителя и экстрагента, типа экстрагируемого соединения, способа и техники введения экстракта [90]. Высказано предположение [91], что анализ экстрак-

тов с использованием ЭТААС имеет определенные достоинства перед пламенной атомизацией: изъятие распылителя позволяет оперировать с вязкими экстрактами, полное удаление органических растворителей из электротермического атомизатора при высушивании устраняет неселективное поглощение света на стадии атомизации и влияние растворителя на величину полезного сигнала; расширяется набор экстрактов, пригодных для атомно-абсорбционного определения, за счет использования негорючих хлорсодержащих растворителей. Однако большая по сравнению с водными растворами чувствительность экстрактов к геометрическим параметрам и материалу атомизатора, составу защитного газа и способу регистрации атомно-абсорбционного сигнала [92] служит причиной существенного влияния органической матрицы на величину и флуктуацию аналитического сигнала, а следовательно, на метрологические характеристики ААС.

Как следует из обзора [90], при переходе от водных растворов к экстрактам в ЭТААС иногда снижаются абсолютные пределы обнаружения. Введение экстракта по сравнению с водными растворами существенно изменяет процесс атомизации определяемого элемента: меняются условия сушки, испарения, превращения экстрагируемого (уже нередко видоизмененного) соединения в форму, дающую аналитический сигнал. Возникают сложности при дозировании из-за растекания экстракта по поверхности атомизатора, наблюдается частичное впитывание пробы в графит, неконтролируемое испарение растворителя, экстрагированного соединения. Все это негативно влияет на предел обнаружения, воспроизводимость и правильность определения.

Природа растворителя и форма соединения в экстракте влияют на абсорбционный сигнал. При определении элементов в присутствии галогенсодержащих растворителей резко падает чувствительность определения (табл. 3.3) [92]. Главная причина — образование легколетучих галогенидов, частично уносимых из атомизатора в недиссоциированном состоянии. Правда, возможно существование соединений галогенов с графитом типа $C_n X^- \cdot 3X_2$, устойчивых до $\approx 2000^\circ C$. Введение аскорбиновой кислоты устраняет депрессирующее влияние галогенсодержащих растворителей. В то же время в ряде случаев аналитический сигнал от хлорорганической матрицы увеличивается по сравнению с водными растворами [90]. Существует также проблема неселективного поглощения света, вызванного остатками органического растворителя.

Иногда при экстракции образуются соединения, которые менее летучи, чем исходные соединения в образце. Это благотворно сказывается на метрологических характеристиках. Так, летучесть ртути резко снижается, если анализируют экстракт, содержащий ее дитизонат [93].

В целом из литературных данных следует [90], что при переходе от водных растворов к экстрактам пределы обнаружения методом ЭТААС обычно ухудшаются, однако экстракция обеспечивает удаление матрицы и мешающих микрокомпонентов, поэтому является важной стадией подготовки пробы к анализу.

Теперь об экстракционных системах, используемых для концентрирования микроэлементов в ААС. Широкое распространение получили экстракция хелатов α -оксихинолинов, β -дикетонатов и особенно дитио-

Таблица 3.3

Атомно-абсорбционный сигнал индия и галлия в водных растворах и в экстрактах при атомизации со стенок атомизатора (A_c) и с графитового диска (A_d) в присутствии ($A_{д,аск}$) и в отсутствие аскорбиновой кислоты

| Состав раствора | Индий (0,1 мкг/мл) | | | Галлий (0,08 мкг/мл) | | |
|-------------------------------------|--------------------|-------|-------------|----------------------|-------|-------------|
| | A_c | A_d | $A_{д,аск}$ | A_c | A_d | $A_{д,аск}$ |
| 0,1 М HNO_3 | 0,101 | 0,177 | 0,127 | 0,154 | 0,209 | 0,276 |
| 0,1 М HCl | 0,026 | 0,072 | 0,212 | 0,064 | 0,105 | 0,264 |
| 0,1 М HBr | 0,022 | 0,085 | 0,205 | 0,057 | 0,094 | 0,213 |
| Хлоридный комплекс в МИБК | 0,032 | 0,130 | 0,221 | 0,061 | 0,138 | 0,271 |
| То же в 2,2'-дихлордиэтиловом эфире | — | — | — | 0,012 | 0,109 | 0,224 |
| Бромидный комплекс в МИБК | 0,025 | 0,072 | 0,126 | 0,045 | 0,130 | — |
| 8-Оксинолинат в МИБК | 0,075 | 0,094 | 0,107 | 0,070 | 0,132 | 0,247 |
| 8-Оксинолинат в $SrCl_2$ | 0,008 | 0,021 | 0,310 | 0,006 | 0,71 | 0,228 |

карбаминатов [9, 15, 83, 84, 94]. Очень часто используют пирролидиндитиокарбаминат аммония (ПДТК) [95]; он образует хелаты по крайней мере с 30 элементами, наилучшим растворителем для экстракции его хелатов является метилизобутилкетон. В статье [96] даны подробные сведения об использовании системы пирролидиндитиокарбаминат аммония—метилизобутилкетон в экстракционной ААС. Разработано много методик анализа вод, биологических и других объектов с использованием этой системы. Вместо ПДТК успешно используют гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония [94, 97]. Однако атомно-абсорбционный анализ нуждается и в избирательных методах концентрирования.

При участии авторов книги разработан ряд методик определения следов элементов в различных объектах (табл. 3.4). Так, при определении малых количеств серебра в природных и промышленных объектах [98] после разложения пробы смесью $HCl:HNO_3$ микроэлемент избирательно экстрагировали из хлоридных растворов хлороформным раствором дифенилтиомочевины в присутствии больших количеств меди и других металлов. Атомно-абсорбционное определение серебра выполняли как путем распыления экстракта в пламя, так и испарением его из графитовой лодочки (атомизатор печь—пламя), причем в обоих случаях для улучшения воспроизводимости высоты и формы пиков абсорбции экстракт предварительно смешивали с равным объемом *n*-бутанола. Чувствительность определения в варианте распыления не ниже 0,1 мкг/мл, в варианте печь—пламя — 0,5 нг серебра.

Предложен метод определения золота и серебра из одной навески, основанный на извлечении этих элементов смесью сульфидов нефти с *O*-изопропил-*N*-метилтиокарбаминатом в толуоле [107]. Метод применяют для определения кларковых содержаний этих металлов в геохимических объек-

Таблица 3.4

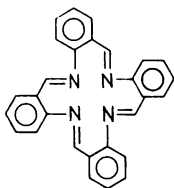
Атомно-абсорбционное определение микроэлементов с предварительным экстракционным концентрированием

| Микроэлементы | Объект анализа | Основной экстракционный реагент | Предел обнаружения, % | Литература |
|--|---|--|--|------------|
| Ag | Породы, руды концентраты | Дифенилтиомочевина | $1 \cdot 10^{-6}$ | [98] |
| Ag, Cu, Tl | Галогениды металлов | > | $10^{-7} - 10^{-5}$ | [99] |
| Ag | Породы, руды, минералы | Трифенилфосфин | $1 \cdot 10^{-6}$ | [100] |
| Au | Минералы, шлангистые растворы | > | $1 \cdot 10^{-4}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл) | [101] |
| Cu, Fe, Mo, V, Zn | Тетрахлорид титана | Триоктиламин | $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ | [102] |
| Bi, Cd, Cu, Pb | Легированные стали | > | $10^{-5} - 10^{-4}$ | [103] |
| Fe | Галогениды натрия и калия | Дигизон, тетрафенилборат натрия | — | [104] |
| Ag | Горные породы, минералы | O-Изопропил-N-метилтиокарбаминат | $1 \cdot 10^{-5}$ | [105] |
| As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rh, Sb, Se, Te, Zn | Серебро высокой чистоты | > | $10^{-6} - 10^{-9}$ | [106] |
| Ag, Au | Геохимические объекты | O-Изопропил-N-метилтиокарбаминат и смесь сульфидов нефти | $5 \cdot 10^{-4}$ (Ag) и $7 \cdot 10^{-3}$ (Au) мкг/мл | [107] |
| In | Водные растворы | Метилізобутилкетон и другие растворители | — | [108] |
| Ga | То же | То же | — | [109] |
| As | Медь | Динитраты диалкилолова | $10^{-5} - 10^{-6}$ | [110] |
| Ir, Pd, Pt, Rh, Ru | Продукты переработки руд цветных металлов | Ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорная кислота | $10^{-3} - 10^{-5}$ (0,05 мкг/мл) | [111] |

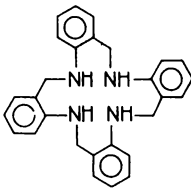
тах. Динитраты диалкилолова — избирательные экстрагенты фосфат- и арсенат-ионов — используют для концентрирования мышьяка из водных растворов, содержащих значительные количества катионов различных металлов [110]. Экстракт подают в пламя либо после отгонки растворителя в атомизатор типа печь-пламя. Последний применяли для определения $10^{-6} - 10^{-5}$ % мышьяка в меди.

Растворы тетраазамacroциклических экстрагентов XXXII и XXXIII в

хлороформе из 17 изученных металлов – Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu (II), Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn (IV) и Zn – извлекают только медь (II) и частично Ag, Hg, и Pb (в присутствии пикрат-ионов) [112]. Количественному извлечению и определению меди (II) не мешают 1000-кратные количества Co (II), Mn (II), Zn и практически любые количества никеля. С использованием этих реагентов разработана методика экстракционно-атомно-абсорбционного определения меди в металлическом никеле.



XXII



XXIII

Предложен высокопроизводительный автоматический экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения Cd, Co, Fe и Pb в водах путем извлечения микроэлементов в виде пирролидиндиитокарбаминатов метил-изобутилкетона [113]. Производительность системы 60 проб в час; результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными в обычных условиях.

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Концентрат – комплексообразующий сорбент или синтетический ионит в виде суспензии – можно вводить непосредственно в электротермический атомизатор [114–123]. Этот прием ускоряет анализ, упрощает пробоподготовку, хотя могут возникнуть осложнения при работе с органическими матрицами.

Описана методика [116] определения меди на уровне 10^{-6} – $10^{-7}\%$ после концентрирования ее на комплексообразующем сорбенте Келекс-100 массой 0,1 г из объема 250 мл в статических условиях. Твердую фазу – сорбент – перемешивают с 5 мл воды и полученную суспензию (10 мкл) вводят в графитовую печь. Осадок сушат, озоляют и атомизируют. Показана также возможность внесения в графитовый атомизатор сорбентов для определения сорбированных на них меди [115], а также Co, Hg, Mo и Ni [120]. Непосредственная атомизация из концентрата-сорбента (после разрушения органической матрицы при нагревании) использована для определения меди в растворах [117] и в морских водах [118], платиновых металлов в сложных природных объектах [123].

В монографии [70] даны примеры использования комплексообразующих сорбентов для концентрирования микропримесей при атомно-абсорбционном анализе природных вод, промышленных объектов, руд, горных пород.

Известны удачные примеры использования фракционного испарения. Для устранения нерезонансного поглощения паров матричных элементов использовали [124] фильтрацию паров определяемых элементов через дно нагреваемого графитового тигля с последующей конденсацией паров на торце вспомогательного графитового электрода. Концентрат, содержащий Ag, Cd и Tl, подвергали атомно-абсорбционному или атомно-флуоресцентному анализу с электротермической атомизацией. Метод применен для анализа карбонатных осадочных пород.

Изучено [125] отделение Cd и Zn от алюминия, а также Os, Re и Zr от золота методом фракционного испарения в атмосфере инертного газа, водорода и кислорода. Кадмий и цинк хорошо отделяются от алюминия в атмосфере азота и аргона, содержащих 10% водорода, Os, Re и Zr отделяются от матрицы в токе кислорода. После конденсации микроэлементов в графитовой кювете проводят атомно-абсорбционный анализ. При атомно-абсорбционном определении Bi, Cd и Tl в горных породах [126] микроэлементы концентрировали путем их испарения при 1200°C в потоке смеси водорода и азота и атомизировали в графитовой кювете.

При определении Cd, Cu и Pb пробы упаривали непосредственно в графитовом чашечном атомизаторе, который позволяет оперировать с объемами до 30 мл [127]. На этом же принципе основана методика атомно-абсорбционного определения серебра в дождевой воде и снеге [128].

Очень распространено сочетание метода генерации гидридов с ААС [58], позволяющее определять гидридообразующие элементы с пределом обнаружения вплоть до $1 \cdot 10^{-7}\%$. Сейчас атомизаторы с аргоно-водородным и азотно-водородным пламенем все чаще заменяют на атомизаторы с пламенем в трубке, а атомизаторы в виде кварцевой трубки, нагреваемые снаружи пламенем, и на электрически нагреваемые кварцевые трубки. Нередко для сжигания гидридов применяют графитовые печи-атомизаторы.

При определении As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn и Te в углях и летучих золах углей [129] пробу (200 мг) разлагали в автоклаве смесью $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ при 100°C в течение 2 ч. К полученному раствору добавляли борную кислоту. Аликвотную часть раствора помещали в генератор гидридов и после добавления NaBH_4 отгоняли гидриды, которые током азота переносили в кварцевую поглощающую ячейку, нагреваемую пламенем. Такой же прием использован при определении As, Bi, Sb, Se, Sn и Te в сталях [130], полуавтоматическом атомно-абсорбционном определении мышьяка и селена в геологических материалах [131].

Сочетание генерации гидридов и их атомно-абсорбционного определения успешно автоматизируют. Известны автоматический метод определения мышьяка и сурьмы в геологических материалах [132], автоматизированная система генерации гидридов Plasma-Therm с непрерывной подачей растворов проб, используемая для определения мышьяка и селена [133], метод автоматического определения мышьяка [134], присутствующего в виде растворимых в воде соединений.

При концентрировании ртути используют высокую летучесть ее элементной формы. Так, при анализе вод [135] через пробу объемом 250 мл после добавления восстановителя (SnCl_2) и HCl пропускали поток гелия,

который далее через стеклянный фильтр попадал в трубку с губчатым составом золота с платиной. После поглощения ртути трубку нагревали и потоком гелия переносили пары металла в атомизатор.

При атомно-абсорбционном определении микроэлементов в органических веществах и материалах, нефтепродуктах, продуктах питания и биологических материалах широко применяют сухую и мокрую минерализацию. Данные по определению Ag, Al, As, B, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, V и Zn обобщены в монографии [236].

При анализе различных нефтепродуктов на содержание Cu, Mn, Ni, Pb и V в работе [137] сопоставляли пределы их обнаружения при использовании атомизатора HGA-72 и пламени ацетилен-закись азота. Непламенная атомизация дает выигрыш в пределе обнаружения на один-два порядка. Сочетание предварительного озолена с непламенной атомизацией обеспечивает определение указанных микроэлементов при их концентрациях $\leq 1 \cdot 10^{-5}\%$. Метод определения ртути в различных органических веществах [138] основан на прямом сжигании пробы в токе кислорода и осаждении на золотом фильтре. После сжигания фильтр нагревают, заполняют кювету паробразной ртутью и измеряют абсорбцию. Предел обнаружения ртути в неорганических веществах $\sim 1 \cdot 10^{-8}\%$ и органических — $5 \cdot 10^{-8}\%$.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

При использовании электролитического выделения электрод с осажденными металлами непосредственно может служить для получения электротермического атомно-абсорбционного сигнала. Если электрод выполнен в виде тонкой нити или спирали, его нагревают электрическим током до нужной температуры, после чего измеряют атомное поглощение [139–141] либо непосредственно вводят в трубчатый атомизатор [142], в частности в трубчатые графитовые атомизаторы [141, 143, 144]. В работе [145] ртуть после электрохимического концентрирования отгоняли и образовавшиеся пары потоком азота вводили в атомизатор.

Электролитическое выделение микроэлементов в сочетании с ААС подробно рассмотрено в работах [75, 76]. Поэтому здесь мы ограничимся лишь двумя примерами. При определении золота в образцах со сложной матрицей [146] микроэлемент из раствора после разложения пробы электролитически осаждали на вольфрамовую нить. Затем эту нить помещали в сферическую поглощающую ячейку и в инертной атмосфере проводили атомизацию. Высокочувствительный метод определения селена (до 0,1 мкг/л) включает его электролитическое концентрирование на платиновой проволоке и последующее нагревание проволоки в пламени аргон-водород [147].

Соосаждение довольно редко применяют в сочетании с ААС. При анализе минеральных вод на содержание Cd, Co, Cr, Cu, Ni и Pb соосаждали микроэлементы с гидроксидом железа или его тетраметилентитиокарбаминатом [148]. Осадок растворяли в 0,1 М H_2SO_4 , вводили раствор в атомизатор HGA-70 и последовательно определяли указанные микроэлементы. Интересно соосаждение тяжелых металлов с пирролидиндитиокарба-

минатом аммония в пористом графитовом тигле и использование последнего в качестве электротермического атомизатора [149].

Соосаждение микроэлементов полезно заменить на флотацию, в результате чего концентрирование ускоряется. Этому вопросу посвящено большое число работ японских аналитиков, особенно Мизуике, который обобщил возможности метода [150, 151]. Например, нанogramмовые количества кадмия в водах определяют следующим образом [152]: из 1 л пробы при pH 9,1 соосаждают кадмий с гидроксидом циркония; затем добавляют раствор олеата натрия и пропускают воздух, флотируя осадок; концентрат после отделения растворяют в 6 М HCl и анализируют методом ЭТААС.

При анализе сложных матриц иногда последовательно используют два метода концентрирования. Вот один пример. Среди реагентов, пригодных для разложения руд и пород, содержащих платиновые металлы, интересны тетрафторид ксенона и трифторид хлора [153], которые при нагревании разлагаются с выделением атомарного фтора. Под воздействием свободного фтора платиновые металлы переходят в высшие фториды. Разложение же руд и пород фторированием приводит к частичному концентрированию определяемых элементов за счет превращения силикатных, сульфидных, сульфатных, оксидных и углеродсодержащих компонентов в газообразные соединения. Важно и то, что избыток реагента разлагается до газообразных соединений и поэтому не увеличивает массу концентрата. На рис. 3.3 показан автоклав из чистого никеля для разложения руд и пород. На поверхности автоклава образуется плотная пленка фторида никеля, выдерживающая воздействие фтора вплоть до 900 К. После окончания разложения сухой остаток растворяют в 3 М HCl, содержащей 0,01 М H_3BO_3 и 0,01 М BeCl_2 и из полученного раствора экстрагируют платиновые металлы (кроме осмия) раствором *n*-октиламина в диизобутилкетоне. При навеске 50 г пределы обнаружения достигают 10^{-5} – $10^{-8}\%$.

АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Этот метод интенсивно развивается. В ряде случаев атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС) обладает преимуществами по сравнению с ААС [154–158]. Концентрирование позволяет исключить негативное влияние тушащих столкновений в атомизаторе и матричный эффект. Сведения об использовании электролитического выделения и отгонки после химических превращений приводятся Зайделем [158]. Генерация гидридов применительно к АФС рассмотрена Накахарой [58].

Метод генерации гидридов применен для определения мышьяка и селена в угле (после разложения), почвенных экстрактах, речной и морской воде с пределами обнаружения 0,34 (As) и 0,13 нг/мл (Se) [159]. Предложено устройство для определения As, Bi, Sb, Se и Te (после перевода их в гидриды) бездисперсионным методом АФС с пределами обнаружения 0,1–0,2 нг [160]. Генерацию гидридов применяли при атомно-флуоресцентном определении гидридообразующих элементов в алюминии, свинце, фосфорной кислоте, кремневых эпитаксиальных структурах, летучей угольной пыли, сульфидных рудах, природных и сточных водах, растениях, пищевых продуктах [58].

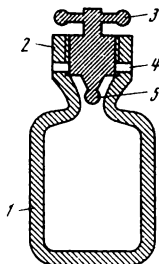


Рис. 3.3. Автоклав для разложения пробы

1 — корпус; 2 — горловина с нарезкой; 3 — герметизирующая гайка; 4 — отверстие для сброса газа; 5 — уплотнение типа "шар в конусе"

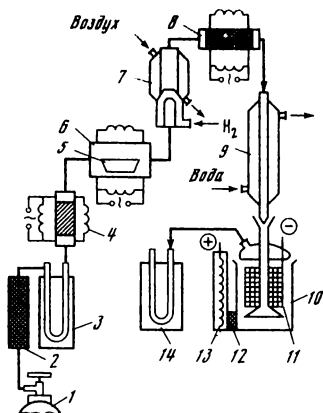


Рис. 3.4. Схема установки для разложения анализируемой пробы

1 — баллон с кислородом; 2 — колонки с цеолитами и активным углем; 3 — ловушка-холодильник с аэрозольными фильтрами; 4 — подогреватель кислорода; 5 — лодочка с анализируемой пробой; 6 — печь для сжигания пробы в кислороде; 7 — водородная горелка дожигания с воздушным охлаждением; 8 — осадительная колонка; 9 — водяной холодильник; 10 — ловушка-электролизер; 11 — золотой сетчатый катод; 12 — пористая стеклянная пластинка; 13 — платиновый анод; 14 — ловушка-холодильник для улавливания арсина

Высокотемпературная отгонка As, Hg и Se в токе кислорода из матрицы сложного состава описана в работе [161]. Схема установки для разложения проб и отгонки определяемых микроэлементов представлена на рис. 3.4. Образец помещают в фарфоровую лодочку и сжигают в кварцевой печи при 1500 К. Летучие продукты вместе с остаточным кислородом переносят в водородную горелку дожигания, после чего газовую фазу пропускают через колонку, заполненную кварцевыми шариками, при 780 ± 10 К. При этом пары металлической ртути, оксидов мышьяка и селена проходят через колонку, в то время как оксиды других элементов задерживаются. Определяемые микрокомпоненты поступают в электролизер и поглощаются электролитом, содержащим 10% мас. H_2SO_4 , 5% мас. Li_2SO_4 и 0,1% мас. $K_2Cr_2O_7$. Ртуть выделяют электролизом на золотом катоде в виде амальгамы и далее определяют бездисперсионным атомно-флуоресцентным методом. Мышьяк же восстанавливают до арсина, который концентрируют в ловушке криогенным методом, после чего и определяют. Селен определяют в электролите. Метод пригоден для определения As, Hg и Se в таких разнородных основах, как пищевые продукты, почвы и горные породы.

В качестве примера сочетания электролитического концентрирования

и АФС можно назвать работу [162], посвященную определению свинца в природных водах, почвах, растениях и плазме крови. Из анализируемого раствора свинец электролитически осаждали на стержне из силицированного графита. По окончании электролиза стержень промывали, сушили и устанавливали в зажимы-токопроводы атомизатора. Атомизацию осуществляли в потоке гелия. Предложен метод бездисперсионного атомно-флуоресцентного определения ртути в природных водах и пищевых продуктах [163], включающий ее электровыделение из анализируемого раствора на золотом катоде, переводение из образующейся амальгамы в газовую фазу нагреванием и электротермическую атомизацию микроэлемента в газовой фазе в атмосфере гелия.

Предложена автоматизированная лабораторная система [164], которую в сочетании с шестиканальным АФС-спектрометром применяют для определения Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Zn в морской воде. Микроэлементы извлекают в виде диэтилдитиокарбаминатов смесью *n*-бутанола и метилизобутилкетона и распыляют экстракт в пламя. Производительность установки 25 проб в час.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ И ФЛУОРИМЕТРИЯ

Использование концентрирования в фотометрии и флуориметрии традиционно; оно значительно расширяет возможности этих методов. Помимо снижения относительных пределов обнаружения, концентрирование обеспечивает отделение посторонних веществ, поглощающих в нужной области спектра либо люминесцирующих, и дает возможность определять элементы, которые в обычных условиях определять трудно.

Концентрирование в фотометрии и флуориметрии – весьма обширная область и подробно рассматриваться здесь не будет. Этому направлению посвящены специальные разделы или главы многочисленных книг, обзоры. Тем не менее хотелось бы обратить внимание на отдельные работы, характеризующие основные черты таких сочетаний.

ЭКСТРАКЦИЯ

Наибольшее распространение в сочетании с указанными методами получила экстракция. При этом обычно стремятся выделить определяемый микроэлемент, хотя иногда экстрагируют и матричные элементы [15]. Чаще всего для концентрирования используют реагент, который с определяемым элементом дает окрашенный комплекс. Применяют и два реагента: на первой стадии для выделения микроэлемента используют наиболее избирательный реагент, а затем в экстракт вводят реагент, не обязательно селективный, но зато наиболее подходящий с точки зрения фотометрии. Так, фосфор(V) и мышьяк(V) можно избирательно экстрагировать динитратами диалкилолова и затем определять их по окраске гетерополисоединений после добавления молибдата [165]. Высокоизбирательный метод определения ртути(II) основан на экстракционном отделении ее от других элементов в виде HgI_2 и последующем контактировании экстракта с водным раствором основного красителя [166].

Для снижения пределов обнаружения при экстракционно-флуориметри-

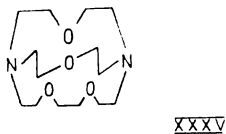
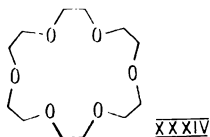
ческом определении сурьмы предложено замещать в извлекаемом ионном ассоциате катион кристаллический фиолетовый на этилродамин С или бутилродамин С [167]. При анализе геологических объектов пробу после обработки сначала HF, а потом H₂SO₄ упаривали на песчаной бане до появления паров серного ангидрида, после чего растворяли остаток в 9 М HCl, и экстрагировали ионный ассоциат SbCl₆⁻ с кристаллическим фиолетовым бензолом. Затем экстракт контактировали с раствором этилродамина С в 6,5 М H₂SO₄, отбирали полученную органическую фазу и флуориметрировали. Этим методом определяли до 0,3 г/г сурьмы в природных объектах.

Понизить абсолютный предел обнаружения помогают умножающие реакции [168, 1169]. Пример – переводение As, Ge, P и Si в экстрагирующиеся гетеро-12-молибденовые комплексы и определение в них молибдена по чувствительным реакциям, в частности с фенилфлуороном.

Нередко для концентрирования перед фотометрическим определением применяют экстракцию расплавами. Предложен экстракционно-фотометрический метод определения никеля и свинца [170], основанный на извлечении их хелатов с диметилглиоксимом, α-бензилдиоксимом, α-фурилдиоксимом и 1,2-циклогексилдиоксимом из водно-этанольных растворов расплавленным нафталином. После охлаждения раствора затвердевший нафталин отделяют, растворяют в диметилформамиде или хлороформе и измеряют оптическую плотность полученного раствора. Указанный прием удобен, в частности, для количественного и быстрого извлечения элементов, образующих кинетически инертные комплексы. При анализе искусственных растворов [171] экстрагировали комплекс палладия с монооксимом фенантрахинона расплавленным нафталином. После охлаждения нафталин отделяли, растворяли в хлороформе, осушали раствор над безводным сульфатом натрия и измеряли оптическую плотность.

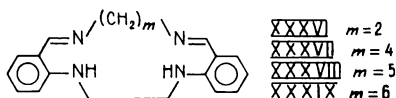
Весьма перспективны для экстракционно-фотометрических методов макроциклические соединения – главным образом благодаря избирательности их взаимодействия с ионами металлов. Щелочные металлы определяют по поглощению окрашенного противоиона, например пикрата, который переходит в экстракт в количестве, стехиометрическом по отношению к катионному комплексу металла с макроциклом. Предложен фотометрический метод определения калия в крови путем его экстракции бензольным раствором 18-краун-6 (XXXIV) с использованием бромкрезолового зеленого в качестве противоиона [172]; этим методом можно определять 5 мкг/мл калия в присутствии 500 мкг/мл натрия. При анализе водопроводной воды на содержание свинца в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-3}$ –0,5 мкг/мл микроэлемент экстрагировали дихлорэтаном в виде катионного комплекса с тем же 18-краун-6 в присутствии анионной формы эозина [173], после чего измеряли интенсивность флуоресценции экстракта.

Экстракционно-спектрофотометрический метод определения микрограммовых количеств натрия в сыворотке крови [174] основан на его избирательной экстракции в присутствии пикрат-иона раствором криптанда [2.1.1] (XXXV) в толуоле. Определению натрия не мешают 350-кратные количества калия, любые количества других щелочных металлов. Полизарядные ионы маскируют ЭДТА.



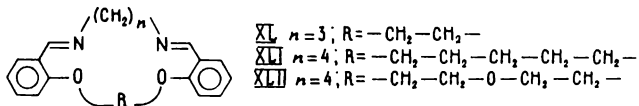
Весьма заманчиво экстракционно-спектрофотометрическое определение металлов с использованием макроциклических соединений, содержащих хромофорную группу в боковой цепи или непосредственно в цикле. Так, разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения натрия в сыворотке крови с использованием [2-окси-3,5-динитрофенил] оксиметил-15-краун-5 [175].

Азотсодержащие макроциклические соединения перспективны для избирательной экстракции ионов переходных и послепереходных металлов. Изучены четыре макроциклических основания Шиффа (XXXVI—XXXIX), различающиеся размером полости [176].



Из 13 элементов тетраазамакроциклические соединения в присутствии пикриновой кислоты экстрагируют фактически только медь. С использованием реагента XXXVII разработана методика избирательного экстракционно-фотометрического определения меди в экстракте. Возможно определение меди на фоне 1000-кратных и больших количеств Ag, Ca, Co(II), Fe(III), Mn(II), Cd, Cr, Na, Pb, Al, Zn и 100-кратных количеств Ni и Sn(IV).

В работе [177] в качестве экстрагентов исследованы азотсодержащие макроциклы XL—XLII.



При использовании в качестве противоионов дипикриламмината или бромтимолового синего экстрагируется только серебро, в то время как 14 других изученных элементов не извлекаются. Предложен избирательный метод экстракционно-спектрофотометрического определения серебра с соединением XLII по поглощению дипикриламмината. Определению не мешают 700-кратные количества ртути (II) и 100-кратные количества меди (II), не мешают Cd, Co, Fe(III), Mn, Ni, Pb и многие другие элементы.

С фотометрией и флуориметрией можно сочетать практически все методы концентрирования [178]. При определении меди в морской воде [179] пробу подкисляли HCl, фильтровали, добавляли к фильтрату роданид аммония и пропускали полученный раствор через ионообменную колонку, заполненную анионитом Амберлит CG-400 в роданидной форме; элюировали медь 2 M HClO₄ и после добавления 4-(2-пиридиллазо)резорцина и маскирующего агента фотометрировали элюат. Разработана методика спектрофотометрического определения редкоземельных элементов в минеральных водах с использованием трехступенчатого выделение и разделения на колонках, заполненных последовательно сорбентами типа Дауэкс 50 W X 12; 1 X 8 и 50 W X 8 [180]. В работе [181] непосредственно измеряли оптическую плотность фазы катионита, сорбировавшего комплекс хрома с дифенилкарбазидом. Таким же образом определяли Co(II), Cu(II) и Fe(II); в качестве реагентов использовали роданид-ион, цинкон и 1,10-фенантролин соответственно, а в качестве ионитов — Дауэкс 50 W X 12 (Fe), Дауэкс 1 X 12 (Cu и Co), оптическую плотность измеряли при 514 (Fe) и 630 (Cu и Co) нм. Предел обнаружения был на порядок ниже, чем при обычной фотометрии. Метод рекомендован для анализа природных вод.

Описан спектрофотометрический метод определения палладия в природных и сточных водах [182], основанный на образовании его окрашенного комплекса с 5-хлор-2-пиридиллазодиаминофенилом, сорбции комплекса катионитом в статических условиях и измерении оптической плотности при 580 нм непосредственно в твердой фазе. Градуировочный график линейен вплоть до содержания палладия $4,8 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Непосредственное спектрофотометрическое определение сконцентрированных микроэлементов в твердой фазе-сорбенте становится распространенным приемом [183].

Применяются и другие методы концентрирования. Предложен метод отделения и концентрирования фосфора, содержащегося в металлах и их солях, основанный на твердофазной реакции восстановления фосфора(V) магнием до фосфина [184]. Для этого пробу смешивают в лодочке с магниевой пудрой, помещают в трубчатую печь и нагревают. Затем смесь прокалывают 1 ч при 560°C, охлаждают и переносят в прибор для отгонки, заполненный углекислым газом, в который каплями добавляют воду. Образующийся фосфин собирают в приемник, содержащий 25 мл 10%-ного раствора NaOH и такое количество брома, чтобы после поглощения фосфина раствор сохранял желтый цвет. Дистиллят, содержащий H₃PO₄, подкисляют конц. HCl и определяют затем фосфат-ионы фотометрическим методом в виде желтой или синей молибдофосфорной гетерополиокислоты.

Изучены условия группового концентрирования тяжелых металлов направленной кристаллизацией водно-солевых растворов эвтектического состава с последующей экстракцией диэтилдитиокарбаминатов определяемых элементов (Cd, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni и др.), вытеснением их из этих комплексов ионами ртути(II) и измерением оптической плотности диэтилдитиокарбамината ртути [185]. Можно указать на пример исполь-

зования осаждения. Предложен [186] простой экспресс-метод концентрирования фосфора в виде синей формы молибдофосфорной гетерокислоты, которая оседает на фильтрующей мембране в присутствии катионного поверхностно-активного вещества – додецилтриметиламмонийбромида. Мембрану растворяют в небольшом объеме диметилсульфоксида и измеряют оптическую плотность раствора при 710 нм. Метод применяют для определения фосфора в воде в диапазоне содержаний 2,6–73 мкг/л. Определению не мешает SiO_3^{2-} , анионный ПАВ (ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия), неионогенный ПАВ (Тритон X-100) и хлорид натрия ($\leq 0,5$ М).

Флотационно-спектрофотометрическое определение нитрит-иона в водах при содержаниях от 3 до 40 мкг/л [187] основано на его взаимодействии с *п*-аминобензолсульфонатом натрия и *N*-(1-нафтил)этилендиамином. Образующийся азокраситель флотируют в присутствии лаурилсульфоната натрия, отделяют пену в коллекторе, содержащем *n*-пропанол, разбавляют хлористоводородной кислотой и фотометрируют. Ряд примеров использования флотации в спектрофотометрии можно найти в монографии Мизуи-ке [150].

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

С рентгенофлуоресцентной спектрометрией (РФС) хорошо сочетаются методы концентрирования, которые обеспечивают получение твердых гомогенных образцов. Это, прежде всего, осаждение и соосаждение, электролитическое выделение, сорбционные методы, экстракция расплавами [188–194]. Использование жидких образцов сдерживают следующие причины [189]: коррозия узлов спектрометра при анализе агрессивных растворов, осаждение некоторых микроэлементов из пробы под воздействием излучения и ухудшение пределов обнаружения.

ОСАЖДЕНИЕ И СООСАЖДЕНИЕ

Относительно низкие пределы обнаружения достигаются, если осаждение или соосаждение осуществляют с использованием органических реагентов [188] взамен неорганических соединений. Экспрессный метод группового определения 11 элементов в природных водах [195] основан на их осаждении в виде пирролидиндитиокарбаминатов при pH 3. Образующийся на фильтре осадок анализируют после высушивания на воздухе. РФС применяют [196] для определения As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn и Zn в различных матрицах (после их растворения), осаждавая указанные элементы в виде сульфидов тиоацетамидом в присутствии целлюлозы. При pH 2,2 и температуре 70–80°С осаждают As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Se и Sn, при pH 7–8 – остальные элементы. Осадки после промывки и сушки объединяют, гомогенизируют путем растирания, таблетуют и анализируют.

При определении микрограммовых количеств As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se и Zn в фармацевтических препаратах образец растворяют в серной кислоте в присутствии пероксида водорода, после чего осаждают микроэлементы в виде дибензилдитиокарбаминатов (коллектор – избыток реагента) при pH 2–5 [197]. Эти хелаты удобны тем, что

обладают весьма низкой растворимостью в водных растворах. Следовые количества Cu, Mn, Pb и Zn соосаждают с гидроксидом железа при pH 8,5 [198]. Нанограммовые количества Co, Cr, Cu, Fe и Ni соосаждают в виде гидроксидов и диэтилдитиокарбаминатов при pH 3,8–4,5, используя титан в качестве коллектора [199]. Осадок отделяют фильтрацией раствора под давлением через целлюлозный фильтр Миллипор, сушат и анализируют. Ванадий из природных вод соосаждают с диэтилдитиокарбаминатом хрома(VI), после чего анализируют осадок, собранный на мембранном фильтре [200]. При определении Cd, Co, Cu, Fe, Pb и Zn в водах микроэлементы соосаждают с пирролидиндитиокарбаминатом молибдена [201]. Осадок собирают на тонкопленочном поликарбонатном фильтре и анализируют. Определяя растворимые в различных водах соединения Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Sn, Te и Zn, микроэлементы соосаждают тионалидом в присутствии поливинилпирролидона при pH 4 [202]. Осадок собирают на фильтр, сушат, помещают между полимерными дисками, вставляют в держатель образца спектрометра и анализируют.

Электролитическое выделение также эффективно для концентрирования микрокомпонентов перед рентгенофлуоресцентным определением. Изучена возможность определения тяжелых металлов в водных растворах после электролитического выделения микроэлементов на электроде из графитовой ткани [203]. Подобным образом при рентгенофлуоресцентном анализе пресных вод Co, Cr, Cu, Hg, Ni и Zn выделяют в виде тонкой пленки на электроды из пиролитического графита [204].

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Сорбционные методы, так же как осаждение и соосаждение, позволяют получать концентрат в форме, пригодной без сложной переработки для анализа, например в виде тонкого слоя порошкообразного вещества. Общим требованием к сорбентам является в этом случае отсутствие в их составе элементов с большими атомными номерами. С этой точки зрения органические сорбенты в общем лучше неорганических. Среди органических сорбентов получили распространение синтетические иониты, комплексообразующие сорбенты на синтетической или целлюлозной основе. Из неорганических сорбентов целям РФС вполне удовлетворяют силикагели и стекла с привитыми к ним комплексообразующими группировками. Во многих случаях желательно, чтобы сорбент легко прессовался, хотя это требование не является, вообще говоря, обязательным.

При определении Ag, Al, Bi, Cd и многих других микроэлементов в природных водах [205] их переводили в 8-оксихинолинаты, после чего адсорбировали образовавшиеся хелаты активным углем при 60°C. Последний отфильтровывали и в виде тонкого гомогенного слоя на мембранном пористом фильтре анализировали энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом. Коэффициент концентрирования составил $1 \cdot 10^4$. Практически такой же прием использован при анализе рассолов хлорного электролиза на содержание Mo, V и W [206]. Высушенный концентрат на активном угле вместе с мембраной помещали на фторопластовый диск и анализировали. При определении $\geq 1 \cdot 10^{-7}$ % серебра и $2,5 \cdot 10^{-6}$ % меди

в чистом свинце [207] пробу после растворения в азотной кислоте в присутствии пероксида водорода для сброса матрицы пропускали через колонку, заполненную хромосорбом W-HP, на который предварительно наносили раствор дитизона в *o*-дихлорбензоле. Затем концентрировали определяемые элементы в виде AgJ_4^- и CuJ_4^- на дисках из ионообменной бумаги Serva SB-2 и анализировали эти диски.

В работе [208] при анализе морских вод ионы металлов концентрировали из водного раствора при pH 2–2,5 с помощью катионообменной бумаги Reeve–Angel SA-2; суспендированные соединения металлов выделяли фильтрованием через фильтры Миллипор.

Широко применяют комплексообразующие сорбенты. Прежде всего отметим сорбент Келекс-100, удобный для концентрирования тяжелых металлов из различных сред [209–213], чаще всего из природных вод. Этот сорбент содержит хелатообразующие группы иминодиуксусной кислоты. На его основе созданы мембранные фильтры, которые после несложных операций – сорбции, промывки и сушки – пригодны непосредственно для РФС. Может быть применена сорбция и в статическом варианте. Она совмещает отбор пробы с концентрированием микроэлементов, позволяет проводить эти операции в полевых условиях, упрощает консервацию, хранение и доставку проб в лабораторию. В работе [214] для группового концентрирования Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn применяли комплексообразующий сорбент сфероноксин, содержащий группы 8-оксихинолина. Сорбцию проводили в статических условиях при pH 5–6.

Серию интересных работ, посвященных сочетанию сорбции микроэлементов с помощью целлюлозных обменных фильтров и РФС, выполнили Лизер и др. (см. гл. 2).

Для сорбции в статических условиях Cd, Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg, Ni, Pb и Zn (pH 4–7), In (pH 3–7), Ag, As(III), Au, Bi(III), Hg(II), Sb(III) и Sn(IV) (pH 1), As(III) (1–3 M HCl), Au, Se и Te (1–10 M HCl) применяли полимерный тиоэфир [215]. Сорбент позволяет извлекать большое число элементов отдельными группами. Определение проводят непосредственно в получаемом концентрате после его прессования. Излучатели прочны и долговечны, а методика концентрирования проста и обеспечивает хорошие метрологические характеристики. Метод рекомендован для анализа технологических растворов металлургического производства, объектов окружающей среды. Для сорбционного концентрирования платиновых металлов из хлоридных растворов, получаемых при разложении объектов различного состава, предложен полимерный третичный амин общей формулы $[(-\text{CH}_2)_3-\text{N}]_n$, характеризующийся высокой избирательностью по отношению к платиновым металлам [216].

В работе [217] Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, Te и Zn концентрировали, пропуская анализируемый раствор (различные воды) через очень тонкий слой сульфидов марганца, цинка и др. В результате обменных реакций менее растворимые сульфиды переходят в осадок.

Описана автоматизированная система аналитического контроля состава промывных и сточных вод [218], в которую входят энергодисперсионный спектрометр с полупроводниковым детектором, миниЭВМ и автоматический блок пробоподготовки. Сорбентом служит ионообменная лента, через которую дискретно через определенные промежутки фильтруются

пробы объемом 200–250 мл. И последующие операции – промывка, сушка, подача образца-излучателя в спектрометр – выполняются автоматически без участия оператора. Помимо управления работой системы, ЭВМ обрабатывает результаты анализа.

ЭКСТРАКЦИЯ

В рентгенофлуоресцентном анализе наиболее интересно использование экстракции элементов расплавами [192, 193]. При охлаждении концентрата образуется твердый раствор, не уступающий по своей гомогенности стеклам. Используемые легкоплавкие органические вещества в большинстве имеют близкие и невысокие значения коэффициентов поглощения рентгеновского излучения. Это упрощает учет матричного эффекта, градуировку и положительно сказывается на пределах обнаружения. К тому же застывшая компактная фаза-концентрат легко прессуется и плавится. Поэтому из нее довольно просто получить образец-излучатель.

При экстракции расплавами используют две группы органических соединений: вещества, являющиеся одновременно реагентом и растворителем, например расплавленный 8-оксихинолин, и вещества, выступающие в роли только легкоплавких инертных растворителей, в частности нафталин и дифенил. Экстракция легкоплавкими растворителями имеет определенные преимущества перед обычной экстракцией, помимо возможности получать твердый концентрат: увеличиваются степень извлечения малоустойчивых соединений, скорость извлечения кинетически инертных комплексов, нередко количественно экстрагируются легко гидролизующиеся элементы.

Предложен метод определения Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn [219], основанный на экстракции этих элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатов расплавленным стеариновым спиртом из горячих растворов, 0,5 М по ацетату натрия или 0,1 М по цитрату аммония. Экстракт после охлаждения готовят в виде диска и анализируют.

Обычная жидкостная экстракция в сочетании с РФС менее удобна, поскольку концентратом является жидкая фаза. Однако и раствор может быть подготовлен к анализу упариванием на подходящей твердой основе: бумаге, целлюлозе, графите и др. [188]. Например, хлороформный экстракт, содержащий дитизонат ртути(II), по каплям наносят на бумажный фильтр, непрерывно обдувая его теплым воздухом [220]. Определение следовых количеств Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn в растворах [221] основано на экстракции микрокомпонентов в виде диэтилдитиокарбаминатов метилизобутилкетонем либо диизобутилкетонем. Аликвотную часть экстракта наносят по каплям в центр круглой мишени из фильтровальной бумаги и после высушивания анализируют, используя вольфрамовую трубку, кристалл фторида лития и сцинтилляционный счетчик.

Значительно реже анализируют непосредственно экстракт. Примером может служить экспресс-определение урана после его экстракции из технологических растворов три-*n*-октилфосфином [222].

ДРУГИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Испарение и отгонку после химических превращений также используют в сочетании с РФС; концентрат нередко получают в удобной для анализа форме. Многочисленные примеры использования минерализации и испарения при анализе растительных материалов, животных тканей и выделений человека, природных вод можно найти в работах [188, 190, 194]. Предложена [223] методика определения селена в сталях, основанная на окислительно-восстановительной отгонке микрокомпонента в виде H_2Se и закреплении его на бумаге, пропитанной нитратом серебра. Бумагу используют в качестве излучателя.

В последние годы благодаря значительному увеличению числа ускорителей ядерных частиц все большее применение находит рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением (чаще всего H^+ , D^+ , He^+ и He^{2+}). К сожалению, биологические объекты и жидкости невозможно помещать в вакуумные камеры без предварительной обработки. При определении микроэлементного состава крови 0,1–5,0 мл образца смешивали с оксалатом калия [224]. Смесь замораживали жидким азотом и вакуумировали в течение нескольких часов, в результате чего масса пробы уменьшалась примерно в 5 раз. Затем пробу озоляли в токе кислорода, добавляли к полученному остатку хлорид палладия (внутренний стандарт). Облучением образца протонами с энергией 2 МэВ определяли Ca, Cu, Fe, K, Rb, Se, Ti и Zn.

Фильтрацию применяют при анализе атмосферных и промышленных аэрозолей. Получили распространение целлюлозные и стекловолоконные фильтрующие элементы, но последние предпочтительнее по своим механическим свойствам. Создана система [225] для отбора проб аэрозолей, рассчитанная на разделение частиц пыли на две фракции размерами от 2 до 10 и менее 2 мкм. Описана автоматизированная установка, позволяющая анализировать 1000 проб аэрозолей за 36 ч [226].

ИСКРОВАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

При масс-спектрометрическом определении микроэлементов наибольшее распространение получил искровой источник ионов. Достигнуты весьма низкие пределы обнаружения: абсолютные на уровне 1–10 пг и относительные до $1 \cdot 10^{-7}\%$. Метод обеспечивает возможность одновременного определения свыше 60 элементов при весьма малых расходах пробы (10–20 мг). Воспроизводимость результатов не очень высокая, но иногда погрешность может быть снижена до 10–20%; в этом случае она обусловлена в основном погрешностями, вносимыми фотографическим методом регистрации и неомогенностью пробы. Метод используют главным образом для анализа компактных объектов и дисперсных, поддающихся прессованию проб, обладающих электропроводностью. Применение особых приемов позволяет анализировать и непроводящие вещества, в том числе замороженные жидкости и диэлектрики [227, 228], однако анализ связан со значительными техническими трудностями.

Для искровой масс-спектрометрии (ИМС) характерно использование малых навесок анализируемого образца, но проба может оказаться не-

представительной. ИМС не свободна от влияния матрицы на результаты анализа. При таком влиянии коэффициенты относительной чувствительности становятся нестабильными, поэтому ухудшаются воспроизводимость и правильность определения, а пределы обнаружения элементов могут ухудшаться из-за наложения линий сложных и многоатомных ионов матрицы на аналитические линии микроэлементов. Использование стандартных образцов снимает эти ограничения, но такие образцы существуют в ограниченном ассортименте. Наконец, анализ жидких проб – не всегда легкая задача для ИМС.

Пробоподготовка, включающая стадию концентрирования, в ряде случаев позволяет преодолеть эти трудности. Можно выделить микроэлементы на подходящий коллектор, осадить, напылить, выпарить концентрат непосредственно на торец электрода (по аналогии с атомно-эмиссионной спектрометрией), значительно упростить градуировку, ввести внутренний стандарт. Публикаций о сочетании концентрирования с ИМС немного, однако они свидетельствуют о правильности самой идеи использования концентрирования в этом методе.

Исследовали возможность анализа концентратов микроэлементов, выделенных на графитовый электрод [229]. На торцы спектрально-чистых графитовых электродов (после пропитки рабочей поверхности раствором полистирола в бензоле и обработки маломощным разрядом искры) выпаривали растворы, содержащие Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl и Zn, и раствор внутреннего стандарта – кадмия. Для большинства элементов наблюдалось удовлетворительное совпадение найденных концентраций с исходными, что позволило вычислить коэффициенты относительной чувствительности этих элементов по отношению к кадмию. Результаты определения Al, Fe и Mg имели значительный разброс, что связано, по-видимому, с неконтролируемым влиянием воздуха лабораторного помещения и загрязнениями, вносимыми графитом, водой и солями определяемых элементов. При этом абсолютный предел обнаружения элементов составил 10^{-10} – 10^{-11} г. По предложенной методике могут быть проанализированы концентраты, полученные различными методами.

Ряд работ посвящен использованию экстракционного концентрирования. Масс-спектрометрический вариант метода изотопного разбавления применяли [230] для определения Cd, Cu и Pb в морской воде после извлечения дитизонатов хлороформом и рекстракции микроэлементов смесью HNO_3 и HClO_4 .

В работе [231] при анализе сталей после разложения пробы использовали экстракцию микроколичеств As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn и Zn метилизобутилкетонем из иодидно-сульфатных растворов. Экстракт контактировали с разбавленной серной кислотой, полученный рекстракт выпаривали с коллектором – высокочистым оксидом алюминия, обладающим хорошими сорбционными свойствами. Концентрат прокачивали при 800 – 900°C и анализировали. Для этого 5 – 10 мг непроводящего порошка – оксида алюминия – предварительно запрессовывали в металлическую алюминиевую таблетку [228. С. 142]. За счет сброса матрицы масс-спектр концентрата оказался значительно проще масс-спектра образца стали, ибо линии многоатомных или сложных ионов коллектора не перекрывали аналитических линий микрокомпонентов. Благодаря этому удалось расширить число опре-

деляемых элементов и снизить пределы обнаружения. Статистическая обработка результатов анализа сталей прямым методом и данных, полученных при сочетании экстракции с масс-спектрометрией, показала, что относительное стандартное отклонение результатов определения Pb, Sb и Sn в первом случае колеблется от 0,188 до 0,677, во втором — от 0,059 до 0,164. Пределы обнаружения As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn и Zn при анализе сталей (а также серной кислоты) составили 10^{-5} – 10^{-7} %.

Прямое масс-спектрометрическое определение благородных металлов в горных породах, рудах и продуктах их переработки затруднено из-за неравномерности распределения микрокомпонентов по массе образца, низких концентраций определяемых элементов, наложения интенсивных линий сложных ионов на линии платиновых металлов. Использование экстракции делает ИМС пригодной для определения платиновых металлов [232]. В качестве группового экстрагента использовали N,N-гексаметилен-N'-фенилтиомочевину. Предварительно проводили лабильзацию соединений платиновых металлов хлоридом олова(II). При коэффициенте концентрирования 50 нижняя граница определяемых содержаний благородных металлов составила $1,6 \cdot 10^{-6}$ %.

Приведенные ниже примеры относятся к использованию других методов концентрирования в ИМС. Для определения около 40 элементов в природных водах [233] при содержаниях на уровне 0,1 мкг/л к 1 л пробы (рН ~ 8) добавляли раствор 8-оксихинолина в ацетоне, после чего сорбировали микрокомпоненты активным углем в статических условиях. Концентрат озоляли в токе кислорода при наложении электромагнитного поля. В этих условиях активированные молекулы, радикалы, ионы и атомы кислорода окисляли полностью навеску активного угля, содержащего определяемые элементы, при 40–50°С в течение 1 ч. Остаток растворяли в минимальном количестве конц. HNO₃, вводили внутренний стандарт (индий), особо чистый графитовый порошок, раствор упаривали досуха. Из сухого остатка под давлением прессовали электрод, который и анализировали.

Ионообменную хроматографию использовали при определении редкоземельных элементов в горных породах [234]. Пробу после соответствующей подготовки (0,5 М HCl) пропускали через колонку, заполненную катионитом AG 50 W-X8 в H⁺-форме. Элементы, мешающие определению, алюрировали 1,75 М HCl, а РЗЭ вместе с Ba, Hf, Sc, Y и Zr — 4 М HCl. Элюат после необходимой обработки выпаривали на графитовый коллектор, прессовали в виде электрода и анализировали. При анализе морских вод [235, 236] также прибегали к сорбционному концентрированию микроэлементов.

Отгонку применяли при анализе особо чистых воды, азотной, хлористоводородной, фтористоводородной и уксусной кислот на содержание 40–60 элементов с пределами обнаружения 10^{-9} – 10^{-12} % [237]. При анализе HNO₃, HCl, HF и CH₃COOH особой чистоты [238] использовали отгонку матрицы при весьма мягком нагревании (коллектор — графитовый порошок). Отгонку матрицы применяли и при определении 18 микропримесей в тетраглюридиде германия особой чистоты [239].

Иногда комбинируют два различных метода концентрирования. Так, метод изотопного разбавления использовали для одновременного определения Ag, Cu, Ni, Pb и Pd в платине [240]. Образец (250 мг) растворяли

в смеси конц. HCl и HNO_3 (3:1), добавляли известные количества соответствующих изотопов определяемых элементов, отделяли платину с помощью сорбента, после чего остальные микропримеси осаждали электролитически на золотом электроде. При определении следов урана и тория в силикатных породах, метеоритах и других природных материалах [241] из пробы после растворения выделяли свинец электролитически, пропускали раствор через хроматографическую колонку, заполненную инертным носителем Kel-F с нанесенным на него трибутилфосфатом. Уран и торий элюировали из колонки и после необходимой пробоподготовки анализировали методом изогонного разбавления. Таким путем удалось определить до $1 \cdot 10^{-9}$ г урана и тория. При определении редкоземельных элементов в горных породах [242] образцы сплавляли с пероксидом натрия, разлагали плав HCl , выделяли и очищали фракции РЗЭ последовательным осаждением гидроксидов и фторидов, переводили их в нитратную форму и выпаривали на графитовый коллектор либо выделяли на сорбентах.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

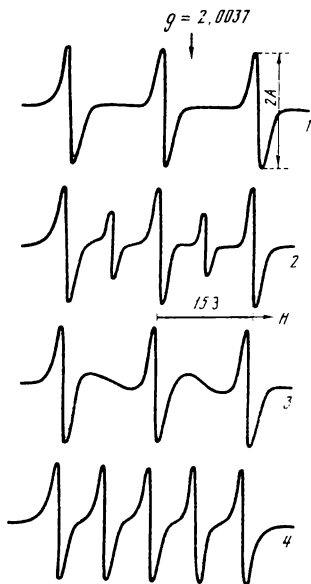
Определение парамагнитных ионов. Метод ЭПР-спектроскопии пригоден для определения парамагнитных веществ: ионов ряда переходных металлов, свободных радикалов, соединений с четным числом электронов в триплетном состоянии. Аналитическому применению ЭПР-спектроскопии посвящены обзоры [243–248]. Ранее непосредственное использование данного метода для обнаружения и количественного определения элементов обычно основывалось на парамагнетизме ионов переходных металлов. Это ограничивало возможности метода, ибо число ионов металлов, дающих сигнал ЭПР, относительно невелико. В их числе Cu(II) , Mn(II) , Co(II) , Mo(V) , V(IV) , Gd(III) и некоторые другие. Имеется ряд методик определения этих элементов после их концентрирования различными методами.

Разработан [249] метод определения меди (II) в виде диэтилдитиокарбамината. Бензольный экстракт дает характерный спектр ЭПР, интенсивность которого позволяет определять до $5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл меди, градуировочный график линеен в диапазоне 0,005–1,0 мкг/мл. Определению не мешают Mg , Fe(II) , Ba , Mn(II) , Co(II) , Zn , Pb(II) , Ni(II) , Br^- , J^- , NO_3^- и мешают Hg(II) и CN^- .

Благородные металлы в обычных состояниях окисления – Pt(II, IV) , Pd(II) и Ag(I) – диамагнитны в отличие от Pt(III) , Pd(III) и Ag(II) , обладающих парамагнитными свойствами. Предложено [250] определять эти элементы методом ЭПР после перевода их в парамагнитное состояние. Диамагнитные бис-дитио- α -дикетонаты платины (II) и палладия (II), находящиеся в экстракте (смесь четыреххлористого углерода и дихлорэтана), окисляются до парамагнитного состояния добавлением раствора *n*-фенилендиамина в пиридине, устанавливают интенсивности резонансных линий и сравнивают их с градуировочным графиком. Метод позволяет определять до 20 мкг/мл платины и 2 мкг/мл палладия при использовании 0,25 мл экстракта. Таким же путем с помощью тетраэтилтуррамдисульфида окисляют серебро (I), содержащееся в бензольном или хлороформном экстракте в виде диэтилдитиокарбамината, до серебра (II), обладающего парамагнетизмом.

Рис.3.5 Типичные спектры нитроксилсодержащих реагентов и их комплексов

1 — реагент с одной нитроксильной группой; 2 — реагент с двумя нитроксильными группами; 3 — спектр комплекса цинка с 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксид-4-ксантогенатом; 4 — спектр комплексов палладия (II) с 4-оксимино-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазол-1-оксимом



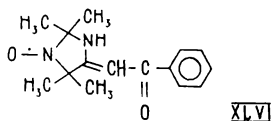
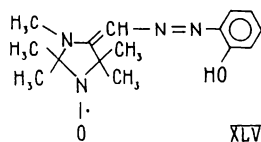
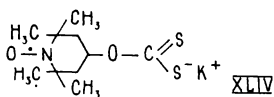
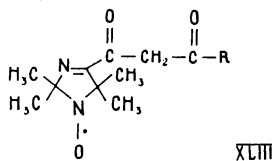
Метод определения титана в продуктах хлорирования титансодержащих минералов [251] основан на восстановлении титана (IV) амальгамированным цинком в среде 6 М HCl до титана (III), обладающего парамагнитными свойствами, и измерении сигнала ЭПР. Мешающее влияние ниобия (V), переходящего в этих условиях в парамагнитный ниобий (IV), устраняют, выдерживая анализируемый раствор перед восстановлением в течение 3 ч для образования гидролизированных форм ниобия (V). Спектр ЭПР фиксируют при температуре жидкого азота. Нижняя граница определяемых содержаний титана 0,1 мкг/мл. Предложен метод определения серебра в рудах и продуктах их переработки, содержащих 10–5000 г/т [252]. Сначала пробу быстро растворяют в автоклаве, затем после соответствующей обработки раствора при pH 4 экстрагируют серебро бензольным раствором диэтилдитиокарбамината меди. Определяют серебро в экстракте по изменению концентрации меди.

Использование спин-меченых реагентов. Аналитические возможности метода ЭПР существенно расширились после того, как были синтезированы органические соединения, содержащие стабильные радикальные фрагменты в сочетании с комплексообразующими группами, способными связывать ионы металлов без потери образующейся молекулой свойств свободного радикала [246]. Появилась возможность определять и диамагнитные ионы металлов. Такой прием обеспечил также существенное снижение пределов обнаружения, поскольку свободные радикалы определяются методом ЭПР с очень высокой чувствительностью. Сведения о стабильных свободных радикалах различных классов систематизированы в работах [253–256]. Наиболее перспективны нитроксильные радикалы, содержащие неспаренный электрон в составе фрагмента $\geq N-O$ [257–259]; они сочетают исключительно высокую стабильность с практически полной локализацией неспаренного электрона на связи N–O.

У соединений, содержащих одну нитроксильную группу, спектр ЭПР состоит из трех узких равноудаленных друг от друга линий одинаковой

интенсивности (рис. 3.5). Параметры спектра мало зависят от природы хелатообразующей группировки. Соединения с двумя нитроксильными группами дают подобный спектр при условии, что два парамагнитных центра не взаимодействуют друг с другом. В случае же взаимодействия, осуществляемого по цепочке соединяющих их связей либо непосредственно [260], спектр состоит из пяти или большего числа линий. Более типична ситуация, когда взаимодействия парамагнитных центров значительны. Тогда спектр ЭПР комплекса отличается от спектра реагента.

Синтезировано более 100 соединений комплексобразующих реагентов, содержащих нитроксильный радикал [261–269]. Среди них β -дикетоны (XLIII), ксантогенат (XLIV), оксиазосоединение (XLV), енаминокетон (XLVI).



Нельзя сказать, что применение спин-меченых реагентов лишено трудностей. Главная из них – исключение влияния спектра ЭПР избыточного реагента на спектр комплекса, если реагент и комплекс имеют похожие спектры. Поэтому избыток реагента перед измерением сигнала ЭПР следует отделять, например, экстракционным или сорбционным методом. Конечно, при экстракции находжение реагента в водной, а комплекса в органической фазе облегчает разделение сигналов ЭПР реагента и комплекса. Избыток реагента, необходимый для полного извлечения металла, зависит от устойчивости образующегося комплекса. Особое значение приобретает химическая устойчивость самих реагентов-радикалов, так как спектроскопически активные примеси, присутствующие в исходном реагенте или образующиеся при экстракции, создают фон и будут мешать определению металлов. Эти требования, сформулированные в работе [270], необходимо учитывать при синтезе и изучении аналитических радикалсодержащих реагентов.

Исследована экстракция цинка 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид-4-ксантогенатом (XLIV) [270]. Реагент хорошо растворим в воде и поэтому позволяет экстрагировать комплексы металлов таким образом, что избыток реагента остается в водной фазе. Комплексы с Co, Cu, Fe, Ni и Zn экстрагируются хлороформом. Более подробно изучена экстракция цинка, который при pH 7 и отношении реагента к металлу 10 : 1 извлекается на 96%, вероятно, в виде ZnA_2 . Примеси, присутствующие в исходном реагенте и образующиеся в процессе экстракции, отрицательно влияют на результат определения цинка, поэтому их предварительно отделяют хроматографированием в тонком слое или в колонке. Предел обнаружения цинка 0,01 мг/мл, однако использование метода затруднено вследствие разложения реагента и комплекса.

Установлено [271], что Ag (I), Hg (II) и Pd (II) образуют с тем же реагентом соединения, обладающие парамагнитными свойствами. При использовании хлороформа максимальная экстракция палладия наблюдается при pH 6 (ацетатный буферный раствор), серебра и ртути – при pH 10 (аммиачный буферный раствор). Извлекаемые комплексы отвечают составу $Ag:A = 1:1$, $Hg:A = 1:2$, $Pd:A = 1:2$. Для определения серебра в цинковом концентрате к раствору, полученному после растворения пробы (pH 10), добавляли водный раствор иминоксиксантогената, и образующийся комплекс экстрагировали хлороформом, после чего измеряли интенсивность сигнала ЭПР. Таким же образом (но при других условиях пробоподготовки) определяют ртуть и палладий. С использованием этого же реагента предложен метод определения меди в продуктах цветной металлургии [272, 273].

Исследованы экстракционные свойства 4-ацетоацетил-2,2,5,5-тетраметил- Δ^3 -имидазолин-1-оксида (XLIII) [274]. В качестве растворителя использовали хлороформ. Методом экстракционной хроматографии на бумаге изучены свойства реагента по отношению к ионам 26 металлов. Максимальное извлечение наблюдается для Ag, Cd, Cu, Hg и Pb; Fe (III) экстрагируется только в присутствии капроновой кислоты. Исследована также экстракция Cu и Fe (III) обычным методом. Этот реагент (после удаления его избытка) применяли для радиоспектроскопического определения меди, кобальта и никеля в экстрактах.

Предложено [275] спин-меченое оксизасоединение 4-(*o*-оксифенилазаметилиден)-2,2,3,5,5-пентаметилимидазолин-1-оксид (XLV). Найдены условия количественной экстракции Co (II), Cu (II), Hg (II) и Pd (II) с этим реагентом. Выделены комплексные соединения этих металлов и установлены параметры спектра ЭПР комплекса палладия. Предложен экстракционно-радиоспектроскопический метод определения палладия с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ М. Комплекс палладия и реагент количественно разделяют в колонке с силикагелем при использовании в качестве подвижной фазы смеси хлороформа и ацетона. Другой спин-меченый реагент - снминокетон (XLVI) предложен для радиоспектроскопического определения меди (II) [276]. Комплексы этого же реагента с Ag, Co, Ga, Hg (II), Mo (VI), V (V) и Zn также экстрагируются с высокими коэффициентами распределения. Поэтому и эти соединения перспективны для радиоспектроскопического определения.

АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Рассматриваемый метод один из самых высокочувствительных. Так, методом нейтронно-активационного анализа (НАА) при плотности нейтронного потока $10^{13} - 10^{14}$ нейтрон \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ можно определять более 40 элементов при их концентрациях в анализируемых объектах $10^{-4} - 10^{-9}\%$ (иногда вплоть до $10^{-12}\%$). Использование в НАА полупроводниковых Ge(Li)-детекторов, многоканальных анализаторов, двухкристалльных спектрометров совпадений и антисовпадений, ЭВМ для управления процессом идентификации радиоизотопов по спектрам, математической обработки, хранения и сопоставления информации значительно расширили возможности инструментального варианта метода. Естественно, этот прогресс существенно отразился на характере радиохимических процедур, особенно с точки зрения их упрощения.

Казалось бы, интенсивное развитие инструментального варианта НАА должно свести на нет использование концентрирования. Однако пока трудно представить активационный анализ многокомпонентных, сложных объектов, например горных пород, руд, минералов, без концентрирования и разделения. Более того, при нейтронно-активационном анализе объектов с сильно активирующейся матрицей — As, Au, Ga, Mn, Na, Sb, Sc, Ta и др. — методы концентрирования и разделения макро- и микроэлементов занимают весьма важное место. Правда, есть еще одна тенденция — переход на частично или полностью автоматизированные схемы анализа, позволяющие резко уменьшить дозу облучения аналитика. Одновременно усилия направлены на поиск избирательных, радиационно устойчивых экстрагентов, сорбентов и соосадителей, позволяющих упростить анализ, а также на разработку унифицированных, легко перестраиваемых схем разделения и концентрирования.

НАА предъявляет к методам концентрирования специфичное требование — разделение смеси радиоизотопов на необходимое (минимальное) число фракций применительно к возможностям измерительных систем как средств идентификации и последующего количественного определения изотопов.

Любая дополнительная стадия анализа, в том числе и концентрирование, несет с собой опасность неконтролируемых потерь микроэлементов и, наоборот, внесения их извне с реактивами, посудой, воздухом лабораторного помещения. Это справедливо для всех методов, кроме активационного. Рассматриваемый метод не связан с поправкой контрольного опыта. Если проба облучена до разделения и концентрирования элементов, опасность представляют только радиоактивные загрязнения, появление которых либо мало вероятно, либо легко обнаруживается. Следует также подчеркнуть, что в активационном анализе не обязательно проводить количественное выделение определяемого элемента, поскольку систематические его потери можно легко учесть. Это весьма привлекательные свойства метода. Применение концентрирования в активационном анализе ограничивается, однако, радиационной опасностью и трудностями анализа по короткоживущим изотопам.

Из методов концентрирования для активационного анализа наиболее важны экстракция, сорбция, в меньшей степени осаждение и соосаждение, электролитическое выделение. Эффективны и простые безреактивные

методы испарения, они незаменимы при анализе вод, минеральных кислот и органических растворителей.

Возможны два варианта сочетания концентрирования и активационного анализа: в первом (менее распространенном) определяемые элементы отделяют от основы до облучения, во втором – после облучения, причем большее значение имеет не абсолютное, а относительное концентрирование.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДО ОБЛУЧЕНИЯ

Концентрирование микроэлементов до облучения лишает нейтронно-активационный анализ важного достоинства – отсутствия поправки контрольного опыта. Однако этот вариант НАА имеет и преимущества: он обеспечивает возможность анализировать объекты, содержащие сильно активизирующиеся либо сильно поглощающие нейтроны матричные элементы, и улучшает условия работы с точки зрения радиационной безопасности. В последнее время интерес к этому направлению возрос. Опубликовано по крайней мере четыре обзорные статьи, специально посвященные применению методов разделения и концентрирования до облучения при анализе руд и минералов, объектов окружающей среды, неорганических соединений и биологических материалов [277–280].

В одной из первых работ в этой области обратились к экстракционному концентрированию [281]. При анализе иодида натрия на содержание кальция и магния матрица – натрий – становится высокоактивной; что требует работы в горячей лаборатории и в ряде случаев затрудняет регистрацию и расшифровку результатов. Поэтому предпочли предварительное экстракционное концентрирование определяемых элементов в виде хелатов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 и последующее облучение упаренного экстракта в реакторе.

Концентрирование до облучения важно при анализе объектов окружающей среды. В полевых условиях отбирают большие объемы проб природных и сточных вод, воздуха, проводят концентрирование из весьма разбавленных жидких и газовых сред, а высокочувствительное определение микроэлементов осуществляют в стационарных условиях хорошо оборудованных лабораторий. При анализе природных вод, содержащих 21 катион, концентрировали золото с использованием 0.5 М бензолного раствора нефтяных сульфидов, нанесенного на таблетки из пористого фторопласта [282].

Помимо экстракции, используют и другие приемы. При определении малых количеств Ag, Au, Co, Mo, Sb, Sc и W в сточных водах пробы пропускали через колонки, заполненные синтетическими ионитами АВ-17-8 и КУ-2-8, и затем облучали непосредственно сорбенты [283, 284]. Метод обеспечивает удаление натрия, брома и других элементов, мешающих определению. Японские химики [285] концентрировали As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Sb и Zn из природных вод с использованием анионита, обработанного избытком 8-хинолинол-5-сульфоновой кислоты. Ионит-концентрат промывали водой, сушили и облучали потоком нейтронов. Комплексообразующие сорбенты Rexun 201 применены для концентрирования до облучения As, Cd и Zn из речной воды при pH 10 [286]. Возможно также концентрирование и Br, Co, Eu, Hg, K, La и Na, которые количественно сорбируются на колонке.

Безусловно, при концентрировании микроэлементов до облучения следует отдавать предпочтение безреактивным методом в целях снижения поправки и флуктуации контрольного опыта. Например, с помощью радиоактивных индикаторов исследовали поведение 21 элемента в природных водах при их концентрировании методом лиофилизации – сушки под вакуумом в замороженном состоянии [287]. Все изученные элементы, за исключением ртути и иода, количественно остаются в сухом остатке. Тот же метод применен [288] для определения Au, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, K, La, Mo, Na, Sb, Sc, Se, U и Zn в природных водах.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ (РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ)

Ранее в отсутствие высокоразрешающих γ -спектрометров и в известной мере селективных приемов концентрирования и разделения радиохимические схемы были весьма громоздки и сложны. Теперь ситуация изменилась, эта часть методик активационного анализа стала изящнее и рациональнее.

Матрица может сильно активироваться, а образующиеся изотопы макро- и микроэлементов иметь близкие периоды полураспада. В других случаях матрица существенно не влияет на результаты определения микроэлементов, но создает трудности при их разделении и концентрировании; тогда необходимо удалить матричные элементы до остаточного содержания $10^{-3} - 10^{-5}$ г. Бывает и так, что отдельные микроэлементы заметно влияют на результаты определения примесных или легирующих элементов, например мышьяк и сурьма мешают определению легирующих элементов в полупроводниковых материалах. Во всех этих случаях радиохимическое разделение оказывается желательным или необходимым.

Созданы разнообразные схемы разделения и концентрирования элементов (см., в частности, [289]), которые оптимальны лишь тогда, когда умело сочетают эффективные методики концентрирования и разделения микрокомпонентов с инструментальным многоэлементным определением.

Экстракционные методы имеют большое значение для активационного анализа. Существует много радиационно устойчивых экстрагентов, которые пригодны для удаления мешающих определению матричных элементов, выделения в органическую фазу определяемых микроэлементов и при необходимости для разделения их на группы, удобные для γ -спектрометрирования. Экстракционное концентрирование выполняют дистанционно и автоматически.

Избирательность радиохимического разделения можно существенно повысить при использовании обменной субстехиометрической экстракции [290]. Изучена возможность последовательного вытеснения определяемых элементов, находящихся в органической фазе в виде комплексных металлхлоридных анионов, которые входят в состав ионных ассоциатов с катионным экстрагентом [291]. В качестве реагентов для двухзарядных анионов типа MCl_4^{2-} использован триоктил-, трилауриламмин и триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ), для однозарядных анионов MCl_4^- – тетрафениларсонийхлорид (ТФА).

Теоретически и экспериментально показана возможность субстехиомет-

рического выделения элементов, образующих достаточно устойчивые анионные комплексы. Установлена возможность субстехиометрического вытеснения в парах Cd–Zn, Hg (II)–Cd для ТАБАХ в нитробензоле и в парах Ga–Fe (III), Au (III)–Ga для ТФА в хлороформе. Разработана методика определения примесей Au, Fe и Ga в металлическом алюминии с использованием системы HCl–ТФА–хлороформ. В работе [292] субстехиометрическую экстракцию мышьяка с помощью динитратов диалкилолова (ДНДАО) использовали для выделения этого элемента из растворов, полученных после разложения конденсатов вулканического газа или металлического цинка. Предварительно образцы облучали в реакторе и после соответствующей пробоподготовки извлекали мышьяк (V) раствором ДНДАО в хлороформе, содержащем 10% *n*-децилового спирта. Отделяли экстракт и измеряли его радиоактивность по изотопу ^{76}As .

Интересны работы Гильберта и др. [293–296], в которых использовали избирательную экстракцию матрицы при нейтронно-активационном анализе высокочистых серебра [293, 294], золота [294, 295], палладия [295] и ртути [296]. При анализе серебра одновременно экстрагировали ^{109}Pd , который образуется из него и мешает определению. При определении золота и палладия в горных породах, рудах и технологических растворах [297] эти элементы избирательно экстрагировали раствором диоктилсульфида или нефтяных сульфидов в бензоле. В отличие от известных методов здесь сокращено время анализа, уменьшена трудоемкость, обеспечено выделение за одну операцию обоих элементов при высокой радиохимической чистоте и надежной регистрации. Избирательная экстракция матричного элемента в виде SnJ_2 и дочерней ^{125}Sb толуолом из 6 M H_2SO_4 применена при анализе олова особой чистоты [298]. Примеси (21 элемент) определяли в концентрате без дальнейшего разделения.

Можно отметить большое число работ, посвященных применению экстракционной хроматографии для концентрирования и главным образом разделения микроэлементов в нейтронно-активационном анализе. Экстракционная хроматография, помимо своего традиционного преимущества – гибкости концентрирования и разделения элементов, обеспечивает возможность безопасного дистанционного манипулирования с высокоактивными растворами. Этот метод удобен для лабораторий с меняющимися объектами анализа – на унифицированной колонке с подходящим носителем можно быстро поменять неподвижную фазу, подобрать элюент, провести разделение определяемых элементов. Много примеров можно найти в книге [299] и обзоре [289]. Ограничимся цитированием лишь нескольких работ.

С использованием в качестве носителя дайфлона (разновидность фторопласта) проведено разделение 19 элементов на шесть групп: 1) Fe, Hg и Sn в системе трибутилфосфат–2 M HCl; 2) Ag, Bi, Cd и Zn – триоктиламин в четыреххлористом углеводе–2 M HCl; 3) Sb – трибутилфосфат–6 M HCl; 4) Al, Cr – ацетилацетон–хлороформ; 5) Co, Cu, Mg, Mn, Ni и Pb – 2-тетрагидроксиацетон–метилизобутилкетон при pH 5; 6) Ba, Ga и Sr – та же система, pH 7 [300].

Экстракционную хроматографию применяли для разделения радиоизотопов с близкими энергиями γ -квантов, например: Pm–Sm–Eu Cd [301], Sc–Zn, Hg–Se, As–Br–Sb [302]. Метод пригоден для избирательного

го выделения благородных металлов [303] и актинидов [304, 305]. Экстракционная хроматография эффективна и в том случае, если требуется отделить матрицу от микроэлементов. Но здесь главное не перегрузить колонку: емкость неподвижной фазы ограничена, к тому же она может "срываться" с носителя. Однако в разумных и контролируемых пределах этот прием применим. Например, при анализе высокочистых сурьмы, галлия и антимонида галлия [306] сильно активирующуюся матрицу после разложения и соответствующей пробоподготовки поглощали на колонке, наполненной порошком графита, силикагеля или фторопласта и содержащей 2,2'-дихлордиэтиловый эфир в качестве неподвижной фазы.

В сочетании с нейтронно-активационным анализом широкое распространение получили сорбционные методы, особенно хроматографические. Их достоинства – селективность разделения и концентрирования элементов, легкость управления процессом, возможность автоматизации и проведения дистанционного анализа. О важности сорбционных методов для НАА свидетельствуют многочисленные примеры, систематизированные в обзоре [289].

Основные направления аналитического применения ионообменной хроматографии в НАА связаны с использованием комплексообразования в растворах, смешанных водно-органических элюентов, модифицированных сорбентов, неорганических ионообменников. Комплексообразование улучшает избирательность разделения за счет различий в константах устойчивости комплексов, что позволяет выделять индивидуально даже редкоземельные и транслютоновые элементы [307, 308]. Многие схемы разделения и концентрирования элементов базируются на использовании простейших комплексообразующих агентов – анионов минеральных и органических кислот. Образование хлоридных и фторидных комплексов положено в основу схем выделения элементов или целевых фракций при анализе высокочистых веществ [309–312].

Так, при анализе диоксида кремния особой чистоты [310] комбинировали отгонку матрицы в виде SiF_4 с последующим разделением микроэлементов на синтетических ионитах. Образец после облучения нейтронами растворяли при слабом нагревании в смеси HF и HClO_4 , отгоняли матрицу и остаток, упаренный до влажных солей, растворяли в 4–5 каплях 0,01 М HF . Определяемые элементы разделяли на фракции в две стадии: на колонке, заполненной катионитом КУ-2-8 в H^+ -форме, и двух колонках, заполненных анионитом АВ-17-8 в Cl^- -форме. Если содержание натрия в пробах превышало $5 \cdot 10^{-4}\%$, в одной из колонок поверх слоя анионита размещали гидратированный пентоксид сурьмы – избирательный сорбент для этого элемента. Схема ионообменного разделения отработана на модельных смесях, содержащих 21 микроэлемент.

Добавление в элюент органического растворителя влияет на устойчивость образующихся комплексов и порядок их элюирования. Элюирующие системы, состоящие из смесей неорганических и органических кислот с органическими растворителями, весьма эффективны для НАА [313, 314].

Микроэлементы иногда переводят в хелаты – дитиокарбаминаты, дитиозонаты, 8-оксихинолины, купферонаты и др., после чего осуществляют концентрирование и разделение на активных углях. В частности, этот прием

использовали при анализе биологических объектов [315] для отделения следовых количеств As, Co, Cr, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, U и Zr от мешающей активности, создаваемой ^{82}Br , ^{38}Cl , ^{42}K , ^{24}Na и ^{32}P [315].

АВТОМАТИЗАЦИЯ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

При нейтронно-активационном анализе высокорadioактивных образцов все чаще используют автоматизированные системы. Так, для серийного анализа биологических материалов на содержание ~ 40 микроэлементов предложена автоматизированная система в соответствующем аппаратном оформлении [316], которая обеспечивает вскрытие кварцевых ампул, растворение образцов смесями H_2SO_4 , H_2O_2 и HBr , отгонку As, Cl, Ge, Hg, Ru, Sb, Se и Sn, последующее разделение оставшихся микроэлементов на трех колонках, заполненных анионитом Био-Рэд AG-100, кизельгуром и комплексобразующим сорбентом Келекс-100.

Описана схема автоматического нейтронно-активационного определения ~ 20 микроэлементов в почвах, природных и сточных водах, биологических материалах [317]. Схема предусматривает высушивание пробы, ее облучение в ядерном реакторе, радиохимическое отделение матрицы, разделение микроэлементов на группы, γ -спектрометрическое измерение наведенной активности и математическую обработку γ -спектров на ЭВМ. Таким путем определяют 10^{-6} – 10^{-8} г/г Co, Cu, Mn и Zr. В работе [318] содержатся сведения о системе для разделения и концентрирования элементов, контролируемой микропроцессором.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Можно назвать два основных направления использования концентрирования в электрохимических методах анализа: инверсионную вольтамперометрию и непосредственное полярографирование экстрактов, содержащих микроэлементы, после смешения их с токопроводящим фоном.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

В этом методе микроэлементы предварительно выделяют на твердом или ртутном электроде, после чего определяют их концентрации, регистрируя возникающий при поляризации ток электрорастворения осадка или амальгамы как функции потенциала от времени. В инверсионной вольтамперометрии совмещены в единый цикл стадии концентрирования и собственно определения. На индикаторном микроэлектроде выделяют лишь незначительную (без «истощения») раствора) долю микроэлемента из весьма разбавленных растворов — сотую, тысячную и даже меньшую его часть. При этом все же достигаются коэффициенты концентрирования 10^2 – 10^3 и более. Метод не требует большого расхода реактивов (основным «реактивом» является электрический ток). У этого метода есть и ограничения — образование интерметаллических соединений и взаимное влияние элементов на результат определения.

ИВ (твердых фаз и амальгамная) широко распространена для определения микроэлементов в различных объектах: природных и сточных водах,

веществах особой чистоты, металлах и сплавах, биологических объектах и др. [319–322]. Метод позволяет определять микроэлементы на уровне 10^{-7} – $10^{-5}\%$, отличается высокой точностью, избирательностью и экспрессностью определения, сравнительной простотой аппаратного оформления и расшифровки регистрируемых кривых.

Амальгамной инверсионной вольтамперометрией определяют Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sb, Sn, Tl и Zn (реже Ga и Ge). Начавшая развиваться позднее амальгамной инверсионная вольтамперометрия твердых фаз (ИВТ) позволяет определять анионы, элементы, не образующие истинные амальгамы, не восстанавливающиеся до металлического состояния и более благородные, чем ртуть. Сейчас этим методом определяют более 40 микроэлементов, причем наибольшее распространение получила инверсионная вольтамперометрия металлов (ИВМ) [323].

Инверсионная вольтамперометрия обеспечивает определение только отдельных элементов или их небольших групп. Дело в том, что условия определения индивидуальных элементов существенно различаются по способу концентрирования и потенциалу, типу индикаторной реакции, составу фоновых электролитов. Каплин и Пичугина [324] предложили расширить возможности инверсионной вольтамперометрии за счет смены электродов и фоновых электролитов. Им удалось из одной навески последовательно определять 10^{-7} – 10^{-8} г Au, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Sn, Te и Zn. Прием использован при анализе полупроводниковых материалов.

ИВТ использовали для определения марганца в виде периодата по реакции Mn(IV) с KJO_4 [325]. После выделения на дисковом графитовом электроде регистрировали катодную поляризационную кривую при линейно изменяющемся потенциале. Метод анодной инверсионной дифференциальной импульсной вольтамперометрии на стационарном капельном ртутном электроде применен для одновременного определения Bi, Cd, Cu, Pb, Sb и Zn в морской воде [326].

Иногда перед инверсионно-вольтамперометрическим определением проводят дополнительное концентрирование микроэлементов. Примером служит хроматополярграфия (концентрирование на синтетических ионитах и полярграфирование элюата) [327]. Чтобы устранить осложнения, связанные с непосредственным определением 10^{-8} – 10^{-9} М кадмия в водах методом дифференциальной импульсной анодной ИВ, микроэлементы концентрируют на хроматографической колонке, заполненной анионитом Дауэкс 1x8, элюируют кадмий элюентом, 2 М по NH_4NO_3 и 0,2 М по HNO_3 , который и анализируют. Можно привести удачный пример соосаждения Bi, Pb, Sb и Te с гидроксидом железа при анализе высокочистой меди [328]. Метод дифференциальной импульсной анодной ИВ используют для определения 0,2–0,5 мкг/г кадмия и свинца в печеночных тканях [329]. Предварительно пробу озольют в присутствии серной кислоты, растворяют сухой остаток в 1 М HCl и выделяют микроэлементы на пленочный ртутный электрод (ртуть, электроосажденная на стеклоуглеродную подложку).

Экстракция в вольтамперометрии применяется часто [15, 320, 330–332]. При этом могут возникнуть неблагоприятные влияния на аналитический сигнал, например: из-за адсорбции поверхностью электрода органических растворителей и реагентов, присутствия ПАВ, протекания побочных электрохимических реакций.

Хорошо известна обычная схема анализа: экстракция—резэкстракция или минерализация—определение. Интересен прием, заключающийся в использовании умножающих химических реакций для снижения пределов обнаружения постоянно-токовой полярографии [333]. При определении фосфора его переводили в молибдофосфорную гетерополиоксиду (фактор умножения 12) и экстрагировали. Затем резэкстрагировали молибден в щелочной раствор и определяли его по каталитической волне в присутствии нитрат-иона (фактор умножения от 20 до 50).

Более важно непосредственное полярографирование экстрактов. Этот прием получил распространение благодаря сокращению времени анализа по сравнению с обычным вариантом, включающим минерализацию экстракта или резэкстракцию. Появляется возможность определять микроэлементы, гидролизующиеся в водных средах, анализировать соединения, не растворимые в водных растворах. За счет различия в коэффициентах диффузии в водно-органических и водных растворах, относительного концентрирования при экстракции, устранения стадии минерализации удается улучшить метрологические характеристики метода.

Экстракция позволяет удалить элементы, мешающие определению. Кроме того, не все элементы, переходящие в экстракт, электрохимически активны, что также повышает избирательность анализа. Однако при полярографировании экстрактов возникает и осложнение: в подавляющем большинстве случаев они неэлектропроводны, поэтому необходимо добавлять подходящие электролиты. Чаще всего используют металловые или этанольные растворы солей щелочных металлов и аммония, обеспечивающие вполне достаточную электропроводность. Так, электропроводность смесей хлороформ—метанол, ацетилацетон—метанол, этилацетат—метанол, диэтиловый эфир—метанол, гексан—метанол и бензол—метанол при соотношении компонентов 1:1 и концентрации нитрата аммония 0,1 М близка к электропроводности 0,1 М водного раствора хлорида калия [334]. Повышение температуры на стадии накопления в инверсионной вольтамперометрии позволяет снизить предел обнаружения в 5–7 раз [335–337]. Если же одновременно применить и эффект амальгамы аммония [334], то предел обнаружения метода снижается более чем на порядок.

Любопытно так называемое («двойное») концентрирование [338] сочетание экстракционного концентрирования с последующим электрохимическим концентрированием элементов из экстракта на ртутном электроде типа («висячая капля»). Метод называют экстракционной инверсионной вольтамперометрией (ЭИВ), с его помощью можно определять микроэлементы на уровне 10^{-10} – 10^{-11} М. Возможности ЭИВ были расширены после того, как, помимо ртутного, стали применять твердые электроды. Большое число комплексных соединений при окислении на них дают ток, пропорциональный концентрации деполаризатора в растворе. Сократилось и время анализа, поскольку отпала необходимость дезаэрировать растворы.

Таблица 3.5

Примеры непосредственного полярографирования экстрактов

| Микроэлементы | Экстрагент | Объект анализа | Метод определения | Литература |
|---------------|---|----------------------------------|---|------------|
| Cd, Cu | Диэтилдитиокарбаминат натрия, бензол | - | ИВ | [340] |
| Mo | 8-Оксхинолин, ди-хлорметан | Стали, биологические материалы | Дифференциальная импульсная полярография | [341] |
| | 4-Метил-8-меркаптохинолин, расплавленный нафталин | Титановые сплавы | ИВ | [342] |
| Ag | Дитизон, хлороформ | Растворы | ИВ | [343] |
| Ni | Диметилглиоксим, (C ₄ H ₉) ₄ NOH в хлорметане | Стали и сплавы, речные отложения | Дифференциальная импульсная полярография | [344] |
| Hg | Дибутилдифтофосфат цинка, хлороформ | Удобрения | ИВ | [345] |
| Bi, Sb | Диэтилдифтофосфорная кислота, этилацетат | Чистое олово | ИВ | [346] |
| Pb, Cu | O,O-Диалкил-S-тиокарбаомиддифтофосфаты, хлороформ и ацетон (2 : 3) | Почвы и сплавы | ИВ | [347] |
| Bi, Sb | Тиомочевина, этилацетат | Чистое олово | ИВ | [348] |
| U | Нефтяные сульфоксиды | Растворы | ИВ | [349] |
| Ag, Au | Нефтяные сульфиды, хлороформ | Руды | ИВ | [350] |
| Cd | (C ₄ H ₉) ₄ NJ, ацетонитрил | Свинец, цинк, индий и их нитраты | Дифференциальная импульсная вольтамперометрия | [351] |

Для извлечения микроэлементов и их последующего определения в водо-органических средах наибольшее распространение получила экстракция хелатов [339]. В табл. 3.5 приведены примеры непосредственного полярографирования экстрактов.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Концентрирование применяют для улучшения аналитических характеристик и других электрохимических методов. Для повышения избирательности определения золота его экстрагировали раствором дигексилсульфида в толуоле из хлоридного раствора, полученного после разложения медно-цинковых руд; добавляли диметилсульфоксид и иодид калия и определяли сконцентрированный элемент кулонометрически непосредственно в экстракте [352]. Повышение избирательности и снижение предела обнаружения серебра при анализе сульфидных руд достигнуты за счет его экстракции раствором дигексилсульфида в хлороформе [353]. Экстракт смешивали с этанолом, добавляли конц. H₂SO₄ и титро-

вали серебро раствором ферроцена в этаноле при потенциале 0,8 В. Окончание анализа – амперометрическое.

Известно сочетание направленной кристаллизации с ионометрическим определением [354]. При определении фторидов в иодиде цезия, хлоридов и бромидов в нитрате калия кристаллизацию осуществляли из водных растворов солей эвтектического состава. По окончании кристаллизации верхнюю часть слитка растворяли в минимальном объеме горячей воды. Активности определяемых ионов измеряли с использованием ионоселективных электродов с поликристаллическими мембранами $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$ и твердыми внутренними контактами, а также лантанфторидных электродов.

Развиваются электрохимические методы анализа с химически модифицированными электродами [355]. Модификацию электродов осуществляют по-разному, чаще всего нанесением полимерных пленок, содержащих активные функциональные группы. Перспективна также иммобилизация рабочей поверхности электрода либо нанесение на нее токопроводящей пасты, содержащей синтетический ионит или комплексобразующий сорбент. Механизм концентрирования – сорбционный, хотя сорбцию можно сочетать и с электрохимическим концентрированием. Окончание анализа вольтамперометрическое, ионометрическое, кулонометрическое и амперометрическое.

Главное достоинство электрохимических методов определения с химически модифицированными электродами – высокая избирательность. Так, предварительное концентрирование хрома(VI) по механизму ионного обмена осуществляли на платиновом электроде, модифицированном поли(4-винилпиридином) [356]. Хром определяли методом циклической вольтамперометрии. Очень избирательное вольтамперометрическое определение следов урана осуществлено после его предварительного концентрирования на стеклотуголеродном электроде, покрытом триоктилфосфиноксидом [357]. Слой ТОФО маскирует ионы металлов, электрохимически активные в данных условиях.

КАТАЛИМЕТРИЯ

Каталитрия – один из самых высокочувствительных методов определения микроэлементов. Нижняя граница определяемых содержаний большинства элементов составляет $10^{-8}-10^{-10}$ М или $10^{-3}-10^{-4}$ мкг/мл, что на один-два порядка лучше значений, достигаемых методами спектрофотометрии, вольтамперометрии и ПААС [358, 359]. Однако каталитические реакции не отличаются высокой избирательностью. Ее повышают за счет применения методов концентрирования, которые оказывают положительное влияние на правильность и воспроизводимость результатов анализа, а также на предел обнаружения. В монографиях [358, 359] приводятся методики определения Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V и других элементов, основанные на их предварительном концентрировании различными методами.

Из методов концентрирования наибольшее распространение получила экстракция. Она способствует повышению избирательности каталитрии и снижению относительного предела обнаружения, но в большинстве слу-

чаев осложняет процесс: органический растворитель надо отгонять, а остатки органического вещества минерализовать. Однако если экстрагируемый комплекс каталитически активен в экстракте, компоненты индикаторной реакции можно ввести в органическую фазу и осуществить в ней же каталитическую реакцию. По-видимому, впервые такой экстракционно-каталитический метод предложен в работе [360]: медь (I) в виде комплекса с неокупроином избирательно экстрагировали хлороформом, в экстракт вводили растворы *n*-фенетидина и гидропероксида кумола, после чего измеряли скорость реакции, а по ней и концентрацию меди.

Молибден по каталитической реакции окисления 1-нафтиламина броматом определяли в хлороформном экстракте после извлечения элемента в виде 8-оксихинолината [361]. Результаты использованы при определении молибдена в морских водах.

В чистых водных растворах 0,5–1 мкг/мл серебра можно определить по реакции каталитического окисления бромпирирогаллолового красного персульфатом калия. Введение 1,10-фенантролина в качестве активатора снижает предел обнаружения до 1–13 нг/мл. Экстракция серебра нитробензолом [362] позволяет проводить его определение в экстракте даже в присутствии 200 мкг Fe (III), Co (II) и Pd (II). Предел обнаружения в автоматическом варианте метода достигает 0,2–20 нг/мл. Избирательность определения железа, основанного на каталитическом окислении *n*-фенетидина пероксидом водорода, резко увеличили за счет предварительной экстракции микрокомпонента из 7 М растворов хлорида лития [363], причем для проведения индикаторной реакции экстракт смешивали с водой и этанолом. Метод позволяет определять железо в диапазоне концентраций 10^{-3} – $5 \cdot 10^{-6}$ % в солях кобальта, меди и других элементов.

В работе [364] медь извлекали в виде смешанного пиридинсалицилатного комплекса $\text{Cu}(\text{HSal})_2(\text{Py})_2$ хлороформом и определяли ее непосредственно в органической фазе. Индикаторной является реакция окисления сульфаниловой кислоты пероксидом водорода (активатор пиридин). Каталитическую реакцию осуществляли в смеси хлороформа с этанолом. Так как сульфаниловая кислота не растворяется в спиртах, ее предварительно растворяли в пиридине, который смешивается со спиртами. Изучено влияние 13 ионов металлов на каталитическое определение меди после экстракции. Кобальт (II), который в водных средах обладает большей каталитической активностью, чем медь, не влияет на результат ее определения в экстракте, даже если он присутствует в 1000-кратном избытке. К сожалению, экстракция не уменьшает мешающего влияния Hg, Ni и Zn, поскольку эти элементы извлекаются в тех же условиях, что и медь, но они могут быть маскированы тартратом (Ni), роданидом (Zn) и бромидом (Hg). Метод позволяет определять от 3 до 60 нг/мл меди.

В присутствии активаторов – 8-оксихинолина, пирокатехина, тайрона и др. – ванадий каталитически активен в реакциях окисления ароматических аминов, в частности *o*-фенилендиамина, бромат-ионом [365]. Однако избирательность этой реакции недостаточно высока: определению мешают 100-кратные количества хрома и молибдена, 1000-кратные – Ag, Cu, Fe, Ti, W и Zr. Избирательность данной реакции повышается за счет экстракции ванадия (V) в виде комплекса с 8-оксихинолином

или ионного ассоциата с пирокатехином и третичным амином. В качестве органического растворителя используют *n*-бутанол, который растворяет необходимые для проведения реакции количества бромата калия. Собственно определение выполняют в среде *n*-бутанол—этанол—вода. Предел обнаружения достигает примерно той же величины, что и в водной фазе. Метод применяют для определения ванадия в неорганических солях особой чистоты.

При определении меди в солях свинца, кадмия, никеля и др. [366] анализируемую навеску растворяли в смеси, содержащей ацетатный буферный раствор, гидроксилламин и перхлорат натрия. Медь экстрагировали хлороформным раствором 2,2'-дихинолила. К экстракту добавляли этанол, этанольный раствор *l*-фенетидина и раствор пероксида водорода. Затем регистрировали кинетическую кривую с применением фотометра и самописца.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Хроматография широко распространена в анализе органических соединений, в том числе сложных смесей природного и промышленного происхождения. В неорганическом анализе ее стали применять позднее, и здесь она, видно, не завоевывает такие же позиции, как в органическом анализе. В известной мере это объясняется тем, что главное назначение хроматографических методов в аналитической химии неорганических соединений — элементный анализ, а здесь много конкурентоспособных методов. Однако сфера применения хроматографических методов в неорганическом анализе расширяется.

Газовая, высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) и тонкослойная хроматография — методы, которые включают в себя главным образом разделение, но не концентрирование микроэлементов. Мы рассмотрим лишь примеры, связанные с использованием концентрирования. Более подробную информацию можно найти в книгах и обзорах [367–377].

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Для газовой хроматографии пригодны различные аналитические формы: газообразные элементы и паровая фаза легколетучих элементов (например, сера и цинк), некоторые оксиды, галогениды, гидриды, хелаты металлов, элементоорганические соединения, различные летучие формы, полученные в результате взаимодействия определяемых элементов с органическими соединениями — пиразоселенолы, триэтилфторсилан или триалкильные эфиры неорганических кислот. Нужно отметить развитие термохроматографии, пригодной для анализа высококипящих галогенидов, оксидов и гидроксидов при температурах до 1000–1200 и даже 1500°C [373]. С газовой хроматографией сочетаются экстракция, испарение и родственные ему методы концентрирования.

Высокой избирательностью и весьма низкими пределами обнаружения отличается газовая хроматография хелатов, но они не всегда устойчивы, а поэтому могут безвозвратно теряться в процессе разделения. Предваритель-

но хелаты получают методами экстракции и реже осаждения. Как отмечено в обзоре [378], развитие газовой хроматографии хелатов сдерживается заметным влиянием межфазной адсорбции, вызывающей появление асимметричных пиков. К реагентам и их хелатам предъявляются специфические требования, наиболее важные из которых – летучесть, термическая устойчивость, простота получения аналитических форм, минимальная способность к образованию координационно ненасыщенных соединений. Последние из-за повышенной полярности, присутствия воды, катализирующей разложение, препятствуют успешному проведению газохроматографического определения [378].

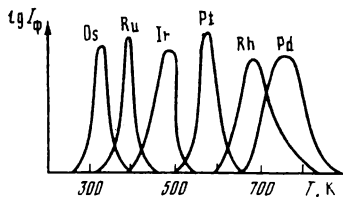
В газовой хроматографии хелатов применяют разнообразие реагенты [367, 368, 372, 378], но чаще всего это β -дикетонаты и особенно их фторзамещенные, отличающиеся большей летучестью и устойчивостью: ацетил-ацетон, трифтор- и гексафторацетилацетон, бензоилацетон, теноилтрифторацетон, трифторацетилбензоилметан, пивалоилацетон, дибензоилметан и др. В виде β -дикетонатов можно определять Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Rh, Ru, Sc, редкоземельные элементы, Ti, U, V, Zn, Zr и др. Хотя комплексы с фторированными β -дикетонами более термически устойчивы и летучи, чем соответствующие хелаты с ацетилацетоном, его алкил- и арилзамещенными, они менее устойчивы в водных растворах из-за гидролиза. В газовой хроматографии хелатов применяют также β -тиокетонаты, β -кетсаминаты, алкилдитиокарбаминаты и дитиофосфинаты металлов. К настоящему времени синтезированы летучие хелаты почти всех металлов [368, 372]. Добавление же паров реагента к газу-носителю улучшает хроматографическое поведение хелатов.

Для быстрого и четкого газохроматографического разделения и детектирования хелатов на стадии экстракции лучше использовать легколетучие органические растворители, чтобы выходящий первым из колонки пик растворителя не перекрывал пиков определяемых микрокомпонентов. Кроме того, растворитель не должен содержать элементов, к которым чувствителен применяемый детектор.

В последние годы наряду с хорошо зарекомендовавшими себя неселективными детекторами – пламенно-ионизационным, электронно-захватным, катарометром – стали применять атомно-абсорбционные спектрометры [379, 380]. Такое сочетание обеспечивает хорошие метрологические характеристики при определении металлов в объектах окружающей среды и нефтеперерабатывающей промышленности, чистых веществах. В этих же целях весьма удобны атомно-эмиссионные спектрометры с ИСП [381–383].

Газовую хроматографию применяют и для определения анионов [367, 371, 384], которые, как правило, предварительно переводят в органические соединения, пригодные для последующего газохроматографического разделения и детектирования. Вот типичный пример. 4-Фтор-*o*-фенилендиамин и 4-трифторметил-*o*-фенилендиамин применены для определения микроколичеств селена в виде соответствующих пиразоселенолов [385], которые термически устойчивы и летучи. Разработан метод определения селена с 4-трифторметил-*o*-фенилендиамином в различных биологических объектах (молоке, растениях, крови и плазме овец, тканях и выделениях организма человека и др.). Пробу предварительно минерализуют

Рис. 3.6. Хроматограмма смеси фторидов платиновых металлов



смесью конц. HNO_3 и HClO_4 , удаляют избыток HNO_3 обработкой конц. HCl при нагревании с одновременным восстановлением Se(VI) до Se(IV) . После охлаждения устанавливают кислотность раствора $\sim 0,01 \text{ M}$ по HCl , добавляют реагент и экстрагируют образующийся пiazоселенолуолом. Промытый экстракт вводят в колонку, наполненную SE-30 и хромосорбом W, и хроматографируют.

В последние годы интенсивно развивается неорганическая газовая хроматография (НГХ) как метод анализа летучих соединений [373], которые получают путем химических превращений либо простой отгонкой летучих соединений. Наиболее часто используют хлориды; бромиды и иодиды нередко разлагаются при высоких температурах, а фториды более летучи и к тому же весьма агрессивны. В качестве детекторов рекомендуется применять атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, атомно-флуоресцентные и α -спектрометры. Электрохимические детекторы и рентгенофлуоресцентные спектрометры используют как внепоточные (off-line) детекторы, так же как и атомно-абсорбционные спектрометры с электротермической атомизацией. Для внепоточных детекторов необходимо предварительное выделение анализируемой фракции на пластине, диске или в капиллярной трубке.

При определении платиновых металлов в горных породах, рудах и минералах [386] удачно объединено разложение пробы с концентрированием (тетрафторид ксенона-фторирующий агент). При смешении тонкоизмельченной пробы с XeF_4 в автоклаве при 700 К выделяется элементный фтор. Главные компоненты горных пород, руд и минералов – силикаты, оксиды, сульфиды и сульфаты – полностью или частично переходят в газовую фазу и отгоняются. Простые высшие фториды платиновых металлов имеют сравнительно низкие температуры кипения, поэтому их отделяют от многих сопутствующих металлов, образующих нелетучие фториды, затем определяют методом НГХ, разделяя в колонке, наполненной трифторидом церия, и используя в качестве детектора атомно-флуоресцентный спектрометр. Хроматограмма, приведенная на рис. 3.6, свидетельствует об удовлетворительном разделении фторидов всех металлов, кроме родия и палладия. Максимальные аналитические сигналы определяемых элементов наблюдаются при 1600–1700 К.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) пригодна для анализа разнообразных объектов [374–376]. Распространение получила ВЭЖХ хелатов и ВЭЖХ металлов на синтетических ионитах и комплексобразующих сорбентах. В случае хелатов для получения комплексов часто используют экстракцию, на этой стадии при необходимости микроэлементы концентрируют. Затем, если требуется разделить хелаты, предпочитают использовать адсорбционный механизм разделения [377]. Получили распространение комплексы металлов с дитиокарбаминовыми кислотами, дитизоном, β -дикетонами, β -кетонами, тиосемикарбазонами, тиобензгидразонами и гидразонами [374]. Для разделения хелатов удобны гидроксилодержавшие сорбенты: силикагель, оксид алюминия и целлюлоза.

При определении хрома(VI) и хрома(III) в водах [387] их экстрагировали в виде пирролидиндитиокарбаминатов, отгоняли из экстракта растворитель, сухой остаток растворяли в ацетонитриле и хроматографировали на колонке, заполненной лихросорбтом RP-18. В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрила и воды, в качестве детектора – спектрофотометр. Интересен метод определения ≥ 3 пг селена в биологических объектах [388]. Селен выделяли экстракцией циклогексаном в виде комплекса с 2,3-диаминонафталином. Аликвотную часть экстракта вводили в колонку с сорбентом μ -Бондапак C18 или UNISIL 5C18. Элюировали комплекс ацетонитрилом и определяли селен флуориметрически.

Предложена схема концентрирования микроколичеств ионов металлов, их разделения и определения в водах [389]. Пробу объемом ≤ 200 мл в 0,001 М цитратном растворе (pH 4,3) или 0,01 М HNO_3 пропускают через патрон-концентратор с катионитом Аминекс А-5, вымывают концентрат 0,06 или 0,08 М раствором цитрата натрия (pH 4,8 и 4,6 соответственно) непосредственно в колонку, заполненную Аминексом А-5. Затем разделяют микроэлементы этим же раствором, вводят в элюат $2 \cdot 10^{-4}$ М раствор натриевой соли 4-(2-пиридилазо)резорцина в 2 М растворе NH_4OH (1 М по ацетату аммония) и фотометрируют. По этой схеме можно определять, например, кобальт в охлаждающей воде реакторов, Cu, Fe, Mn, Pb и Zn в дистиллированной воде.

ВЭЖХ с обращенной фазой применяют для определения нитрат- и нитрит-ионов в воде [390]. Метод основан на нитровании добавляемого к пробе воды фенола и определении полученного нитрофенола. Образующийся нитрофенол экстрагируют дихлорметаном. Экстракт смешивают с раствором NaOH, упаривают досуха, остаток растворяют в 0,5–1,0 мл подвижной фазы. Аликвотную часть его хроматографируют на колонке с RP-C18 в потоке смеси фосфатного буферного раствора и метанола, используя амперометрический детектор.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фотозлектронная спектроскопия использована при определении микроколичеств металлов, адсорбированных по ионообменному механизму на поверхности диска из графитполипропилена [391]. Диск помещают в анализируемый раствор, после чего определяют металлы. Получено хорошо

разрешение спектральных линий для Ag, Ca, Cd, Cu(II), Fe(III) и Hg(II). При определении серебра предел обнаружения составляет 10 нг. Методика пригодна для анализа сточных вод. Тем же методом определяют свинец с предварительным электрохимическим концентрированием [392]. Свинец электролитически осаждают на шлифованную поверхность дискообразного электрода, изготовленного из стеклоуглерода. Концентрация свинца, доступная количественному определению, $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

Несколько работ посвящено сочетанию методов концентрирования микроэлементов с молекулярной эмиссией в полости — МЕКА-спектроскопией. Таким образом определяли бор после его экстракции метилизобутилкетонем в виде хелата с 2-этилгексан-1,3-дионом [393]. При анализе вод [394] селен соосаждали с гидроксидом железа, после чего промытый и высушенный осадок на фильтре вводили в нагреваемую пламенем полость. Косвенное определение As, Sb, Se и Te [395] основано на их экстракции в виде диэтилдитиокарбаминатов четыреххлористым углеродом и измерении интенсивности молекулярной эмиссии молекулы S_2 в полости. Ряд примеров сочетания концентрирования с МЕКА-спектроскопией можно найти в работе [396].

Известны случаи сочетания концентрирования и с другими спектроскопическими методами. Описано определение серы в каменноугольных маслах методом бездисперсионной инфракрасной абсорбции [397]. Пробу окисляли в токе воздуха или кислорода, газы после осушки пропускали через охлажденный до -70°C силикагель, который адсорбирует диоксид серы. После десорбции измеряли поглощение ИК-излучения.

Метод дифференциальной термолинейной калориметрии применен для определения фосфора в особо чистых веществах [398]. Предварительно фосфор экстрагировали изобутанолом в виде молибдофосфорной кислоты, после чего переводили его в ионный ассоциат с аураминол. Аналитический сигнал измеряли по изменению интенсивности излучения в центре лазерного пучка.

Разработан метод определения меди и золота в водных растворах после их электролитического выделения на платиновый катод [399]. Сконцентрированные металлы определяли методом электронного микрозонда по рентгеновским линиям CuK_α и AuL_{α_1} .

Сочетание методов концентрирования с α -спектрометрией применяют для определения актинидов. При определении тория в растворах его предварительно электролитически выделяют на катоде из нержавеющей стали, который после промывки и сушки α -спектрометрируют [400]. Методика одновременного определения Pu, Th и U в мягких биологических тканях [401] предусматривает разложение пробы (0,5–700 г) нагреванием с HNO_3 , а затем со смесью HNO_3 и H_2SO_4 при периодическом добавлении по каплям HNO_3 и H_2O_2 . Затем определяемые элементы соосаждают с гидроксидом железа, осадок растворяют в конц. HCl, экстрагируют уран и плутоний 20%-ным раствором трилаурамина в ксилоле, после чего их разделяют рекстракцией. Оставшийся в водной фазе торий извлекают тем же экстрагентом из среды, 4 М по HNO_3 , и рекстрагируют 10 М HCl. Окончательная стадия — электролитическое выделение Pu, Th и U на платиновой диске и измерение радиоактивности на α -спектрометре с поверхностно-барьерным Si-детектором.

1. Золотов Ю.А. // XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докл. и сообщ. М.: Наука, 1975. Т. 5. С. 14–15.
2. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 230 с.
3. Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 2085–2086.
4. Zolotov Yu.A. // Analyst. 1978. Vol. 103. P. 56–57.
5. Zolotov Yu.A. // Pure and Appl. Chem. 1978. Vol. 50. P. 129–148.
6. Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 2262–2266.
7. Кузьмин Н.М. // Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Алимарины, В.В. Багреева. М.: Наука, 1985. С. 165–185.
8. Золотов Ю.А. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. С. 3–29.
9. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. С. 773–781.
10. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А., Карбаинов Ю.А. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1969. Т. 17. С. 288–299.
11. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 312 с.
12. Laitinen H.A. // Anal. Chem. 1976. Vol. 48. P. 2049.
13. Кузьмин Н.М., Соломатин В.С., Галактионова А.Н. и др. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 725–728.
14. Пейзулаев Ш.И. Спектральные методы аналитического контроля веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1969. 537 с.
15. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
16. Золотов Ю.А., Ванифатова Н.Г., Чанышева Т.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 317–320.
17. Кривенкова Н.Р., Павленко Л.И., Спиваков Б.Я. и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 514–520.
18. Павленко Л.И., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // Там же. 1974. Т. 29. С. 933–937.
19. Воробьева Г.А., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.А. и др. // Там же. С. 497–505.
20. Кузьмин Н.М., Попова Г.Д., Кузовлев И.А. и др. // Там же. 1969. Т. 24. С. 899–904.
21. Мясоедова Г.В., Малофеева Г.И., Швоева О.П. и др. // Там же. 1977. Т. 32. С. 645–649.
22. Руднев Н.А., Павленко Л.И., Малофеева Г.И. и др. // Там же. 1969. Т. 24. С. 1223–1226.
23. Nebesar B. // Anal. chim. acta. 1967. Vol. 39. P. 301–307.
24. Nebesar B. // Ibid. P. 309–379.
25. Кузьмин Н.М., Кузовлев И.А., Хоркина Л.С. и др. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 453–458.
26. Кузьмин Н.М., Дубровина Т.П., Шемшук О.М. // Там же. 1973. Т. 28. С. 364–367.
27. Кузьмин Н.М. // Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Алимарины, В.В. Багреева. М.: Наука, 1985. С. 186–195.
28. Kähler P.N., Boyko W.J., Paterson III J.M. et al. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 133–156.
29. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск: Наука, 1980. 224 с.
30. Rohner F. // Helv. chim. acta. 1938. Vol. 21. P. 23.
31. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Завод. лаб. 1972. Т. 38. С. 897–900.
32. Gorbach G., Pohl F. // Microchemie. 1951. Bd. 36/37. S. 486–494.
33. Gorbach G., Pohl F. // Ibid. Bd. 38. S. 258–267.
34. Gorbach G., Pohl F. // Ibid. S. 328–335.
35. Gorbach G. // Mikrochim. acta. 1955. № 2/3. P. 336–344.
36. Pohl F. // Spectrochim. acta. 1953. Vol. 6. P. 19–22.
37. Pohl F. // Ztschr. anal. Chem. 1953. Bd. 139. S. 423–429.
38. Pohl F. // Ibid. S. 241–249.
39. Pohl F. // Ibid. 1954. Bd. 141. S. 81–86.
40. Scribner B.F., Mullin H.J. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1946. Vol. 37. P. 379.

41. Мандельштам С.Л., Семенов Н.Н., Туровцева Э.М. // Журн. аналит. химии. 1956. Т. 11. С. 9-20.
42. Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис Л.В. и др. // Там же. С. 21-29.
43. Мандельштам С.Л., Недлер В.В. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. С. 390-397.
44. Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис Л.В. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.: Физматгиз, 1960. 686 с.
45. Музкин В.Н., Гладышева Л.А. // Завод. лаб. 1968. Т. 34. С. 1076-1077.
46. Дегтярева О.Ф., Островская М.Ф. // Там же. 1964. Т. 30. С. 174-177.
47. Geitman W. // Ztschr. anal. Chem. 1958. Bd. 160. S. 410.
48. Верес Г.И. // Завод. лаб. 1970. Т. 36. С. 1151-1152.
49. Зильберштейн Х.И., Семов М.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. № 9. вып. 4. С. 72-76.
50. Стайков А.И., Захария И.Ф. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 1375-1379.
51. Page A.G., Godbol S.V., Madraswala K.H. et al. // Spectrochim. acta B. 1984. Vol. 39. P. 551-557.
52. Красильщик В.З., Воропаева Е.И., Штейнберг Г.А. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 2082-2085.
53. Зильберштейн Х.И., Калитиевский Н.И., Разумовский А.Н. и др. // Завод. лаб. 1962. Т. 28. С. 43-46.
54. Рудневский Н.К., Соколова Л.Н., Цветков С.Г. // Тр. по химии и хвм. технологии (Горький). 1962. № 2. С. 341-345.
55. Пименов В.Г., Гайворонский П.Е., Шишов В.Н. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1072-1075.
56. Пименов В.Г., Гайворонский П.Е., Шишов В.Н. // Получение и анализ чистых веществ. Горький: Горьк. ун-т, 1983. С. 47-49.
57. Пименов В.Г., Прончатов А.Н., Максимов Г.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1636-1640.
58. Nakahara T. // Progr. Anal. Atom. Spectrosc. 1983. Vol. 6. P. 163-223.
59. Goulter J.E. // Abstrs. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. New Jersey, 1981; Monroeville. Pa. S.a. P. 129; РЖХим. 1982. 10Г175.
60. Pahlavanpour B., Thompson M., Thorne L. // Analyst. 1980. Vol. 105. 756-761.
61. de Oliveira E., McLaren J.W., Berman S.S. // Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 2047-2049.
62. Hulmston P. // Anal. chim. acta. 1983. Vol. 155. P. 247-251.
63. Röhl R., Hoffmann H.-J., Besler W. // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1984. Bd. 317. S. 872.
64. Marquardt D., Lüderitz P., Lepplin S. et al. // Ztschr. Chem. 1984. Bd. 24. S. 267.
65. Тёрк Т., Мика Й., Гезуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х частях. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 286 с.; Ч. 2. 464 с.
66. Miyazaki A., Kimura A., Umezaki Y. // Anal. chim. acta 1981. Vol. 127. P. 93-97.
67. Kurosawa F., Tanaka I., Sato K. et al. // Spectrochim. acta. 1981. B. Vol. 36. P. 723-724.
68. Бухбиндер Г.Л., Шабанова Л.Н., Гильберт Э.Н. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 2120-2125.
69. Tao H., Miyazaki A., Bancho K. et al. // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 156. P. 159-168.
70. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 174 с.
71. Ширяева О.А., Колонина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. // Науч. тр. Н.-и. и проект. ин-та редкомет. пром.-сти. 1982. Т. 55. С. 111-115.
72. Watson A.E., Moore G.L. // S. Afr. J. Chem. Process. 1984. Vol. 37. P. 81-84.
73. Pierce F.D., Brown H.R. // Anal. Lett. 1977. Vol. 10. P. 685-699.
74. Brown R.J., Biggs W.R. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 646-648.
75. Красильщикова В.З., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 2045-2056.
76. Чухахин М.С., Сухановская А.И., Красильщик В.З. и др. Методы анализа чистых химических реактивов. М.: Химия, 1984. 280 с.
77. Красильщик В.З., Манова Т.Г. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 5. С. 971-976.
78. Красильщик В.З., Штейнберг Г.А. // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1978. Вып. 40. С. 160-161.

79. Красильщик В.З., Манова Т.Г., Кузнецова Н.И. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 837–840.
80. Красильщик В.З., Манова Т.Г., Кузнецова Н.И. // Завод. лаб. 1978. Т. 44. С. 1342–1345.
81. Himeño K., Yanagisawa K., Yuki T. et al. // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33., P. T 43–T46.
82. Sugimae A., Mizoguchi T. // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 144. P. 205–212.
83. Кузьмин Н.М., Власов В.С., Красильщик В.З. и др. // Завод. лаб. 1977. Т. 43. № 1. С. 1–25.
84. Cresser M.S. Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis. L.: Butterworths 1978. 200 p.
85. Cresser M.S. Progr. Anal. Atom. Spectrosc. 1982. Vol. 5. P. 35–62.
86. Цалев Д.Л., Тарасевич Н.И., Алимарин И.П. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 19–23.
87. Berndt H., Jackwerth E. // Spectrochim. acta B. 1975. Vol. 30. P. 169–177.
88. Bailey B., Lo-Fa-chun. // Anal. Chem. 1972. Vol. 44. P. 1304–1306.
89. Kowamura H., Tanaka G., Kutura W. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1970. Vol. 43. P. 970–973.
90. Volynsky A.B., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu. A. // Talanta. 1984. Vol. 31. P. 449–458.
91. Aggett J., West T.S. // Anal. chim. acta. 1971. Vol. 57. P. 15–21.
92. Суховеева Л.Н., Бутрименко Г.Г., Спиваков Б.Я. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 649–655.
93. Halász A., Polyák K., Gegus E. // Mikrochim. acta. 1981. N 2. P. 229–235.
94. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. М.: Химия, 1983. 144 с.
95. Malissa H., Gomišček S. // Ztschr. anal. Chem. 1959. Bd. 169. S. 402–412.
96. Anders U., Hailer D. // Ibid. 1976. Bd. 278. S. 203–206.
97. Бусев А.И., Бырьков В.М., Терещенко А.П. и др. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. С. 665–669.
98. Валл Г.А., Усольцева М.В., Серякова И.В. и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 27–36.
99. Шабурова В.П., Юделевиц И.Г., Серякова И.В. и др. // Там же. С. 255–259.
100. Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.А. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 26. С. 3285–3289.
101. Фишкова Н.Л., Петрухин О.М. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 645–648.
102. Орлова В.А., Спиваков Б.Я., Шкинев В.М. и др. // Там же. 1978. Т. 28. С. 91–95.
103. Спиваков Б.Я., Лебедев В.И., Шкинев В.М. и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 757–763.
104. Zolotov Yu. A., Kiseleva O. A., Shakhova N. V. et al. // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 79. P. 237–241.
105. Валл Г.А., Поддубная Л.П., Ванифатова Н.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 260–265.
106. Старцева Е.А., Попова Н.М., Ванифатова Н.Г. и др. // Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР. 1981. С. 59–66.
107. Терентьева Л.А., Афанасьева Л.Д., Чалкова Г.К. и др. // Завод. лаб. 1983. Т. 49. С. 25–28.
108. Спиваков Б.Я., Суховеева Л.Н., Диттрих К. и др. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 1947–1957.
109. Суховеева Л.Н., Спиваков Б.Я., Карякин А.В. и др. // Там же. С. 693–701.
110. Шкинев В.М., Хавезов И., Спиваков Б.Я. и др. // Там же. 1981. Т. 36. С. 896–893.
111. Борщ Н.А., Золотов Ю.А., Петрухин О.М. и др. // Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981. С. 93–97.
112. Золотов Ю.А., Ларикова Г.А., Бодня В.А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. С. 889–892.
113. Piers F.D., Gortatowski M.J., Mechat H.D. et al. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. P. 1132–1135.
114. Holynska B. // Radiochem. and Radioanal. Lett. 1974. Vol. 17. P. 313–324.
115. Nakano K., Takado T., Kakuta T. // Jap. Analyst. 1979. Vol. 28. P. 325–327.
116. Isozaki A., Soeda N., Okutani T. et al. // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1979. N 4. P. 549–551.
117. Takada T., Okano H., Koide T. et al. // Ibid. 1981. N 1. P. 13–18.
118. Isozaki A., Soeda N., Utsumi S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. Vol. 54. P. 1364–1367.

119. *Isozaki A., Kawakami T., Utsumi S.* // Jap. Analyst. 1982. Vol. 31. P. E311–E318.
120. *Slovák Z.* // Anal. chim. acta. 1979. Vol. 110. P. 301–306.
121. *Slovák Z., Dočekal B.* // Ibid. 1980. Vol. 117. P. 293–300.
122. *Slovák Z., Dočekalova H.* // Ibid. Vol. 115. P. 111–119.
123. *Кубракова И.В., Варшал Г.М., Седых Э.М. и др.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 2205–2209.
124. *Беллев Ю.И., Орешкин В.Н., Внуковская Г.Л.* // Там же. 1975. Т. 30. С. 503–507.
125. *Bächtmann K., Möller A., Spachidis C. et al.* // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1979. Bd. 294. S. 337–344.
126. *Heinrichs H.* // Ibid. S. 345–351.
127. *Dolinšek F., Stupar J.* // Analyst. 1973. Vol. 98. P. 841–850.
128. *Sheaffer J.D., Mülvay G., Skogerboe R.K.* // Anal. Chem. 1978. Vol. 50. P. 1239–1242.
129. *Nadkarni R.A.* // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 135. P. 363–368.
130. *Bombach H., Luft B., Weinhold E. et al.* // Neue Hütte. 1984. Bd. 29. S. 233–236.
131. *Subramanian K.S.* // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1981. Bd. 305. S. 382–386.
132. *Crock J.G., Lichte F.* // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 144. P. 223–233.
133. *Ward R.W., Stockwell P.B.* // J. Autom. Chem. 1983. Vol. 5. P. 193–196.
134. *Arbab-Zavar M.H., Howard A.G.* // Analyst. 1980. Vol. 105. P. 744–750.
135. *Welz B., Melcher M.* // Atom. Spectrosc. 1984. Vol. 5. P. 59–61.
136. *Hassan S.S.M.* // Organic Analysis using Atomic Absorption Spectrometry. New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Ellis Horwood, 1984. 384 p.
137. *Kägler S.H.* // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. ver Brennst.-Chem. 1972. Bd. 28. S. 232–237.
138. *Lidums U.* // Chem. Ser. 1972. Bd. 2. S. 159–163.
139. *Lund W., Larsen B.* // Anal. chim. acta. 1974. Vol. 70. P. 299–310.
140. *Hoshino Y., Utsunomiya T., Fukui K.* // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1977. N 6. P. 808–811.
141. *Fairless C., Bord A.J.* // Anal. Lett. 1972. Vol. 5. P. 433–438.
142. *Heinrichs H.* // Ztschr. anal. Chem. 1975. Bd. 273. S. 197–201.
143. *Thomassen Y., Larsen B., Langmyhr F. et al.* // Anal. chim. acta. 1976. Vol. 83. P. 103–110.
144. *Voland G., Tschöpel P., Tölg G.* // Ibid. 1977. Vol. 90. P. 15–23.
145. *Dogan S., Haerdi W.* // Ibid. 1975. Vol. 76. P. 345–354.
146. *Jinsheng Chen, Guangzheng Ma, Jinqiu Ma et al.* // Fenxi huaxue (Anal. Chem.). 1982. Vol. 10, N 11. P. 646–649; РЖХим. 1983. 17Г147.
147. *Holen B., Bye R., Lund W.* // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 130. P. 257–265.
148. *Hudnik V., Gomišček S., Gorenc B.* // Ibid. 1978. Vol. 98. P. 39–46.
149. *Nichols J.A., John A., Woodriff R.* // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1980. Vol. 63. P. 500–505.
150. *Мицушке А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 152 с.
151. *Htraide M., Mizuike A.* // Pure and Appl. Chem. 1982. Vol. 54. P. 1555–1563.
152. *Nakashima S., Yagi M.* // Anal. chim. acta. 1983. Vol. 147. P. 213–216.
153. *Ризин В.И., Фремица А.О.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 510–515.
154. *Юделевич И.Г., Кравченко Л.Х., Шумилова Н.Н.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 4, вып. 2. С. 65–79.
155. *Holcombe J.A., Rettberg T.M.* // Anal. Chem. 1986. Vol. 58. P. 124R–144R.
156. *Omenetto N., Winefordner J.D.* Atomic Fluorescence Spectrometry // Progr. Anal. Atom. Spectrosc. 1979. Vol. 2, N 1/2. 183 p.
157. *Разумов В.А.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 596–621.
158. *Зайдель А.Н.* Атомно-флуоресцентный анализ. Л.: Химия, 1983. 126 с.
159. *Ebdon I., Wilkinson J.R.* // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 136. P. 191–199.
160. *Braun K., Slavin W., Walsh A.* // Spectrochim. acta. B. 1982. Vol. 37. P. 721–725.
161. *Ризин В.И.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1060–1065.
162. *Ризин В.И., Ризина И.В.* // Там же. 1979. Т. 34. С. 1121–1127.
163. *Ризин В.И.* // Там же. С. 261–267.
164. *Jones M., Kirbylight G.F., Ranson I. et al.* // Anal. chim. acta. 1973. Vol. 63. P. 210–215.
165. *Shklinev V.M., Spivakov B.Ya., Vorob'eva G.A. et al.* // Ibid. 1985. Vol. 167. P. 145–160.

166. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 1942--1950.
167. Блюм Н.А., Калупина Ф.П., Ценская Т.И. // Там же. 1974. Т. 29. С. 1572--1576.
168. Belcher R. // Talanta. 1968. Vol. 15. P. 357--366.
169. Назаренко В.А., Флянтикова Г.В. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 1217--1236.
170. Sarake M. // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 92. P. 423--427.
171. Wasey A., Bansal R.K., Pure B.K. et al. // Analyst. 1984. Vol. 109. P. 601--603.
172. Sumiyoshi H.S., Nakahara K. // Talanta. 1977. Vol. 24, P. 763--765.
173. Sanz-Medel A., Blanco D. Gomis, Fuente E. et al. // Ibid. 1984. Vol. 31. P. 515--519.
174. Takagi M., Nakamura H., Sanui Y. et al. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 126. P. 185--190.
175. Nakamura K., Nishida H., Takagi M. et al. // Ibid. 1982. Vol. 139. P. 219--227.
176. Золотов Ю.А., Ионоу В.П., Низьева Н.В. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 1145--1148.
177. Моросанова Е.И., Бундель Ю.Г., Матвеева Ф.Д. и др. // II Всесоюз. конф. по химии макроциклов (Одесса, 1984): Тез. докл. и сообщ. Одесса. 1984. С. 169.
178. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.
179. Kiriyama T., Kuroda R. // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1977. Bd. 288. S. 354--356.
180. Nevoral V. // Collect. Czech. Commun. 1978. Vol. 43. P. 2274--2282.
181. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 449--454.
182. Ruishi Yi., Wen Li, Feng Yugi // Fenxi huaxue (Anal. Chem.). 1984. Vol. 12. P. 215--216.
183. Yoshimura K., Waki H. // Talanta. 1985. Vol. 32. P. 345--349.
184. Szabó Z.G., Thege Konkoly I. // Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 1978. Vol. 15. P. 45--47.
185. Бланк А.Б., Эсперхимова Л.П. // Завод. лаб. 1979. Т. 45. № 1. С. 7--9.
186. Taguchi S., Ito-oka E., Goto E. // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33. P. 453--454; РЖХИМ. 1984. 24Г69.
181. Аояма М., Нобо Т., Suzuki S. // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 141. P. 427--430.
188. Смагунова А.Н., Базыкина Е.Н. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 773--791.
189. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
190. Leiden D.E., Wegscheider W. // Anal. Chem. 1981. Vol. 53. P. A1059--A1065.
191. Афонин В.П. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 2428--2440.
192. Лобанов Ф.И. // Завод. лаб. 1981. Т. 47, № 10. С. 1--11.
193. Лобанов Ф.И., Яновская И.М., Макаров Н.В. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 854--864.
194. van Gricken R. // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 143. P. 3--34.
195. Marijanović P., Makjanić J., Valković V. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1984. Vol. 81. P. 353--357.
196. Jessie K., Tarali C. // Rass. chim. 1978. Vol. 30. P. 75--80.
197. Linder H.R., Seltner H.D., Schreiber B. // Anal. Chem. 1978. Vol. 50. P. 896--899.
198. Bruninx E., van Eenbergen A., Schouten A. // Anal. chim. acta. 1979. Vol. 109. P. 419--423.
199. Kesler J.E., Mitchell J.M. // Anal. Chem. 1978. Vol. 50. P. 1644--1647.
200. Saiton Y., Yoneda A., Maeda Y. et al. // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33. P. 412--416.
201. Pirk A.J., Cameron A.J., Eckert J.M. et al. // Anal. chim. acta. 1979. Vol. 110. P. 61--66.
202. Panayappan R., Venezky D.L., Glifrich J.V. et al. // Anal. Chem. 1978. Vol. 50. P. 1125--1126.
203. Marshall H., Page J.A. // Spectrochim. acta. B. 1979. Vol. 33. P. 795--805.
204. Vassos B.H., Hirsch R.F., Letterman H. // Anal. Chem. 1975. Vol. 45. P. 792--794.
205. Vanderborcht B.W., Verbeeck J., van Grieken R.E. // Bull. Soc. chim. belg. 1977. Vol. 86. P. 23--30.
206. Verbeeck J., Vanderborcht B.W., van Grieken R.E. et al. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 128. P. 207--212.
207. Lorber K., Müller K. // Microchim. acta. 1976. N 4/5. S. 375--384.
208. Toussaint C.J., Aina G., Bo F. // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 88. P. 193--196.
209. Leyden D.F., Channel R.E., Blount C.W. // Anal. Chem. 1972. Vol. 44. P. 607--610.
210. van Grieken R.E., Bresseleers C.M., Vanderborcht B.M. // Ibid. 1977. Vol. 49. P. 1326--1331.
211. Claret F., Deloncle R. // Anal. chim. acta. 1980. Vol. 117. P. 343--348.

212. *Clanet F., Deloncle R., Popoff G.* // *Analysis*. 1981. Vol. 9. P. 276–282.
213. *Kingston H., Pella P.A.* // *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. 223–227.
214. *Брыкина Г.Д., Стефанов А.В., Окунева Г.А.* и др. // *Журн. аналит. химии*. 1984. Т. 39. С. 1750–1753.
215. *Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М.* и др. // Там же. Т. 38. С. 2131–2136.
216. *Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М.* и др. // Там же. 1984. Т. 39. С. 311–316.
217. *Disam A., Tschöpell P., Tölg G.* // *Fresenius'Ztschr. anal. Chem.* 1979. Bd. 295. S. 97–109.
218. *Taylor D.L., Zeitlin H.* // *Anal. chim. acta*. 1973. Vol. 64. P. 139–142.
219. *Kawase A., Nakamura S., Fudagawa N.* // *Jap. Analyst.* 1981. Vol. 30. P. 229–234.
220. *Iwasaki K., Tanaka K.* // *Ibid.* 1974. Vol. 24. P. 619–623.
221. *Murata M., Omatsu M., Mushimoto S.* // *X-Ray Spectrom.* 1984. Vol. 13. P. 83–86.
222. *Berdikov V.V., Grigor'ev O.I., Iokhin B.S.* // *J. Radioanal. Chem.* 1982. Vol. 68. P. 181–192.
223. *Kato K., Murano M.* // *Jap. Analyst.* 1974. Vol. 23. P. 1292–1296.
224. *Bears R.C., Close D.A., Malanify J.J.* et al. // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. P. 499–503.
225. *Dzubaу T.G., Stevens R.K.* // *Environ. Sci. Technol.* 1975. Vol. 9. P. 663–667.
226. *Tosiuki S., Kontiro S.* // *Jap. Analyst.* 1969. Vol. 18. P. 1032–1036.
227. Масс-спектрометрический метод определения следов. М.: Мир, 1975. 453 с.
228. *Чупахин М.С., Рамедик Г.И., Крючкова О.И.* Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 224 с.
229. *Гладской В.М., Наанова Г.А., Кузовлев И.А.* и др. // *Журн. аналит. химии*. 1971. Т. 26. С. 1087–1090.
230. *Murosuni M., Nakamura S., Igarashi T.* et al. // *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.* 1978. N 4. P. 565–570.
231. *Золотов Ю.А., Шахова Н.В., Крючкова О.И.* и др. // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. С. 1253–1259.
232. *Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Шевченко В.Н.* и др. // Там же. 1979. Т. 34. С. 334–343.
233. *Vanderborcht B.W., van Grieken R.E.* // *Talanta*. 1980. Vol. 27. P. 417–420.
234. *Strelow F.W.E., Jackson P.F.S.* // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. P. 1481–1486.
235. *Rosman K.J.R., de Laeter J.R., Chegwidden A.* // *Talanta*. 1982. Vol. 29. P. 274–283.
236. *Neumann K.G.* // *Trends Anal. Chem.* 1982. Vol. 1. P. 357–361.
237. *Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И., Чанышева Т.А.* и др. // *Журн. аналит. химии*. 1983. Т. 38. С. 581–585.
238. *Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И.* и др. // Там же. 1983. Т. 83. С. 979–983.
239. *Aggarwal S.K., Adams F., Adriaenssens E.* // *Fresenius'Ztschr. anal. Chem.* 1984. Bd. 318. S. 402–406.
240. *Alvares R., Paulsen P.J., Kelleher D.E.* // *U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.* 1977. N 492. P. 185–188.
241. *Arden J.W., Gale N.H.* // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. P. 687–691.
242. *Ruybroeck J., Gijbels R.* // *Bull. Soc. chim. belg.* 1978. Vol. 87. P. 803–813.
243. *Wasson J.R.* // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54. P. 121R–125R.
244. *Wasson J.R., Salinas J.F.* // *Ibid.* 1980. Vol. 52. P. 50R–53R.
245. *Wasson J.R., Corvan P.J.* // *Ibid.* 1978. Vol. 50. P. 92R–100R.
246. *Zolotov Yu.A.* // *Euroanalysis III: Reviews on Anal. Chem.* / Ed. W. Fresenius, H. Malliss, D.M. Carroll. L.: Appl. Sci. Publ. Ltd., 1979. P. 26–36.
247. *Надь В.Ю., Евстиферов М.В.* // Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Алимариной, В.В. Багряева. М.: Наука, 1985. С. 210–223.
248. *Zolotov Yu.A., Petrukhin O.M., Nagy V.Yu.* et al. // *Anal. chim. acta*. 1980. Vol. 115. P. 1–23.
249. *Yamamoto D., Fukumoto T., Ikawa N.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1972. Vol. 45. P. 1403–1405.
250. *Соложенкин П.М., Сидоренко Г.Г., Классен Н.Г.* и др. // *Журн. аналит. химии*. 1975. Т. 30. С. 2219–2222.
251. *Соложенкин П.М., Сидоренко Г.Г., Ларин Г.М.* и др. // Там же. 1979. Т. 34. С. 808–811.
252. *Соложенкин П.М., Пупков В.С., Усина С.В.* и др. // Там же. 1984. Т. 39. С. 2165–2167.

253. Forrester A.R., Hay J.M., Thompson R.H. Organic Chemistry of Stable Free Radicals. L.: Acad. Press, 1968. 405 p.
254. Free Radicals / Ed. J. K. Kochl. New York: Wiley, 1973. 906 p.
255. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979. 344 с.
256. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы: электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973. 408 с.
257. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970. 210 с.
258. Volodarsky L.B., Grigorev I.A., Sagreev R.Z. // Biological Magnetic Resonance / Ed. L.J. Berliner, J. Reuben. New York: Plenum Press, 1980. Vol. 2. P. 169–241.
259. Keana J.F.W. // Chem. Rev. 1978. Vol. 78. P. 37–64.
260. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жадомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980. 240 с.
261. Скрипниченко Л.Н., Шапиро А.Б., Розанцев Э.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 1. С. 109–113.
262. Ларионов С.В., Овчаренко В.Н., Кириченко В.Н. и др. // Там же. С. 14–18.
263. Rassat A., Rey P. // Bull. Soc. chim. France. 1967. N 3. P. 815–817.
264. Раев А.А., Меджидов А.А., Мамедов Х.С. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 1277–1281.
265. Меджидов А.А., Кириченко Л.Н., Лихтенштейн Г.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 3. С. 698–700.
266. Золотов Ю.А., Бодня В.А., Келарева М.П. и др. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 981–986.
267. Jahr D., Schwarzhans K.E., Nöthe D. et al. // Ztschr. Naturforsch. B. 1971. Bd. 26. S. 1210–1215.
268. Кириченко Л.Н., Меджидов А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 12. С. 2849–2851.
269. Jahr D., Rebhan K.H., Schwarzhans K.E. et al. // Ztschr. Naturforsch. B. 1973. Bd. 23. S. 55–62.
270. Золотов Ю.А., Петрухин О.М., Курдюмова Н.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 1307–1312.
271. Соложенкин П.М., Классен Н.Г., Швенглер Ф.А. // Там же. 1977. Т. 32. С. 2080–2082.
272. А.с. 448023 СССР. МКИ G01n 27/78. Способ экстракционно-радиоспектроскопического определения элементов / П.М. Соложенкин, Н.Г. Классен, Г.Г. Сидоренко. Оpubl. в Б.И., 1974. № 40.
273. Соложенкин П.М., Сидоренко Г.Г. Контроль содержания металлов в рудных пульпах и растворах методом электронного парамагнитного резонанса. М.: ЦНИИТЭ Цветной металлургии, 1973. 60 с.
274. Надь В.Ю., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2186.
275. Золотов Ю.А., Бодня В.А., Келарева М.П. и др. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 981–986.
276. Келарева М.П., Громова Т.А., Бодня В.А. и др. // Там же. С. 1563–1568.
277. Rottshafner I.M., Wozkowski R.I., Mark H.B. // Talanta. 1972. Vol. 19. P. 163–172.
278. Глухов Г.Г. Тр. НИИ ядер. физики, электроники и автоматики при Томск. политех. ин-те им. С.М. Кирова. 1977. № 7. С. 36–42.
279. Das H.A. // Pure and Appl. Chem. 1982. Vol. 54. P. 755–767.
280. Кузнецов Р.А., Установова М.М. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 965–972.
281. Ламбрев В.Г. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 и 8-оксихинолином и ее применение в радиоактивационном анализе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР. 1966. 19 с.
282. Глухов Г.Г., Ларионова Л.А., Гильберт Э.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. № 7. Вып. 3. С. 87–92.
283. Кулматов Р.А., Кист А.А., Гуреев Е.С. и др. // Докл. АН УзССР. 1976. № 9. С. 25–26.
284. Кулматов Р.А., Кист А.А., Тарбузов В.Д. // Там же. № 12. С. 23–24.
285. Akaiwa H., Kawamoto H., Nakata N. // J. Radioanal. Chem. 1977. Vol. 36. P. 59–64.
286. Sava S., Zikowsky L., Boisvert J. // Ibid. 1980. Vol. 57. P. 23–27.

287. *Harrison S.A., La Fleure P.D., Zoller W.H.* // U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1977. N 492. P. 148–151.
288. *Lieser K.H., Calmano W., Heuss E.* et al. // J. Radioanal. Chem. 1977. Vol. 37. P. 717–726.
289. *Ламбрев В.Г., Иванова М.М., Кофтык В.А.* и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 138–150.
290. *Сливаков Б.Я., Золотов Ю.А.* // Там же. 1970. Т. 25. С. 616–633.
291. *Степанец О.В., Сливаков Б.Я., Яковлев Ю.В.* и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 440–446.
292. *Колотов В.П., Шкинеев В.М., Яковлев Ю.В.* и др. // Там же. 1979. Т. 34. С. 2176–2181.
293. *Gilbert E.N., Veriovkln G.V., Botchkaryov B.N.* et al. // J. Radioanal. Chem. 1974. Vol. 20. P. 253–260.
294. *Верекин Г.В., Гильберт Э.Н., Немировский А.М.* и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 1073–1078.
295. *Gilbert E.N., Veriovkln G.V., Setenov V.I.* et al. // J. Radioanal. Chem. 1977. Vol. 38. P. 229–240.
296. *Гильберт Э.Н., Верекин Г.В., Михайлов В.А.* и др. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 2300–2306.
297. *Гильберт Э.Н., Верекин Г.В., Михайлов В.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10, вып. 3. С. 102–107.
298. *Gilbert E.N., Veriovkln G.V., Mikhailov V.A.* // J. Radioanal. Chem. 1980. Vol. 59. P. 381–388.
299. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна. Г. Герсини. М.: Мир. 1978. 627 с.
300. *Akaza I., Tajima T., Kiba T.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. Vol. 46. P. 1199–1201.
301. *Horwitz E.P., Bloomquist C.A.A., Dolphin W.H.* // J. Chromatogr. Sci. 1977. Vol. 15. P. 41–46.
302. *Figueiredo A.M.G., Atalla L.T.* // Publ. I.F.A. 1979. Vol. 533. P. 18–22.
303. *Калинин С.К., Яковлева Г.А.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 1995–1999.
304. *Марков В.К., Яблочкин А.Я., Крапивин М.И.* и др. // Радиохимия. 1976. Т. 18. С. 751.
305. *Гусев Н.И., Балашова Е.И.* // Там же. 1978. Т. 20. С. 883–892.
306. *Гильберт Э.Н., Верекин Г.В., Яхина В.А.* и др. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 656–663.
307. *Кунбазаров А., Рудомино М.В., Сорочан А.М.* и др. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 2452–2457.
308. *Чмутов К.В., Назаров П.П., Чувелева Э.А.* и др. // Радиохимия. 1977. Т. 19. С. 431–435.
309. *Калинин А.И.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 21–27.
310. *Иванова М.М., Оглоблина И.П., Генель С.А.* и др. // Там же. 1977. Т. 32. С. 1066–1070.
311. *Fritz J.S.* // Pure and Appl. Chem. 1977. Vol. 49. P. 1547–1554.
312. *Ламбрев В.Г., Оглоблина И.П., Иванова М.М.* и др. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 270–274.
313. *Peters J.M., del Fiore G.* // J. Chromatogr. 1975. Vol. 108. P. 415–419.
314. *Гусева Л.И., Тухомирова Г.С.* // Радиохимия. 1977. Т. 19. С. 188–192.
315. *van der Sloot H.A., Wals G.D., Weers C.A.* et al. // Anal. Chem. 1980. Vol. 52. P. 112–117.
316. *Schramel P.* // Mikrochim. acta. 1978. N 3/4. P. 287–296.
317. *Torok G., Nagy L.G., Ruip J.* // Abstrs Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic. City. New Jersey; Pittsburgh. Pa., 1980. P. 703.
318. *Fasching J.L., Stout D.P.* // Abstrs Pap. Presented Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. New Jersey, 1982. S. 1. S.a. P. 282.
319. *Шлишбек Дж.* Электрохимические методы анализа: Основы теории и применение. М.: Мир. 1985. 504 с.
320. *Видра Ф., Штулик К., Юлакова Э.* Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир. 1980. 280 с.
321. *Брагинина Х.Э., Нейман Е.Я.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. 1982. 264 с.
322. *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry* / Ed. P.L. Kissinger, V.R. Neuman. New York; Basel: Marcel Dekker, 1984. 846 p.

323. *Нейман Е.Я.* // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 438–445.
324. *Каплин А.А., Пичугина В.М.* // Там же. 1984. Т. 39. С. 664–670.
325. *Брайкина Х.Э., Фокина Л.С., Федорова Н.И.* // Там же. 1978. Т. 33. С. 225–229.
326. *Gillian G., Duyckaerts G., Disteché A.* // Anal. chim. acta. 1979. Vol. 106. P. 23–27.
327. *Кемудя В.* // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. С. 562–569.
328. *Нейман Е.Я., Трухачева Л.Н.* // Завод. лаб. 1972. Т. 38. С. 1058–1070.
329. *Adelajo S.B., Bond A.M., Noble M.L.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 161. P. 303–314.
330. *Nobufumi M.* // Jap. Analyst. 1977. Vol. 26. P. 224–230.
331. *Будников Г.К., Улахович Н.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 147–170.
332. *Будников Г.К., Тропольская Т.В., Улахович Н.А.* Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М.: Химия. 1980. 192 с.
333. *Rajagopalan S.R.* // Bull. Mater. Sci. 1983. Vol. 5. P. 317–322.
334. *Карбаинов Ю.А., Стромберг А.Г.* // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. С. 769–774.
335. *Стромберг А.Г., Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н.* // Завод. лаб. 1970. Т. 36. С. 257–260.
336. *Карбаинов Ю.А., Сутягина Г.Н.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1885–1887.
337. *Карбаинов Ю.А., Сутягина Г.Н.* // Там же. С. 2099–2100.
338. *Карбаинов Ю.А.* // Изв. Томск. политехн. ин-та. 1967. Т. 164. С. 228–231.
339. *Торопова В.Ф., Budnikov G.K., Ulakhovich N.A. et al.* // J. Electroanal. Chem. 1983. Vol. 144. P. 1–10.
340. *Labuda J., Dančková R.* // Chem. zvěst. 1983. Vol. 37. P. 733–739.
341. *Nagaosa Y., Kobayashi K.* // Talanta. 1984. Vol. 31. P. 593–596.
342. *Улахович Н.А., Найдя Н.Е., Горбунова Т.С. и др.* // Завод. лаб. 1984. Т. 50. № 3. С. 3–4.
343. *Nghi T.V., Vydra F.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1975. Vol. 40. P. 1485–1489.
344. *Nagaosa Y., Sana T.* // Anal. Lett. 1984. Vol. A17. P. 243–249.
345. *Улахович Н.А., Будников Г.К., Постнова И.В. и др.* // Завод. лаб. 1980. Т. 46. С. 587–588.
346. *Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Жданова Г.Н. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1238–1241.
347. *Улахович Н.А., Будников Г.К., Кутырев Г.А.* // Там же. 1983. Т. 38. С. 671–675.
348. *Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Жданова Г.Н.* // Там же. С. 238–240.
349. *Майстренко В.Н., Муринов Ю.И., Резник Л.Б. и др.* // Там же. 1982. Т. 37. С. 52–54.
350. *Майстренко В.Н., Муринов Ю.И., Резник Л.Б. и др.* // Там же. 1984. Т. 39. С. 272–274.
351. *Nagaosa Y., Yamada T.* // Talanta. 1984. Vol. 31. P. 371–374.
352. *Майстренко В.Н., Амирханова Ф.А., Резник Л.Б. и др.* // Электрохимические методы анализа: Тез. Второй Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа. Томск, 1985. Томск: Том. политехн. ин-т. 1985. Ч. 1. С. 149.
353. *Майстренко В.Н., Муринов Ю.И., Резник Л.Б. и др.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 272–275.
354. *Бланк А.Б., Эксперияндова Л.П.* // Там же. 1982. Т. 37. С. 1749–1752.
355. *Guadalupe A.R., Abuyña H.D.* // Anal. Chem. 1985. Vol. 57. P. 142–149.
356. *Cox J.A., Kulesza P.J.* // J. Electroanal. Chem. 1983. Vol. 159. P. 337–346.
357. *Izutsu K., Nakamura T., Oki T.* // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1980. Vol. 10. P. 1656–1659.
358. *Мюллер Х., Отто М., Вернер Г.* Каталитические методы в анализе следов элементов. М.: Мир, 1983. 200 с.
359. *Крейнгольд С.У.* Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М.: Химия, 1983. 189 с.
360. А.с. 257840 СССР, МКИ G01n. Способ определения меди / А.М. Булгакова, Г.Я. Антипова, Л.Л. Егорова. Опубл. в Б.И., 1969. № 36.
361. *Otto M., Müller H.* // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 15–19.
362. *Müller H., Schürled H., Werner G.* // Ibid. 1974. Vol. 21. P. 581–589.
363. *Otto M., Müller H.* // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 90. P. 159–165.
364. *Otto M., Bontchev P.R., Müller H.* // Microchim. acta. 1977. N 1/3–4. P. 193–204.
365. *Крейнгольд С.У., Ютаев Е.М.* // Хим. реактивы и особо чистые вещества. 1979. Вып. 41. С. 39–45.
366. *Крейнгольд С.У., Шигина Е.Д., Логинова Е.В.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1397–1403.

367. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. М.: Мир. 1984. 252 с.
368. Advances in Chromatography / Ed. J.C. Giddings, F. Grushka, J. Cazes, P.R. Brown. New York; Basel: Marcel Dekker, 1984. Vol. 23. 568 p.
369. Cowser C.J., Derose A.J. The Analysis of Gases by Chromatography. New York: Pergamon Press, 1983. 468 p.
370. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А. и др. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия. 1984. 384 с.
371. Другов Ю.С. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 585–613.
372. Соколов Д.Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов М.: Наука. 1981. 123 с.
373. Bächmann K. // Talanta. 1982. Vol. 29. P. 1–25.
374. O'Laughlin J.M. // Liquid Chromatogr. 1984. Vol. 17. P. 127–204.
375. Majors R.E., Barth H.G., Lochmüller C.H. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 300R–349R.
376. Haddad P.R., Heckenberg A.L. // J. Chromatogr. 1984. Vol. 300. P. 357–394.
377. Тиммербасс А.Р., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 6. С. 1160–1164.
378. Михайленко В.П., Середа И.П., Король А.Н. // Там же. 1979. Т. 34. С. 2260–2275.
379. Быховский М.Я., Брауде А.Ю. // Там же. 1983. Т. 38. С. 2236–2246.
380. Рудисовский Н.К., Демарин В.Т., Склемина Л.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. № 1. С. 61–76.
381. Jimo K., Fujimoto C. // J. Jap. Chem. 1983. Suppl. N 138. P. 115–126; РЖХим. 1983. 1Г29.
382. Carnahan J.W., Mulligan K.J., Caruso J.A. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 130. P. 227–241.
383. Krull I.S. // Trends Anal. Chem. 1984. Vol. 3. P. 76–80.
384. Березкин В.Г. // Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия. 1980. 256 с.
385. Dilli S., Sutikno I. // J. Chromatogr. 1984. Vol. 298. P. 21–40.
386. Ризин В.И. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 648–653.
387. Schwedt G. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1979. Bd. 295. S. 382–387.
388. Shibata Y., Morita M., Fuwa K. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 1527–1530.
389. Cassidy R.M., Elchuk S. // J. Chromatogr. Sci. 1980. Vol. 18. P. 217–223.
390. Alawi M.A. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1982. Bd. 313. S. 239–240.
391. Czuba M., Riggs W.M. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. P. 1836–1838.
392. Brinen J.S., McClure J.E. // J. Electron Spectrosc. and. Relat. Phenom. 1974. Vol. 4. P. 243–248.
393. Ghonain A. // Proc. Soc. Anal. Chem.: Anal. Div., Chem. Soc. 1974. Vol. 11. P. 138–140.
394. Koumtzis Th.A., Sofoniou M.C., Papadoyannis I.V. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 123. P. 315–317.
395. Safavi A., Townsend A. // Ibid. 1984. Vol. 164. P. 77–82.
396. Bogdanski S.L., Townshend A. // Wiss. Ztschr. Karl-Marx-Univ. Leipzig. Math.-naturwiss. R. 1979. Bd. 28. S. 377–381.
397. Thürauf W., Assenmacher H. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1981. Bd. 307. S. 265–266.
398. Гришко В.И., Юделевиц И.Г., Гришко В.П. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 1813–1822.
399. Bock R., Zimmer E., Weichbrodt G. // Ztschr. anal. Chem. 1968. Bd. 293. S. 377–387.
400. Frindik O. // Fresenius'Ztschr. anal. Chem. 1984. Bd. 318. S. 45.
401. Singh N.P., Ziramerman C.J., Lewis L.L. et al. // Radiochim. acta. 1984. Vol. 35. P. 219–227.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ ОТДЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Для удобства рассмотрения основные анализируемые объекты условно разделим на несколько групп, в пределах которых процедура подготовки пробы, включающая концентрирование, более или менее подобна. Можно выделить: 1) объекты окружающей среды; 2) минеральное сырье; 3) металлы и сплавы, другие неорганические вещества и материалы, в том числе высокочистые; 4) органические вещества и биологические объекты.

ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Загрязнение окружающей среды в связи с развитием промышленности, урбанизацией и обусловленное этим нарушение экологического равновесия все больше беспокоят общество. Загрязнения являются результатом неполного и нерационального использования добываемых природных богатств и продуктов промышленного производства, выброса вредных веществ транспортными средствами и тепловыми электростанциями, несовершенства технологии. Происходит отравление биосферы промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми сточными водами, газообразными и аэрозольными выбросами в атмосферу. Поступление выбросов в биосферу нередко превышает ее естественные возможности к самоочищению. Поступление в биосферу продуктов и отходов производства приводит к тому, что в почвах, природных водах, приземном слое воздуха, флоре и фауне возрастает содержание токсичных элементов — As, Cd, Hg, Pb, Se и др. Отдельные неорганические и органические соединения изменяют органолептические свойства воды или делают ее непригодной для питья и производственных целей. В справочном издании [1] приведен перечень неорганических веществ, обнаруженных в сточных водах различных производств.

Химический состав природных, сточных (не говоря уже о питьевых) вод, а также воздуха строго контролируется. В СССР органы санитарного надзора нормируют для вод предельно допустимые концентрации более 900 неорганических и органических компонентов, органы рыбного надзора — около 100 показателей. Легко оценить сложность подобного контроля и уровень затрат на его осуществление. Поэтому сейчас такой контроль проводится выборочно на основные показатели с учетом специфики загрязнений в данной местности.

Перед аналитиком стоит важная задача: дать достоверную аналитическую информацию об объектах окружающей среды, в частности идентифицировать вредные микроэлементы, установить их содержание, формы, в которых они присутствуют в воздухе, атмосферных осадках, почвах, водах

суши и морей, донных отложениях. Такой контроль нужен не только для того, чтобы зафиксировать степень загрязненности биосферы, но и установить источники загрязнения и локализовать их, оценить эффективность того или иного метода или мероприятия по очистке, ликвидации отходов, созданию безотходной технологии.

В СССР предельно допустимые концентрации (ПДК) компонентов – основные критерии качества атмосферного воздуха и вод. Просмотр таблиц ПДК [2] позволяет сделать вывод о довольно жестких требованиях к качеству воды и воздуха: содержание нормируемых компонентов колеблется в пределах 100–1000 мкг/л (для весьма токсичных 1–2 мкг/л) – для воды и 1–100 мкг/м³ (и даже менее) – для воздуха. Специалисты в области охраны окружающей среды требуют разработки методик, обеспечивающих определение элементов на уровне концентраций до 10^{-7} – $10^{-10}\%$, а кроме того, установления форм их существования. Если принять во внимание специфику объектов исследования, а также тот факт, что лаборатории, имеющие дело с объектами окружающей среды, для определения микроэлементов используют атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектрометрию, фотометрию и флуориметрию, вольтамперометрию и активационный анализ, становится ясной необходимость предварительного концентрирования микроэлементов.

Определение микроэлементов в объектах окружающей среды – проблема довольно сложная. Прежде всего следует произвести отбор представительной пробы в полевых, нестационарных условиях, обеспечить при этом сохранность, постоянство ее химического состава. Микроэлементы, содержащиеся в объекте окружающей среды, могут присутствовать в различных состояниях. С точки зрения фазового состояния они могут быть в виде истинно растворенных форм, взвесей и коллоидов. Растворенные соединения отличаются еще большим многообразием: гидролизованные формы, комплексные соединения и т.п. В зависимости от температуры, наличия окислителей, в том числе растворенного кислорода, солнечного облучения одна форма может переходить в другую, ибо чаще всего вода и воздух являются системами неравновесными. Поэтому при определении валового содержания компонента его следует перевести в удобную для анализа форму, например в одно состояние окисления.

По возрастающей сложности аналитического цикла Зырин и Звокарева [3. С. 3] располагают объекты окружающей среды в такой ряд: воздух < природные воды < растения < почвы. Основная трудность при анализе этих объектов заключается именно в получении образца в форме, удобной для анализа – чаще всего сначала в виде раствора или сухого остатка, причем на этой стадии важно не потерять определяемые микроэлементы и не приобрести иные новые. На этом же этапе приходится выпаривать, высушивать, минерализовать объект анализа – операции, при которых также происходит концентрирование. Процедура эта не всегда простая и, как правило, многоступенчатая.

Использование концентрирования при анализе объектов окружающей среды рассмотрено в ряде книг [3–26]. Конкретные методы концентрирования, которым отдают предпочтение при анализе отдельных объектов, будут приведены ниже.

Казалось бы, вода сравнительно простой объект для проведения концентрирования. Микроэлементы, содержащиеся в ней, легко отделить от матрицы несколькими способами: испарением матрицы, извлечением микроэлементов экстракционным либо сорбционным методами. Однако, как уже говорилось, микроэлементы могут находиться в водах в разнообразных формах, поэтому следует предпринять меры для получения форм, пригодных для достижения положительного эффекта. Кроме того, задача осложняется в случае анализа природных засоленных и сточных вод: вода «загрязнена» солями, органическими веществами и иными компонентами, которые создают дополнительные трудности при извлечении микроэлементов. Так, если вода содержит суспендированные вещества, их либо переводят в растворенное состояние и затем проводят концентрирование, либо отделяют фильтрованием или центрифугированием осадок, объединяют его с полученным концентратом микроэлементов и анализируют. Стадия преобработки очень важна для получения правильных результатов анализа.

К основным методам концентрирования микроэлементов при анализе природных и сточных вод относятся различные варианты испарения, экстракция, сорбционные методы, особенно те, в которых используют ионообменные мембраны и комплексобразующие сорбенты, и соосаждение. Реже применяют электрохимические методы, осаждение и флотацию. Некоторые примеры приведены в табл. 4.1.

Широко используют методы испарения: в большинстве случаев температуры кипения матрицы и микроэлементов резко различаются. При определении Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb и V в воде горячих контуров атомных электростанций методом ЭТААС [47] предусматривается последовательное автоматическое испарение пяти порций воды общим объемом до 0,5 мл непосредственно в графитовой печи. Затем сухой остаток нагревают для испарения и атомизации. Благодаря лучшей воспроизводимости условий выпаривания проб воды в печи воспроизводимость результатов анализа лучше, чем в случае ручного отбора.

Нелегко определять легколетучий мышьяк. Часто этот элемент восстанавливают до арсина и заканчивают определение методом Марша—Гутцайта, а еще лучше атомно-эмиссионным (АЭС – ИСП) [28, 29], атомно-абсорбционным [48–50] либо атомно-флуоресцентным методом [51]. Таким же образом поступают при определении других гидридообразующих элементов в природных и сточных водах [52]. Упомянем также метод выщелачивания бора из водных сред, используемых в ядерной энергетике [53]. После добавления серной кислоты и метанола образуется летучий метиловый эфир борной кислоты, который потоком воздуха вводят в канишлар распылителя пламенного атомно-эмиссионного спектрометра.

Экстракционный метод занимает не менее важное место. Еще в 1953 г. Поль [54] предложил концентрировать Ag, Al, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sn, Ti, Tl, Th, V, Zn, Cd и редкоземельные элементы при анализе природных вод экстракцией микроэлементов в виде хелатов с 8-оксихинолином, дитизином и дитилдитиокарбаминатом натрия при ступенчато изменяющемся pH (3, 5, 7, 9) и использовании хлороформа.

Таблица 4.1

Методики анализа природных и сточных вод с предварительным концентрированием микроэлементов

| Определяемые элементы | Объект анализа | Особенности пробоподготовки | Метод концентрирования | Метод определения | Предел обнаружения | Литература |
|--|---|---|---|-------------------|--------------------|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn | Речная вода | Добавляют конц. HNO_3 | Испарение | АЭС-ИСП | 0,03–4,8 мкг/мл | [27] |
| As, Se | Вода, атмосферные осадки, ткани рыб | Добавляют $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HCl | Испарение с последующей генерацией гидридов | АЭС-ИСП | 0,02–0,03 мкг/мл | [28] |
| As, Sb, Se | Природные воды | То же | То же | АЭС-ИСП | – | [29] |
| Hg(II), HgCl_2 , метил- и этилртуть | Сточные воды производства каустической соды | Добавляют HNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Экстракция Hg(II) 0,1%-ным раствором диэтилдитиокарбамината свинца в CCl_4 ; экстракция органических соединений ртути бензолом из раствора HCl в присутствии мочевины | НАА | – | [30] |
| K | Буровые воды | Фильтрация | Экстракция калия диметилдibenzo-18-краун-6 в присутствии пикрат-иона | Фотометрия | 5 мкг/мл | [31] |
| Cu(II) | Речные воды | Кипятят в присутствии KMnO_4 и HNO_3 ; добавляют гидрохлорид гидроксиламина | Экстракция Cu(II) раствором л-гептана, 1 М по капроновой кислоте и 0,5 М по бензиламину | ААС | 0,3 мкг/л | [32] |

Таблица 4.1 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------------|--|---|---|------------------------------|-------------------|------|
| Бериллий в виде взвеси и ионной формы | Карьерные и шахтные воды | Фильтрация через мембранный фильтр, фотохимическое окисление комплексов бериллия с гуминовыми кислотами | Экстракция бериллия $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором трифторацетилацетона в сероуглероде с последующим газохроматографическим выделением | АФС | 0,5 мкг/мл | [33] |
| Cu(II), Mn(II) | Морские воды | | Сорбция 8-оксихинолинов на силикагеле с привитой фазой Бондапак Порасил В | АЭС-ИСП | 0,02 мкг/мл | [34] |
| Sb(III), Sb(V), Se(IV), Se(VI) | То же | | Сорбция пирролидиндитиокарбаминатов на силикагеле с привитой фазой Бондапак Порасил В | ЭТААС | 7 - 50 мг/л | [35] |
| Au, Cd, Ir, Pd, Pu, Tc, Zn | То же | Добавляют комплексообразователь | Сорбция на макропористом анионообменнике JRA-900 | ЭТААС или масс-спектрометрия | - | [36] |
| Cu, Pb | Морская и водопроводная вода | - | Сорбция на 2-меркаптобензотиазоле, нанесенном на стеклянные шарики при помощи коллодия | ПААС | 0,04 - 0,1 мкг/мл | [37] |
| Cd, Cu(II), In, Ni, Pb, Tl(III) | Речные воды, зола растений и биологические объекты | Кипятят сернокислый раствор с добавлением $K_2S_2O_8$ либо выпаривают пробы с HNO_3 и $HClO_4$ | Сорбция диэтилдитиокарбаминатов на полимерном тиоэфире | ПААС | | [38] |

| | | | | | | |
|---|----------------|---|--|---------|----------------|------|
| Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn | Морские воды | | Сорбция на комплексобразующем сорбенте Келекс-100 | ИМС | <i>n</i> нг/мл | [39] |
| Cd, Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni, Pb, Zn | Вода | УФ-облучение ртутной лампой в присутствии H_2O_2 | Сорбция на комплексобразующем сорбенте Гипан | ПААС | – | [40] |
| F | | – | Сорбция на активном угле, пропитанном $ZrO(NO_3)_2$ | – | – | [41] |
| U | Природные воды | УФ-облучение кварцевой лампой, фильтрация | Соосаждение с дибензилдитиокарбаминатом железа (III) | РФС | 0.4 мкг/мл | [42] |
| Ag, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Sn, V, Zn, Zr | То же | Фильтрация, добавляют $K_2S_2O_8$ и нагревают до кипения (50 мин) | Соосаждение с пирролидиндитиокарбаминатом кадмия или кобальта | РФС | | [43] |
| Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn | | – | Соосаждение с дибензилдитиокарбаминатом серебра или никеля | АЭС–ИСП | – | [44] |
| Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), U(VI), Zn | Морские воды | – | Соосаждение с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом | НАА | 5 нг–0,3 мкг | [45] |
| As, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Sb, Sn, Te, Ti, U, V, W | Природные воды | – | Флотация с комбинированным коллектором Fe(III) и пирролидиндитиокарбаминатом аммония | НАА | – | [46] |

Полученный концентрат после отгонки растворителя анализировали атомно-эмиссионным методом: предел обнаружения достигал 10^{-7} – $10^{-9}\%$.

Из экстракционных систем при анализе природных, в том числе морских, сточных и иных вод наибольшее распространение получила система пирролидиндитиокарбаминат аммония (ПДТК) – метилизобутилкетон. ПДТК был предложен в работах [55, 56]. Он является одним из наиболее устойчивых дитиокарбаминатов, в том числе в кислых средах, и образует хелаты по крайней мере с 30 элементами. Методики выделения микроэлементов с помощью этого реагента приведены в монографии [57]. В работе [58] при рентгенофлуоресцентном определении Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и Zn в морской воде микроэлементы экстрагировали в виде пирролидиндитиокарбаминатов метилизобутилкетон: экстракт смешивали с измельченными порошком целлюлозы. Для этих же целей пригодны другие дитиокарбаминаты, а также дитизон, 8-оксихинолин, β -дикетоны.

Эффективна и экстракционная хроматография. В работе [59] в качестве носителя неподвижной фазы – бензола – применяли порошок фторопласта; органический реагент – 2-изопропил-8-меркаптохинолин – вносили непосредственно в анализируемый раствор. При pH 5–10 количественно концентрировали микроколичества Cd, Co, Cu, Hg и Zn. Микроэлементы элюировали с колонки 6 M HCl или бензолом. При этом достиглось концентрирование в 80–125 раз.

Японские аналитики [60] изучали условия экстракции и реэкстракции ртути из морских вод на колонках, заполненных гелями дитизона или теноилтрифторацетона. Гели получали пропитыванием бусин из полистирола (2% дивинилбензола) хлорбензольными растворами дитизоната цинка или теноилтрифторацетона. Ртуть количественно извлекается дитизоновым гелем при pH 0,3–2 и легко элюируется 1 M HBr или 8 M HCl. Концентрирование ртути теноилтрифторацетоновым гелем осуществляется при pH \geq 4, элюирование – смесью 40 мл 0,05 M H₂SO₄ и 10 мл 10%-ного раствора KBr.

При косвенном атомно-эмиссионном определении фосфора (по молибдену и сурьме) в речной и морской водах [61] в индуктивно связанную плазму вводили экстракты восстановленной молибдоантимонилфосфорной гетерополикислоты в диизобутилкетоне. Объем анализируемой пробы составляет 500 мл, а диизобутилкетон 5 мл. Определению фосфора мешает лишь мышьяк (V), поэтому его предварительно восстанавливают до мышьяка (III). С использованием данного метода можно определять 0,3–0,6 нг/мл фосфора.

При анализе природных и сточных вод широкими возможностями обладают сорбционные методы. При этом достигаются коэффициенты концентрирования вплоть до $1 \cdot 10^4$. Сорбцию осуществляют в статических и динамических условиях, а также по принципу сорбционного фильтра. Применяют активные угли, синтетические иониты и неорганические ионообменники, комплексобразующие сорбенты. Колонки, заполненные сорбентами, удобны для отбора проб и концентрирования в полевых условиях.

Получили распространение методики, основанные на поглощении хелатов. Например, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Hf, Hg, Lu, Mn, Ni, Pb, Re, Sm, Tb, Yb и Zn переводили в 8-оксихинолинаты при pH 8 и поглощали образующиеся хелаты активным углем [62]. Микроэлементы поглощаются количе-

ственно, коэффициент концентрирования $1 \cdot 10^4$. Для определения микроэлементов в водопроводных, почвенных, поверхностных и морских водах применяют различные методы: спектрофотометрию, ААС, РФС. НАА и γ -активационный метод.

Еще более удобны сорбционные фильтры (см. гл. 2). Приведем пример [63]. Фильтр на основе целлюлозы с привитыми группами $-N(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ количественно поглощает 12 микроэлементов (в основном тяжелые металлы), содержащихся в питьевой воде в виде взвесей и в ионном виде. После сушки фильтр анализируют методом РФС; пределы обнаружения микроэлементов $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Высокие значения коэффициентов концентрирования достигаются при проведении обменных реакций в статических условиях. Метатитановую кислоту предложено [64] использовать в качестве сорбента для микроэлементов, содержащихся в морских водах, и коллектора при атомно-эмиссионном анализе полученного концентрата. К пробе объемом 2 л (рН 8) добавляют 200 мг сорбента и тщательно перемешивают; после отстаивания осадок отделяют и прокаливают при 350–400°С. Полученный концентрат смешивают с графитовым порошком и хлоридом натрия и анализируют. Этим методом достигается количественная сорбция Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, W, V и Zn. Коэффициент концентрирования $1 \cdot 10^4$, пределы обнаружения микроэлементов $10^{-7}-10^{-8}\%$.

При анализе вод в ряде случаев высокой эффективностью отличаются электрохимические методы концентрирования. Здесь обеспечиваются возможность гибкого регулирования условий концентрирования, высокие коэффициенты концентрирования; эти методы легко автоматизировать. Очень часто электрохимическое концентрирование является неотъемлемой частью инверсионной вольтамперометрии [22, 65, 66]. Например, этот метод применен для одновременного определения следовых количеств Cd, Co, Pb и Zn в грунтовых и родниковых водах [67]. При определении $1 \cdot 10^{-6}\%$ Co, Cr, Cu, Hg, Ni и Zn в пресной воде проводили электрохимическое выделение микроэлементов на электродах из пиролитического графита и заканчивали анализ методом РФС [68].

При анализе природных вод используют и другие методы концентрирования. Представляет интерес соосаждение Cd, Hg и Pb из проб морской воды на сульфиде меди [69]. Сразу после отбора пробу воды отфильтровывают через мембранный фильтр, после чего обрабатывают ее серной кислотой и перманганатом калия. Исключение фильтрации повышает результат определения микроэлементов (особенно ртути) в 1,5–4 раза, поскольку в этом случае определяют суммарное содержание ионных, коллоидных форм и взвешенных частиц. Добавление H_2SO_4 и $KMnO_4$, по-видимому, способствует разрушению коллоидных форм и препятствует выделению микроэлементов во вторую фазу (или) сорбции их на стенках сосуда. Микроэлементы после концентрирования определяют атомно-абсорбционным методом. В зависимости от объема пробы (2–20 л) авторы [69] определяют ртуть в интервале концентраций от 0,001 до 0,01; свинец от 0,025 до 0,25 и кадмий от 0,005 до 0,05 мг/л. При атомно-абсорбционном анализе морских вод на содержание селена (IV) [70] микрокомпонент соосаждают с гидроксидом железа (III) и проводят затем флотацию осадка в присутствии лаурилсульфоната натрия. Отделенный осадок растворяли в HCl и

аликвотную часть полученного раствора вводили в генератор гидридов, содержащий NaBH_4 . Образующийся гидрид с помощью азота транспортировали в пламенной атомизатор.

Флотацию использовали для концентрирования нитрит-иона, содержащегося в речной, дождевой и колодезной водах [71]. В 1 мл анализируемой воды вводили *n*-аминобензоилсульфонамид, N -(1-нафтилэтилендиамин) и лаурилсульфат натрия. Образующийся ионный ассоциат, в котором катионная часть – азокраситель, получаемый при взаимодействии нитрит-иона с первыми двумя реагентами, анионная – ПАВ, флотировали путем пропускания азота. Отделенную пену растворяли в *n*-пропанол и после добавления HCl фотометрировали.

При газохроматографическом определении нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов в природных водах анионы концентрировали вымораживанием (после добавления соли серебра) [72]. Образующиеся соединения серебра превращали с помощью *n*-бутилиодида в бутиловые эфиры, пригодные для газохроматографического анализа. Для определения хлорид-, бромид-, иодид-, цианид-, роданид- и нитрат-ионов их превращали в легколетучие соединения, обрабатывая пробы воды тетрабутиламмонийсульфатом, вымораживали образующиеся соединения смесью ацетона и сухого льда и затем алкилировали раствором децилового эфира метансульфоновой кислоты в ацетонитриле [73]. Полученные соединения [72, 73] разделяли в разных температурных режимах на стеклянных колонках. Детектор – пламенно-ионизационный. Пределы обнаружения 0,2 – 6 мкМ.

ВОЗДУХ

При определении микроэлементов в твердых частицах, содержащихся в воздухе, обычно используют фильтрацию (см. гл. 2). При анализе атмосферных аэрозолей прокачивают воздух через фильтры «Ватман», «Миллипор», «Тайо», стекловолокнистые, графитовые материалы, фильтрующую ткань с различным размером пор. Иногда отбираемая проба составляет весьма значительный объем. Так, в работе [74] при определении радиоактивного изотопа ^{55}Fe в атмосфере сквозь фильтры «Микросорбан» прокачивали 10000–15000 м³ воздуха. Для анализа сконцентрированных частиц широко применяют многоэлементные методы – РФС и НАА [75, 76]. Так, в работе [77] на одном фильтре было определено одновременно до 40 элементов. Проведено систематическое нейтронно-активационное определение 34 элементов в пробах атмосферных аэрозолей, собранных над различными районами Бельгии в разные периоды года [78]. Пробы отбирали прокачиванием ~400 м³ воздуха через целлюлозный фильтр «Ватман» в течение 24 ч. Используют и другие инструментальные методы:

| Определяемые микроэлементы | Метод анализа | Литература |
|--|----------------------|------------|
| Ag, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ti, V, Zn | АЭС – ИСП | [79] |
| 22 элемента | АЭС – ИСП | [80] |
| Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Pb, Si, Ti, Zn | АЭС – ИСП | [81] |
| Sc и Te | ЭТААС | [82] |
| Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} | Ионная хроматография | [83] |

Атмосферную пыль выделяют из воздуха и методом электростатического осаждения. Описано устройство для выделения пыли с последующим определением свинца методом ЭТААС [84]. Между графитовой пещью-трубкой, помещенной в световом потоке лампы с полым катодом и закрепленной в токонесущих бронзовых контактах, и тонкой вольфрамовой проволокой устанавливали высокое напряжение и пропускали воздух, в результате чего заряженные частицы пыли осаждались на поверхности атомизатора. Затем проволоку удаляли и определяли свинец. Частицы пыли из воздуха можно выделить и методом ударного осаждения [85].

Микроэлементы, находящиеся в воздухе в газообразной или парообразной форме, концентрируют с использованием абсорбции или адсорбции [11, 24, 86, 87]. Так, для концентрирования ртути и ее соединений из воздуха пригодны различные способы [87]: твердые частицы выделяют на мелкопористых фильтрах; хлориды ртути – на 3%-ном SE-30, нанесенном на обработанный хлористым водородом хромосорб W; соли метилртути (II) – на хромосорбе, обработанном раствором щелочи; пары ртути – на посеребренных стеклянных шариках; диметилртуть – на покрытых серебром и платиной стеклянных шариках. Распространена и сорбция паров ртути из воздуха на золотой проволоке или пластине либо на носителе с нанесенным слоем золота. Последний способ использован при атомно-флуоресцентном определении ртути в воздухе [88].

Разработан простой метод сорбции микроколичеств арсина из воздуха в трубке, заполненной хромосорбом 102 [89]. После десорбции арсин определяют методом газовой хроматографии.

Эффективность абсорбционного концентрирования повышается, если применяя поглотитель с пористой пластиной [90], обеспечивающей большую поверхность контакта фаз. Концентрирование особенно эффективно, если поглощающий раствор реагирует с абсорбируемыми формами микроэлементов, как, например, при поглощении паров ртути раствором иодида калия и элементного иода.

Для концентрирования тетраалкильных соединений свинца из воздуха (объем пробы ≤ 10 л) фильтрацию сочетали с вымораживанием в ловушке, заполненной стеклянными шариками [91]. Свинец затем может быть определен любым подходящим методом, например, спектрофотометрическим или атомно-абсорбционным.

ПОЧВЫ И ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Для исчерпывающей характеристики почв необходимо их анализировать на содержание ~ 40 макро- и микроэлементов. Важно установить дефицит или, наоборот, избыток микроэлементов (полезных и вредных). Помимо микроэлементов, биологическая активность которых не вызывает сомнений (B, Ca, Cu, J, Mn, Mo и Zn), требуется определять Cr, Ni и V, а в связи с контролем за загрязнением почв также As, Be, Br, Cd, F, Hg, Sb, Se, Tl и др.

В агрохимии существует задача определения в почвах обменных, или подвижных, форм микроэлементов, которые влияют на урожайность сельскохозяйственных культур. В этом случае образец не разлагают полностью: определяемые ионы извлекают путем перемешивания почвы с раствора-

ми кислот, буферными растворами. Полученные вытяжки пригодны без особых дополнительных операций для анализа [92–96].

В том случае, когда необходимо определять полное содержание микроэлементов в почвах, пробу сушат, сглавливают и (или) разлагают смесями конц. HNO_3 , HClO_4 , HF . На этой стадии анализа микроэлементы концентрируются за счет удаления воды, органических веществ и кремния. Сухую минерализацию проб почв чаще всего проводят при 450–500°С в течение 6–8 ч [97, 98].

Для концентрирования микроэлементов в растворенном образце используют разнообразные методы – более часто сорбционные и экстракционные и реже электрохимические и соосаждение. Наибольшую сложность представляют стадии, предшествующие собственно концентрированию. Это видно из следующего примера. При определении Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn и V в донных отложениях [99] 1 г воздушно-сухой пробы измельчали, нагревали несколько раз с конц. H_2SO_4 до прекращения выделения паров триоксида серы. Затем пробу вновь смачивали серной кислотой, добавляли NH_4F и HCl и доводили раствор до слабого кипения. Затем добавляли свежие порции реагентов до тех пор, пока раствор не осветлялся. Устанавливали кислотность раствора 6 М по HCl и удаляли мешающее определению железо экстракцией смесью изоамилацетата и метил-изобутилкетона (2:1). Вместе с железом в экстракт переходили Mo и Sn. Экстрагировали Fe, Mo и Sn в воду, слегка подкисленную хлористоводородной кислотой, и выделяли из резектрата железо, осаждая его аммиаком. Полученный после отделения железа раствор объединяли с раствором, ранее очищенным от железа экстракцией, и лишь после этого концентрировали микроэлементы экстракцией их диэтилдитиокарбаминатов хлороформом.

Время, затрачиваемое на анализ почв и донных отложений, существенно сокращается, если применяют автоклавное разложение [100–104]. При определении молибдена в почвах и горных породах методом АЭС–ИСП [105] пробу разлагают HCl в присутствии брома в толстостенной пробирке с герметичной фторопластовой крышкой. Молибден экстрагируют из 6 М HCl метилизобутилкетаном. Экспресс-определение Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb и Zn в речных осадках [106] основано на разложении пробы в замкнутом фторопластовом сосуде смесью HF , HNO_3 и HClO_4 при 140°С в течение 1 ч.

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

К наиболее сложным, важным и распространенным объектам анализа относятся руды, горные породы, минералы, нерудные полезные ископаемые, в частности строительные материалы и соли. Результаты анализа минерального сырья в известной мере ориентируют поиск, оценку и освоение месторождений полезных ископаемых, разработку и использование технологии их добычи и переработки. Такие анализы необходимы прежде всего геологической службе и отраслям промышленности, потребляющим минеральное сырье, – черной и цветной металлургии, химической индустрии, промышленности строительных материалов.

Одной из основных проблем лабораторий, специализирующихся на ана-

лизе минерального сырья, является определение микроэлементов. Применительно к геологическим объектам микроэлементами обычно считают элементы, содержание которых не превышает 0,01%. Количественный микроэлементный анализ минерального сырья — сложная задача из-за разнообразия состава объектов, форм макро- и микроэлементов и вытекающей из этого потребности в разнообразных стандартных образцах.

В минеральном сырье соотношение суммы концентраций сопутствующих компонентов к концентрации определяемого микроэлемента может колебаться в диапазоне от 10^4 до 10^9 . С учетом этого обстоятельства, а также того, что распределение микроэлементов отличается неоднородностью, можно заключить, что методы концентрирования необходимы при анализе подобных объектов. Нельзя также сбрасывать со счета переход на добычу и переработку все более бедных руд. В целом практике нужны методы, обеспечивающие при условной навеске в 1 г определение микроэлементов в диапазоне от 10–100 мкг (для фтора) до 10^{-4} — 10^{-5} мкг (для золота, бериллия, висмута).

В анализе минерального сырья концентрирование микроэлементов применяется давно. В классическом руководстве по неорганическому анализу [107] можно найти сведения о концентрировании микроэлементов методами осаждения, испарения, электролитического выделения и экстракции. Появились новые обобщающие издания, в частности [108–113], в которых вместо классических химических методов анализа использованы инструментальные, а методы концентрирования стали выделять в отдельный раздел. Блюм и Золотов [114] обобщили опыт лабораторий геологической службы СССР, занимающихся определением малораспространенных элементов, и показали, что из методов концентрирования наибольшее распространение у нас получили экстракции, соосаждение, сорбция и отгонка микроэлементов.

При анализе минерального сырья основным приемом концентрирования является извлечение микроэлементов: матрица слишком сложна, чтобы добиться ее эффективного отделения. Правда, при разложении силикатных и карбонатных пород частичное отделение основных компонентов все же происходит: из них отгоняются диоксид углерода и тетрагалогенид кремния.

Примеры концентрирования микроэлементов при анализе карбонатных пород можно найти в работах [115, 116].

Определение в минеральном сырье благородных, редкоземельных и радиоактивных металлов невозможно без применения методов концентрирования.

Весьма важно концентрирование благородных металлов — золота, серебра и элементов платиновой группы. Существует метод, который используют исключительно для концентрирования этих металлов, — пробирная плавка. Большое распространение получили также экстракционные методы концентрирования. Примеры использования этих методов можно найти в главах 2 и 3 настоящей книги, в монографиях и обзорах [117–124]. Важность экстракционного концентрирования благородных и других металлов в анализе минерального сырья подтверждает табл. 4.2.

Для концентрирования благородных металлов сейчас применяют сорбционные методы [119, 121, 124, 136]. Высокой активностью обладают

Таблица 4.2

Методики анализа минерального сырья, основанные на экстракции микроэлементов

| Определяемые элементы | Объект анализа | Экстрагент | Водная фаза | Метод определения | Предел обнаружения | Литература |
|-----------------------|--|---|--|--------------------------------------|------------------------|------------|
| Ag | Известняк, гранит, диорит, пегматоидная порода, СТ-1 (трап), СГ-1 (альбитизированный гранит), СГД-1 (измененный габбро-диорит) | 0,05 М раствор дифенилтиомочевины в хлороформе | 0,5–3 М HCl | ААС (пламенная и электротермическая) | 0,1 мкг/мл или 0,5 нг | [125] |
| Hg | Альбитофрит | Астрафлосин ФФ, бензол | 1–2,5 М H ₂ SO ₄ | Фотометрия | $n \cdot 10^{-4} \%$ | [126] |
| Ir, Pd, Pt, Rh | Руды | Ди (2-этилгексил) дитиофосфорная кислота | 1–4 М HCl | АЭС | – | [127] |
| Ag, Au | Кварц, лимонит, разнообразные изверженные породы и тектониты | 0,1 М раствор ди- <i>n</i> -бутилсульфида в толуоле (для Au) и 0,05 М раствор N,N'-дифенилтиомочевины в хлороформе (Ag) | 1,0–1,5 М HCl | АЭС | Ag 0,01 г Au 0,05 г | [128] |
| Ir, Pd, Pt, Ru | Минералы, горные породы | N,N'-Гексаметилен-N'-фенилтиомочевина, хлороформ | 6 М HCl | ИМС | $1,6 \cdot 10^{-4} \%$ | [129] |

| | | | | | | |
|--|--|---|--------------------------------------|-------|---|-------|
| In | Руды, пириты, золы углей и речные осадки | Метилизобутилкетон | ~ 2 М NH ₄ J | ЭТААС | - | [130] |
| V | Хромовые руды | Раствор-N-фенилгидроксил-амина в толуоле | H ₂ SO ₄ + HCl | ПААС | - | [131] |
| Mo | Горные породы | 0,2%-ный раствор α-бензониноксима в хлороформе | - | ЭТААС | 0.1 г/г | [132] |
| Ag, As, Bi, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn | Геологические материалы | 10%-ный раствор Аликвата-336 в метилизобутилкетоне | 3,5-4.0 М HCl, содержащий ~6% KJ | ПААС | 0.1-5 мкг | [133] |
| Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru | Медно-никелевые сульфидные руды | Смесь 0,05 М ди (2-этилгексил) дитиофосфорной кислоты и 0,25 М л-октиланилина в толуоле | 2-3 М HCl | ЭТААС | 1,5 · 10 ⁻² - 1 · 10 ⁻⁴ г/г | [134] |
| Ce, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Tm, Yb | Силикатные горные породы | Смесь 0,5 М раствора теноилтрифторацетона и 0.1 М раствора 1,10-фенантролина | 0.02 М HCl | НАА | - | [135] |

многие комплексобразующие сорбенты, что обусловлено большой склонностью благородных металлов к комплексообразованию, причем избирательность сорбции увеличивается при концентрировании из сильнокислых растворов. Уникальными свойствами по отношению к благородным металлам, включая Ir, Rh и Ru обладает комплексобразующий сорбент с группами 3(5)-метилпиразола — ПВБ-МЦ, позволяющий проводить их групповое концентрирование в присутствии меди, никеля и других элементов [137]. Предложен комплексобразующий волоконистый сорбент ПОЛИОРГС Х1-Н [138], который обладает высокоразвитой поверхностью и хорошими кинетическими характеристиками. Из кислых растворов он извлекает Au(III), Pd(II), Pt(II) и Cr(VI), из нейтральных — Au(III), Ag, V(IV), Ni, Cu(II), Zn, Al, Co, Cd и Fe(III). Комплексобразующие сорбенты удобны для последующего анализа методами РФС и НАА, ибо полученный концентрат сразу пригоден для проведения анализа. Интересен прием непосредственного введения в ИСП водной суспензии сорбента Монивекс, содержащего сконцентрированные Au, Ir, Pd, Pt, Rh и Ru [139].

Применяются и методы соосаждения и реже осаждения благородных металлов. Как следует из обзора [136], сульфиды некоторых металлов (Bi, Cu, Hg и Sb) — наиболее распространенные коллекторы для концентрирования благородных металлов. В качестве реагента можно использовать тиоацетамид; в этом случае сульфиды платиновых металлов образуются быстро, при относительно низких температурах и в умеренно концентрированных по серной кислоте растворах [140, 141]. Хорошо зарекомендовали себя и такие неорганические коллекторы, как высокодисперсные осадки элементарных серы, селена, теллура, гидроксиды Al, Fe(III), Be, Mg, Mn(IV), La, Ti, Zr и др. Микрограммовые количества благородных металлов успешно выщеляют также органическими соосаждителями; среди них *l*-диметиламинобензилденроданин, дитизон, тиобензамид, α -бензилдиоксим, тионалид, 8-меркаптохинолин и др. Правда, такие органические коллекторы не всегда достаточно избирательны при высоких концентрациях благородных металлов.

В работе [142] металлы платиновой группы концентрировали по схеме пробирная плавка в сульфид никеля и далее избирательная сорбция благородных металлов комплексобразующим сорбентом ПВБ-МТ-20Т либо соосаждение тиомочевинной. Этот способ концентрирования в сочетании с кинетическим методом определения позволяет надежно анализировать горные породы с содержанием металлов платиновой группы 10^{-6} — $10^{-7}\%$.

Редкоземельные элементы присутствуют в различных породах — известняках, гранитах, сланцах, гранодиоритах и др. — в концентрациях 10^{-4} — 10^{-3} , иногда $10^{-2}\%$. Классическим методом выделения суммы редкоземельных элементов из силикатных пород является осаждение их в виде смешанных оксалатов [108]. После прокалывания до смешанных оксидов, проводят взвешивание. РЗЭ определяют фотометрическим методом, например, с арсенозо III [143]. Для выделения редкоземельных элементов из растворов, полученных после переработки геологических материалов [144], удобен катионит Дауэкс 50 X 8 и 0,8--6,0 М HCl в качестве элюентов.

В целом при анализе минерального сырья применяются разнообразные методы концентрирования, но предпочтение отдают экстракции, сорбционным методам и соосаждению.

**МЕТАЛЛЫ, СПЛАВЫ,
ДРУГИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ,
В ТОМ ЧИСЛЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

В этом разделе обсуждаются возможности методов концентрирования применительно к большой группе казалось бы разнородных объектов. Речь идет о веществах неорганической природы с относительно простым составом по матричным элементам; обычно это соединения одного, двух, трех элементов. Сюда входят материалы черной металлургии — стали, чугуны, огнеупорные материалы; цветной металлургии — более семидесяти металлов, сплавы и соединения металлов, полупроводниковые материалы; химической промышленности — кислоты и щелочи, сода, неорганические химические реактивы и т.д. Интерес к определению примесей в таких веществах и материалах все время растет. Это связано с созданием и развитием промышленности атомных материалов, которой необходимы чистые уран, торий, бериллий, графит, натрий, цирконий, ниобий и др. Еще более чистые вещества понадобились электротехнике и электронике: кремний, германий, сера, селен, галлий, индий, мышьяк, сурьма, кадмий в элементном виде и в виде соединений, в частности $A^{11}BV^{VI}$ и $A^{11}BV$, много вспомогательных материалов. Для изготовления лазеров нужны чистые соединения рубидия и редкоземельных элементов. Волоконной оптике требуются особо чистые стекла. Существенно возросли требования к чистоте химических реактивов, компонентов, используемых при производстве жаропрочных и химически стойких сталей и сплавов.

Хорошо известно, что микропримеси могут в значительной мере изменять свойства металлов, сплавов, неорганических материалов. Все знают, как влияет углерод на свойства железа, а высокочистое железо в отличие от технического не подвержено коррозии. Пластичность титана, циркония, вольфрама растет с повышением чистоты металлов. Бериллий, известный специалистам как особо хрупкий металл при обычных температурах, становится весьма пластичным материалом после его очистки зонной плавкой. Примеси изменяют электрические, магнитные, иные свойства многих металлов и их соединений.

Помимо микропримесей, аналитику приходится определять и легирующие микроэлементы, которые специально вводят в вещество для придания ему определенных свойств. Часто необходимо определить не только содержание микроэлемента в пробе, но и как он распределен по площади, глубине и объему. Постоянное появление новых сталей и сплавов, в том числе жаропрочных и тугоплавких, расширение ассортимента полупроводниковых веществ и материалов, неорганических реактивов и препаратов, усиление требований к их чистоте усложняют аналитический контроль микрокомпонентного состава.

При анализе металлов и сплавов, неорганических материалов, чистых веществ используют различные методы концентрирования и различные комбинации их с методами определения. В СССР наибольшее практическое значение имеют химико-атомно-эмиссионные методы, позволяющие проводить многоэлементный анализ с пределами обнаружения 10^{-5} — $10^{-8}\%$; широко применяются также экстракционно-фотометрические методы, инверсионная вольтамперометрия, химико-активационный метод, сочетание концентрирования с ААС.

В СССР первые итоги использования различных методов концентрирования в анализе чистых веществ были подведены в двух книгах [145, 146]. В них критически оценены возможности концентрирования вообще и отдельных его методов в частности. Многие из приведенных в этих книгах методик еще не устарели, небольшие модификации позволяют до сих пор использовать их. Прежде всего это относится к анализу кремния, германия, селена, серы, иода и химических реактивов.

При анализе чистых веществ резко возрастают требования к чистоте воздуха лабораторного помещения, реактивов, посуды, аппаратуры [9, 101, 117, 147–152]. Предпочтительны методы концентрирования, не требующие использования реагентов, например испарение, сублимация и управляемая кристаллизация. Но каждый метод концентрирования решает свои задачи, имеет ограниченную сферу применения, поэтому при анализе столь разнообразных объектов используют разные методы.

Аналитик обычно приступает к работе после изготовителя чистого вещества, который использует методы очистки, во многом совпадающие со способами концентрирования и разделения. Так, кристаллизационные методы эффективны для получения и очистки различных поли- и монокристаллов; сорбционные методы применяют при очистке галогенидов кремния, германия и титана, силанов, фосфора, мышьяка, воды и кислот; ректификационные — при получении летучих галогенидов металлов, органических растворителей, кислот, воды, металлов (кадмия, ртути и цинка). Следует еще раз подчеркнуть, что, как правило, *аналитический метод концентрирования должен отличаться от метода, применявшегося для получения или очистки данного вещества*. По этой причине аналитик вынужден порой обращаться к менее эффективным методам.

В каждом природном веществе или промышленном материале содержатся все элементы, но содержание их резко различается. Однако восемь элементов (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, O и Si), составляющих 98,6% массы земной коры, с наибольшей вероятностью присутствуют в объектах анализа. Очистить от них вещества и, что не менее важно, сохранить их в чистом виде — задача довольно сложная. Очень трудно снизить предел обнаружения этих элементов. Как справедливо отмечают Карпов и Алимарин [153], в настоящее время "разработан комплекс химических, физико-химических и главным образом физических методов анализа, характеризующихся пределами обнаружения на уровне 10^{-6} – 10^{-10} %. Причем элементы, относительно широко распространенные в природе, не удается определять при содержании ниже 10^{-6} – 10^{-7} %".

Еще несколько общих соображений. Чистые вещества дороги, ассортимент их велик, а производство по объему часто невелико, поэтому аналитик иногда вынужден оперировать с малыми количествами пробы, содержащей к тому же ничтожные количества примесей. При работе с концентрациями $n \cdot 10^{-7}$ % и ниже, а для широко распространенных элементов $n \cdot 10^{-5}$ % и ниже аналитик начинает более критически оценивать действия, связанные с подготовкой посуды, тары, с подбором основного и вспомогательного оборудования, реактивов и растворов, стандартных образцов, с обеспечением стерильных условий анализа.

Для теории и практики аналитической химии чистых веществ характерны постоянные усилия по снижению пределов обнаружения, исключе-

ние или контролируемый учет потерь в аналитическом цикле либо загрязнений, обусловленных взаимодействием образца с окружающей средой (микроклимат лабораторного помещения, реактивы, растворы, материал посуды, особенно экспериментатор), пристальное внимание к метрологии анализа. Особое значение всегда имеет борьба за снижение пределов обнаружения микроэлементов, борьба, в которой аналитик иногда приносит в жертву воспроизводимость определения.

Интересны соображения и опыт Тельга [101, 154—157] об устранении и снижении погрешностей, вызываемых концентрированием. Как и многие специалисты в области анализа веществ высокой чистоты (см. [117]), он называет важнейшие источники таких погрешностей: с одной стороны, примеси, вносимые с воздухом лабораторного помещения, реактивами, приборами, и, с другой стороны, потери из-за адсорбции на стенках посуды, улетучивания, недоизвлечения микрокомпонентов. Для достижения низких пределов обнаружения широко распространенных элементов, а также менее распространенных, но часто присутствующих в лаборатории, например Cu, Hg, Pb и Zn, необходимы помещения с обеспыленным воздухом, очищенные реактивы, приборы, не выделяющие в атмосферу примесей, посуда из индифферентных материалов, в частности из синтетического кварца и фторопласта. Как отмечает Тельг, глубокое обеспыливание воздуха лабораторных помещений позволяет по крайней мере на два порядка снизить пределы обнаружения алюминия, железа, кремния и других распространенных элементов.

Оптимальным вариантом устранения систематических погрешностей является, по мнению Тельга, проведение разложения пробы, концентрирования, а еще лучше и определения в одной замкнутой системе, совмещение этих операций во времени и пространстве. В качестве одного из примеров приводится определение нанограммовых количеств углерода и серы в особо чистых железе и меди, благородных и тугоплавких металлах путем плавления пробы в токе высокой частоты, созданном в атмосфере чистого кислорода; выделившиеся CO_2 и SO_2 определяют кондуктометрическим методом. Совмещение разложения, отделения и определения приносит большую пользу при разделении макро- и микроэлементов с различной летучестью, например отделение от тяжелых металлов кремния в виде SiF_4 , мышьяка в форме As_2O_3 , осмия в виде OsO_4 , бора как BF_3 , олова в форме SnBr_4 .

Еще один путь устранения источников систематических погрешностей Тельг видит в использовании методов и приемов ультрамикрoанализа, который позволяет оперировать с весьма малыми навесками образца в стерильном вакуированном объеме с минимальной площадью поверхности из инертного материала, контактируемой с пробой. В его лаборатории опробованы в микроварианте различные методы концентрирования микроэлементов, в том числе легколетучих: соосаждение, электролитическое выделение, испарение, сублимация, экстракция, адсорбция в тонких слоях галогенидов серебра, ионный обмен и зонная плавка.

Пределы обнаружения распространенных элементов определяются результатом контрольного опыта и его флуктуациями, которые постоянно изменяются даже в пределах одной лаборатории. Поэтому контрольный опыт — обязательная часть анализа; периодичность проведения так-

го опыта диктуется конкретными условиями. Корректная постановка контрольного опыта имеет довольно часто решающее значение для получения правильных результатов. Этот опыт должен моделировать ход анализа испытуемой пробы по всем параметрам (время, температура, приборы, реактивы и растворы, посуда и т.п.), тем самым учитывать возможные загрязнения. Правильно проведенный контрольный опыт позволяет исключить систематическую погрешность, связанную с загрязнениями извне.

Часто контрольный опыт осуществляют без анализируемого образца, проводя через стадии анализа (иногда не через все) используемые реактивы. Полученные результаты не всегда корректны, ибо они не учитывают источники возможных загрязнений постадийно. Кроме того, остатки матрицы в реальном концентрате могут влиять на условия определения, в то время как в концентрате контрольного опыта, проведенного в отсутствие испытуемой пробы, подобных влияний нет.

Оригинальную методику проведения контрольного опыта при определении микроэлементов предложил Бланк [158]: единичный результат анализа вычисляют из результатов двух определений с использованием двух разных навесок пробы. Такой же прием использован в работе [159]. Бланк обсуждает эту методику на примере экстракционно-фотометрического определения. Эта же методика может быть использована и в других методах анализа.

Нами [160] предложена методика химико-атомно-эмиссионного определения ряда микропримесей в фосфорном ангидриде, основанная на их экстракции в виде 8-оксихинолиноват смеси изоамилового спирта и четыреххлористого углерода из раствора, полученного после гидролиза пробы и нейтрализации гидроксидом аммония до pH 8. Экстракт промывают, выпаривают на графитовый коллектор, минерализуют HNO_3 и анализируют. Контрольный опыт осуществляют двумя способами. По первому, общепринятому, способу выпаривают на графитовый коллектор соответствующие объемы всех используемых реактивов и растворов, воды, гидроксида аммония, экстрагента, азотной кислоты. По второму способу через все стадии анализа проводят 0,1 часть анализируемой пробы. Отличие от анализа искомого образца заключается лишь в том, что на концентрат, полученный после выпаривания экстракта, выпаривают 0,9 количества гидроксида аммония, израсходованного на нейтрализацию испытуемой пробы, а затем азотную кислоту и т.д. После атомно-эмиссионного анализа концентратов пробы и контрольного опыта решают систему простых уравнений:

$$c + x = a,$$

$$0,1c + x = b,$$

где c — истинное содержание элемента-примеси в анализируемой пробе, мкг; x — истинное содержание элемента-примеси в контрольной пробе, мкг; a и b — регистрируемые содержания элемента-примеси в анализируемой и контрольной пробах, мкг.

Отсюда

$$c = 1,1(a - b).$$

В концентрате контрольного опыта по первому варианту найдено 0,03 мкг меди, по второму — 0,2. Содержания алюминия и железа удовлет-

ворительно совпадают. С учетом величины навески и флуктуации контрольного опыта оценен предел обнаружения меди, который составляет в первом случае $1,5 \cdot 10^{-6}$, втором — $9 \cdot 10^{-6}\%$. Естественно, что контрольный опыт, проведенный с 0,1 частью анализируемой пробы, более строго учитывает вносимые извне загрязнения (из материала посуды и воздуха лаборатории). Без такого опыта можно было бы, во-первых, совершенно неоправданно снизить предел обнаружения меди в 6 раз и, во-вторых, систематически завышать результаты определения меди в абсолютных единицах примерно на 0,2 мкг.

Теперь об использовании отдельных методов концентрирования в анализе металлов, сплавов, других неорганических веществ и материалов, в том числе высокой чистоты. На эту тему много литературы [9, 100, 104, 109, 117–120, 123, 124, 136, 145, 146, 151–153, 161–166]. В данном случае для концентрирования применяют главным образом испарение и родственные ему методы, экстракцию, электролитическое выделение и сорбционные методы. Многочисленные примеры, характеризующие возможности различных методов концентрирования в этой области, можно найти и в настоящей книге (гл. 2 и 3). Поэтому здесь мы ограничимся упоминанием лишь небольшого числа работ, которые характеризуют возможности концентрирования.

МЕТОДЫ ИСПАРЕНИЯ

Эти методы незаменимы при анализе разнообразных объектов рассматриваемой группы, в том числе кислот, летучих галогенидов, веществ, которые просто могут быть переведены в легколетучее состояние.

Простейшим методом концентрирования при анализе минеральных кислот является **испарение матрицы**. Этот метод широко используют при анализе HCl, HF, HBr, HI, HNO₃. Использование этого приема при анализе H₃PO₄, HClO₄, H₂SO₄ приводит к меньшим успехам из-за высоких температур кипения и возможного разложения основы [167]. При испарении матрицы возможны потери As, B, Cr, Ge, Hg, Re, Ru, Sb(III) и Se, особенно если проводят полное выпаривание. Метод удобен при определении Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Na, а также редкоземельных элементов, причем если определение осуществляют методом АЭС, выпаривание последних капель образца — собственно концентрата микропримесей — можно производить непосредственно на торец графитового электрода.

Для этой же цели используют и другие методы концентрирования — осаждение и соосаждение микропримесей в виде хелатов и экстракцию, но эти методы менее эффективны при определении широко распространенных элементов из-за появления поправки контрольного опыта, а также из-за концентрирования меньшего числа элементов-примесей.

Отгонка матричных элементов в результате химических превращений используется при анализе весьма разнообразных, но простых по макроэлементному составу объектов (табл. 4.3). Табл. 4.4 [168] иллюстрирует возможности отгонки матриц в потоке газа-реагента при анализе различных металлов, неорганических материалов и веществ высокой чистоты. Конечно, это не универсальный метод, особенно если идет речь об определе-

Таблица 4.3

Методики химико-атомно-эмиссионного анализа вещества высокой чистоты, основанные на отгонке основы из растворов после химических превращений [164]

| Определяемые элементы | Объект анализа | Отгоняемое соединение | Реагент | Предел обнаружения, % |
|---|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Al, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Si | As, As ₂ O ₃ | AsF ₃ | HCl, Br ₂ | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ |
| Mn, Mo, Ta, W | B | BF ₃ | HF | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ |
| Al, As, Cu, Fe, Mg, Mo, Na, P, Pb, Si | B | B(OCH ₃) ₃ | CH ₃ OH | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁵ |
| Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V | Cr | CrO ₂ Cl ₂ | HCl, HClO ₄ | n · 10 ⁻⁶ |
| Ag, Al, Bi, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb | GaAs | AsI ₃ | HCl, Br ₂ | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ |
| Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Pb, Sb, Sn, Ti, Tl, V | Ge | GeCl ₄ | HCl, HNO ₃ | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ |
| Ag, Al, Be, Bi, Cd, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb | GeO ₂ | GeCl ₄ | HCl | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ |
| Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn | InAs | AsBr ₃ , InBr ₃ | HBr, Br ₂ | n · 10 ⁻⁷ |
| Cd, Cu, Fe, Pb, Te, Tl | Se | SeBr ₄ | HBr | 10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁹ |
| Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V | Si | SiF ₄ | HF, HNO ₃ | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁵ |

нии летучих элементов. Однако методик на такой основе разработано много, и они удовлетворяют потребностям практики. Они очень важны для аналитического контроля при получении соединений As, Bi, Ni, S, Sb, Se, Si и Sn. В целях улучшения метрологических характеристик отгонку матрицы следует проводить в жидко- и газофазных автоклавах.

Для устранения систематических погрешностей при разложении образца Тёльг предложил руководствоваться следующими требованиями [154–157]:

все вещества, в том числе и трудноразалагаемые, необходимо разлагать полностью;

подлежащие определению микроэлементы, в том числе летучие (As, Hg, Se и др.), следует оставлять в приборе для химического разложения;

остатки после разложения должны полностью растворяться именно в сосуде для разложения минимальными количествами легкоочищенных реагентов;

количество загрязняющих веществ, попадающих в пробу в процессе разложения, должно быть минимальным;

Таблица 4.4

Условия отгонки некоторых матриц после химического превращения

| Определяемый элемент, соединение | Отгоняемое соединение | Газ-реагент | Температура отгонки, °С |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------|
| As | As ₂ O ₃ | Воздух (26,7 кПа) | 224 |
| S | SO ₂ | Воздух или кислород | 250–270 |
| Se | SeO ₂ | Оксиды азота | 315 |
| Os | OsO ₄ | Воздух | 700–800 |
| As, Sb | Хлориды | Хлор | Без нагревания |
| Sn | SnCl ₄ | То же | 60–70 |
| Ti | TiCl ₄ | Хлор, разбавленный диоксидом углерода | 110–120 |
| Al | AlCl ₃ | Хлористый водород | 200 |
| Ga | GaCl ₃ | Хлор | >200 |
| V ₂ O ₅ | VOCl ₃ , VCl ₄ | Хлористый водород | 300 |
| Zr | ZrCl ₄ | Хлор | 350–370 |
| MoO ₃ , WO ₃ | Хлориды и оксихлориды | Хлористый водород | 600 |
| TiO ₂ | TiCl ₄ | Пары CCl ₄ , разбавленные диоксидом углерода | 550–650 |
| SiO ₂ | SiF ₄ | Пары HF | 160 |
| Si | SiF ₄ | Пары HF и HNO ₃ | 160–220 |
| TiO ₂ | TiF ₄ , TiOF ₂ | Фтористый водород | 350 |
| Ni | Ni(CO) ₄ | Оксид углерода (14,4 МПа) | 200 |

взаимодействие разложенного материала со стенками сосуда должно быть сведено до минимума, а температуру разложения следует поддерживать на минимально возможном уровне;

сосуд для разложения следует по возможности использовать для проведения и других операций в ходе анализа.

Этим требованиям отвечает прибор для разложения, приведенный на рис. 4.1 [156]. Он состоит из фторопластового сосуда с крышкой (емкость 10 мл, высота 80, диаметр 24, толщина стенок 6 мм), который вставляется в цилиндр из высококачественной стали (толщина стенки 8 мм). Пружина плотно прижимает крышку к сосуду. В результате образуется предохранительный клапан, через который при очень высоком давлении стравливается газ, выходящий наружу по канавкам в стальном цилиндре. Реакционный сосуд, вставленный в алюминиевый или латунный блок, нагревается электрическим током. Температура разложения не должна превышать 170 °С, так как иначе сосуд начинает деформироваться. Температура и время разложения задаются в зависимости от природы матрицы.

После разложения пробы сосуд быстро охлаждают водой. В этих условиях 1 г кварца разлагается за 2,5 ч 4 мл 40%-ного раствора HF или 0,5 мл 70%-ного раствора HClO₄. Сосуд для разложения пробы сконструирован таким образом, чтобы по окончании разложения избыточную кислоту

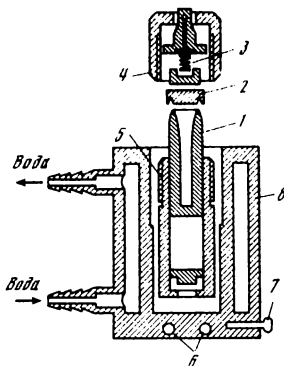


Рис. 4.1 Устройство для разложения неорганической и органической матриц с помощью азотной и фтористоводородной кислот

1 — фторопластовый сосуд; 2 — фторопластовая крышка; 3 — пружина; 4 — крышка с резьбой; 5 — цилиндр из высококачественной стали; 6 — фторопластовые патрубки для водного охлаждения; 7 — нагревательные патроны мощностью по 200 Вт; 8 — термометчик

можно было бы выпарить в нагревательном блоке при использовании транспортирующего потока газа. После установления определенной кислотности добавляют органический реагент и растворитель и проводят экстракцию микропримесей в этом же сосуде. При определении крайне низких содержаний железа цилиндр из высококачественной стали должен быть позолочен. Тельг отмечает, что даже нанограммовые количества легколетучих элементов, например As, Hg и Se, количественно остаются в системе разложения.

Совмещение разложения пробы и отгонки в единой замкнутой системе матричных элементов — прием, применявшийся и ранее (см., например [169]). Так, разработан [170] химико-атомно-эмиссионный метод анализа сурьмы особой чистоты на содержание Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn с пределом обнаружения 10^{-5} — 10^{-6} %, для чего пробу предварительно переводят в летучий трихлорид путем ее взаимодействия с газообразным хлористым водородом при 300°C и затем отгоняют основу. Навеску (1 г) порошкообразной металлической сурьмы помещают в кварцевую лодочку длиной 70 и шириной 10 мм, на дно которой насыпают 50 мг спектрально-чистого графитового коллектора. Лодочку с пробой помещают в кварцевую печь, после чего пропускают сухой хлористый водород. Примеси адсорбируют графитовым порошком, полученный концентрат анализируют методом АЭС.

ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция — весьма распространенный метод концентрирования микропримесей при анализе рассматриваемых объектов. Остановимся на использовании этого метода в анализе редких и рассеянных элементов. Сложной проблемой является анализ редкоземельных элементов и их соединений, требования к чистоте которых довольно специфичны; помимо обычных элементов, приходится определять микроколичества примесных редкоземельных элементов. Обычно в число лимитируемых примесей вхо-

дят все РЗЭ и 10–15 редкоземельных элементов. Химико-атомно-эмиссионный метод обеспечивает решение этой проблемы и позволяет определять микропримеси с пределом обнаружения 10^{-5} – $10^{-6}\%$, а химико-активационный анализ на уровне 10^{-5} – $10^{-7}\%$.

Разработан [171] экспрессный химико-атомно-эмиссионный метод анализа соединений Er, Lu, Tm, Y и Yb повышенной чистоты на содержание Ce, La, Nd и Pr после экстракционного отделения большей части матричного элемента из хлоридных растворов (0,5 М по HCl) 1 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в четыреххлористом углероде. Микропримеси легких редкоземельных элементов выделяют из водной фазы соосаждением в виде оксалатов, используя в качестве коллектора часть оставшегося в растворе матричного элемента. Осадок после отфильтровывания и прокаливания при 900 °С анализируют атомно-эмиссионным методом. Предел обнаружения 10^{-4} – $10^{-3}\%$. Предложен метод концентрирования Al, Bi, Co, Cu, Fe, Mn и других элементов из растворов, полученных после разложения высокочистых оксидов РЗЭ [172]. Микропримеси экстрагируют в виде 8-оксихинолинов и 8-меркаптохинолинов хлороформом, экстракт после выпаривания на графитовый коллектор анализируют методом АЭС. В работе [173] при анализе таких же объектов кобальт и кадмий экстрагировали в виде пирролидиндитиокарбаминатов метилизобутилкетонем, экстракт анализировали методом ЭТААС [173].

Для определения микропримесей на уровне 10^{-5} – $10^{-6}\%$ в чистых тугоплавких металлах – Nb, Ta, Ti и V – применяют экстракцию примесей в виде диэтилдитиокарбаминатов хлороформом или четыреххлористым углеродом [174]. Ниобий, тантал и титан растворяют в смеси HNO_3 и HF, упариванием удаляют избыток кислот, добавляют раствор тартрата аммония и гидроксидом аммония устанавливают pH 6–6,5. В этих условиях достигается количественное извлечение Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Se, Tl и Zn. При анализе ванадия образец растворяют в HNO_3 , раствор упаривают и остаток прокаливают при 400 °С; полученный пентоксид ванадия растворяют в аммиаке, устанавливают pH 8 и экстрагируют Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Tl и Zn. Экстракты выпаривают на графитовый коллектор и заканчивают анализ методом АЭС.

В работе [175] осуществлен химико-атомно-эмиссионный анализ рения особой чистоты на содержание Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Te, Tl и Zn с пределом обнаружения 10^{-4} – $10^{-7}\%$. Пробу растворяют в перексиде водорода, разбавляют водой и экстрагируют матричный элемент раствором оксида три-*n*-октиламина в толуоле. Водную фазу после выпаривания на графитовый коллектор подвергают атомно-эмиссионному анализу. Юделевичем с сотр. [164] предложен ряд методик анализа металлов и веществ высокой чистоты, основанных на экстракции матричных элементов с последующим определением микропримесей в водной фазе методом АЭС. Так, 2,2'-дихлордиэтиловый эфир использован для экстракции основы при анализе Au, Fe, Ga, In, Sb, Tl, GaSb, InSb и InAs, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – In и InSb, соли четвертичных аммониевых оснований, органические сульфиды – Ag, Au и Pd.

Экстракционное концентрирование широко применяют при анализе актиноидов и их соединений на содержание разнообразных примесей (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Методики экстракционно-атомно-эмиссионного определения урана, тория, плутония и их соединений (источник возбуждения – ИСП)

| Определяемые элементы | Объект анализа | Экстрагент | Водная фаза | Предел обнаружения, мкг/мл | Литература |
|--|-----------------------------------|--|---|----------------------------|------------|
| B, Cd | U и U ₃ O ₈ | 0,2 М раствор триоктилфосфин-оксида в гексане | HNO ₃ | 0,02–0,05 | [176] |
| Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Gd, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Ru, Sb, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, W, Zn, Zr | U, UF ₆ и др. | Смесь (3:1) ди(2-этилгексил)-фосфата и гексана | 10%-ный раствор HNO ₃ в присутствии 100 мкг F ⁻ /мл | – | [177] |
| Dy, Eu, Gd, Sm, Th | U | 20%-ный раствор три-н-октил-амина в ксилоле | 1 М HCl | 0,007–0,07 | [178] |
| 13 редкоземельных элементов | ThO ₂ | Смесь ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты и трибутилфосфата в органическом растворителе | – | – | [179] |
| Al, B, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti | Pu и его оксиды | Раствор N,N-диэтилкарбамоил-метилфосфоната в ксилоле | HCl + HNO ₃ | – | [180] |
| Al, Fe, Li, Na, Ni, P, Pb, Ta, Ti, Zr | Нитрат плутония | 20%-ный раствор три-н-октил-аммония в ксилоле | 4 М HNO ₃ | – | [181] |

Под руководством авторов этой монографии разработан ряд методик анализа чистых веществ, основанных на сочетании экстракции макро- и микроэлементов с различными методами определения (табл. 4.6). Прокомментируем эту таблицу.

Необходимость концентрирования примесей при анализе соединений щелочных и щелочноземельных металлов вызывается несколькими причинами. Во-первых, широко распространенные аналитические методы — спектрофотометрия, вольтамперометрия, АЭС, а тем более гравиметрия и титриметрия — не позволяют определять малые абсолютные количества примесей при ограниченной величине навески. Во-вторых, даже при низком пределе обнаружения метода матричный элемент часто мешает определению. Поскольку матричные металлы в этом случае экстрагируются хуже большинства элементов-примесей, наиболее эффективным способом является экстракция определяемых микрокомпонентов, тогда как макрокомпоненты остаются в водной фазе. Наиболее часто для этой цели используют экстракцию хелатов. Из хелатообразующих реагентов выбраны диэтилдитиокарбаминат натрия, 8-оксихинолин, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 и их смеси. Это обеспечивает одновременное извлечение большей группы элементов-примесей.

На основе представлений о координационно насыщенных и ненасыщенных (по отношению к центральному атому) хелатах и о влиянии природы растворителя на их экстракцию [221–223] нами использована смесь органических растворителей (полярных кислородсодержащих и неполярных бескислородных). Это увеличивает количество определяемых элементов-примесей, извлекаемых за один цикл. Кроме того, использование тяжелого органического растворителя — хлороформа или четыреххлористого углерода — позволяет перевести экстракт в нижнюю часть делительной воронки и легко отделить его. Таким способом обеспечивается возможность одновременного определения до 13–15 микропримесей [186–189]. Еще больший успех достигнут при использовании (для анализа галогенидов щелочных металлов) экстракционной системы, включающей диэтилдитиокарбаминат натрия, купферон, триоктилфосфиноксид, хлороформ: за один прием определяют 20 элементов [190].

Как показано в работах [206, 224, 225], динитраты динонил- и диоктилолова — высокоселективные экстрагенты для многозарядных анионов: AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и SO_4^{2-} . С использованием динитрата динонилолова разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения мышьяка и фосфора в металлическом ванадии. Высокоизбирательным экстрагентом по отношению к серебру является О-изопропил-N-этилтиокарбаминат и особенно его аналог с метильной группой. Их применяют для экстракции макроэлемента при анализе металлического серебра на содержание большей группы элементов-примесей [193, 194].

Весьма удачно сочетание экстракционной хроматографии с методами АЭС (источник возбуждения полярный катод) и ААС, а также флуориметрией при анализе эпитаксиальных структур арсенида галлия [214–216]. Помимо того, что удалось разделить (и сконцентрировать) микро- и макроэлементы с весьма близкими свойствами, при миллиграммовых навесках образцов достигнуты пределы обнаружения 10^{-4} – $10^{-6}\%$.

Таблица 4.6

Методики анализа металлов и веществ высокой чистоты, основанные на экстракционном концентрировании

| Определяемые элементы | Объект анализа | Экстрагент | Водная фаза | Метод определения | Предел обнаружения, % | Литература |
|--|--|---|-----------------------|-------------------|-----------------------|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Zn | Вода | Хлороформ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин + ДДТК | pH 5,5–6,0 | АЭС | $10^{-7} - 10^{-9}$ | [182, 183] |
| Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb | HJ | Хлороформ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин | То же | То же | $10^{-7} - 10^{-8}$ | [184] |
| Al, Be, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn | Na металлический | Четыреххлористый углерод + этанол; 8-оксихинолин + ФМБП | pH 7,5–8,0 | | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [185] |
| Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V | NaOH | Хлороформ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин + ФМБП | pH 8,0 и 2,5 | | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [186] |
| Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Zn | KCl, NaCl, KBr, NaBr, NaJ, KJ, CaCl ₂ | Хлороформ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин + ДДКТ | pH 5,5–6,0 | | $10^{-7} - 10^{-9}$ | [187, 188] |
| Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Ti, Tl, Zn | KOH, NaOH, KNO ₃ , NaNO ₃ | То же | pH 5,5–6,0 | | $10^{-6} - 10^{-8}$ | [189] |
| Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn | Галогениды щелочных металлов | Хлороформ, триоктилфосфиноксид, ДДКТ, купферон | pH 8–9 | | $10^{-6} - 10^{-7}$ | [190] |
| Ag, Cu, Tl | Галогениды Ba, Cd, Co, Cs, K, Li, Ni, Rb, Sr | Хлороформный раствор дифенилтиомочевины | Растворы HCl, HBr, HJ | ААС | $10^{-5} - 10^{-7}$ | [191] |

| | | | | | | |
|---|---|--|--|-------------------|-------------------------------------|------------|
| Ir, Pt, Rh | Co, Cu, Fe, Ni | Раствор ди(2-этилгексил) дитиофосфорной кислоты в ацетоне | 1–4 М HCl | АЭС | – | [192] |
| Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Te, Tl, V, Zn, Zr | Ag | Раствор О-изопропил-N-этилтиокарбамината в хлороформе | ~1 М HNO ₃ | | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁸ | [193] |
| Ag, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, V, Zn | Ag | Раствор О-изопропил-N-метилтиокарбамината в хлороформе | 0,9 М HNO ₃ | | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁸ | [194] |
| Al, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Zn | CaO | Хлороформ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин | pH 5,5–6,0 | | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁸ | [195] |
| Cd | Zn, ZnO и ZnSO ₄ | Иодид-ионы, 1,4-диметил-1,2,4-триазолиний-(3-азо-4)диметиланилин; бензол + циклогексан | pH 7 | Спектрофотометрия | – | [196] |
| Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, Zn | CdS | Диэтиловый эфир | 2,8–3,0 М HJ в присутствии HCl | АЭС | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [197] |
| Al, Ca, Co, Cr, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, Zn | CdCl ₂ , Cd металлический | То же | 3,3 М HJ в присутствии HCl | То же | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷ | [198, 199] |
| Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, Ni | Стекло В ₂ O ₃ · CaO | CCl ₄ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин | pH 4,5–5,0 | | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ | [200] |
| Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn | GaCl ₃ | Бутилацетат | 9 М HCl | | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷ | [201] |
| Al, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn | Эфират триметилгаллия | То же | То же | | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ | [202] |
| As | In, NiCl ₂ и Al(NO ₃) ₃ | Хлороформ, 8-меркаптохинолилат цинка | 3 М по H ₂ SO ₄ и 1 М по CCl ₃ COOH | Спектрофотометрия | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ | [203] |

Таблица 4.6 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|-----------------------------------|---|--|-------------------|-------------------------------------|-------|
| Cu, Fe, Mo, V, Zn | TiCl ₄ | Раствор триоктил-амин в толуоле | Растворы HCl, HCl + NH ₄ J | AAC | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ | [204] |
| Ag, Al, Bi, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn | Толуол, м-ксилол | Толуол или м-ксилол, 8-оксихинолин | 6 М HCl | AЭС | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁹ | [205] |
| P(V) | V | Раствор динитрата динонилолова в смеси хлороформа, н-бутанола и этилацетата | 0,6–0,8 М по HCl и 0,1–0,3 М по Na ₂ MoO ₄ | Спектрофотометрия | 5 · 10 ⁻⁶ | [206] |
| As(V) | V | То же | 1–1,2 М HCl | То же | 1 · 10 ⁻⁶ | [206] |
| Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn | P ₂ O ₅ | CCl ₄ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин + ФМБП | pH 8 | AЭС | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [166] |
| Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Zn | PCl ₃ | CCl ₄ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин + ДДКТ | pH 4 | То же | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [207] |
| Se | Газовая смесь фосфина с водородом | Толуол, 3,3'-диаминобензидин | pH 2–3 и 7–8 | Флуориметрия | 5 · 10 ⁻⁵ | [208] |
| Te | То же | Бензол, бутилродамин С | 5,5 М H ₂ SO ₄ + KBr | Спектрофотометрия | 8 · 10 ⁻⁶ | [208] |
| Al, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti | As металлический | CCl ₄ + изоамиловый спирт; 8-оксихинолин + ДДКТ | pH 5,5–6,0 | AЭС | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [209] |
| Au, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Zn | То же | Бензол | 12,5 М H ₂ SO ₄ | НАА | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷ | [210] |

| | | | | | | |
|--|---|---|---|--------------|--------------------------------------|-------|
| Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn | Газовая смесь арсина с водородом | CCl ₄ + изоамиловый спирт; 8-окси-хинолин | pH 5,5–6,0 | АЭС | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [211] |
| Ag, Al, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Ti, Tl, Zn | Стекло As ₂ O ₃ · CaO | CCl ₄ + изоамиловый спирт; 8-окси-хинолин + ДДКТ | pH | АЭС | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ | [212] |
| Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Te, Zn | AsCl ₃ | м-Ксилол | HCl (конц.) | АЭС | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹⁰ | [213] |
| Ni | Эпитаксиальные структуры арсенида галлия | n-Дециловый спирт | GaBr ₃ + 10 М HCl | ААС | 5 · 10 ⁻⁷ | [214] |
| Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn | То же | То же | GaBr ₃ + 10 М и 5 М HCl | АЭС | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶ | [215] |
| Te | " | " | GaBr ₃ + 6 М HCl | Флуориметрия | 5 · 10 ⁻⁴ | [216] |
| Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn | SbCl ₃ | Диэтиловый эфир (Fe) и бутилацетат | 9 М HCl | АЭС | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷ | [217] |
| Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn | Легированные стали | Метилизобутилкетон | 1 М по NH ₄ J и 2,3 М по H ₂ SO ₄ | То же | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [218] |
| Bi, Cd, Cu, Sb, Zn | Стали | Раствор сульфата триоктиламмония в o-ксилоле или метил-изобутилкетоне | 1 М по KJ (NH ₄ J) и 2,3 М по H ₂ SO ₄ | ААС | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵ | [219] |
| As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sr, Zn | Нержавящая сталь, серная кислота | Метилизобутилкетон | 1 М по NH ₄ J и 2,3 М по H ₂ SO ₄ | ИМС | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷ | [220] |

Для анализа арсина химико-атомно-эмиссионным методом на содержание Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti и Zn [211] его пропускали через конц. азотную кислоту в кварцевых дрексельных склянках. При этом арсин окислялся до мышьяковой кислоты. Затем раствор упаривали досуха, сухой остаток растворяли в деионированной воде, нейтрализовали аммиаком до pH 5,5–6,0 и экстрагировали микропримеси 0,1 М раствором 8-оксхинолина в смеси четыреххлористого углерода и изоамилового спирта (2:1). Экстракт после выпаривания на графитовый коллектор анализировали методом АЭС. В растворе после поглощения арсина определяли флуориметрическим методом селен и теллур. Примерно так же определяли селен и теллур в газовой смеси фосфина с водородом [208].

ДРУГИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Из других методов концентрирования следует назвать сорбционные и соосадительные.

Предложены [226] атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный методы определения следовых количеств Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl и Zn в порошкообразном вольфраме. Навеску 5 г растворяют в 30%-ном растворе H_2O_2 , добавляют в полученный раствор ДЖКТ и адсорбируют образующиеся хелаты в статических условиях активным углем. После этого микропримеси определяемых металлов десорбируют азотной кислотой и полученный раствор анализируют. Пределы обнаружения составляют 10^{-4} – 10^{-6} %. Такой же прием использован при анализе солей щелочных и щелочноземельных элементов [227], серебра и нитрата таллия [228], металлического цинка и его нитрата [229], марганца [230].

При анализе объектов рассматриваемой группы также применяют сорбционное концентрирование микропримесей. В работе [231] для определения Ce, La, Pr в углеродистой стали пробу растворяли в азотной кислоте и после установления нужного pH пропускали через колонку, заполненную анионитом Био-Рэд 1×10 в хлоридной форме. Сорбент извлекали, сушили, смешивали с целлюлозой, прессовали и полученную таблетку анализировали методом РФС, который обеспечивает определение 10^{-2} – 10^{-3} %. В работе [232] изучали в динамических условиях ионообменное поведение иттрия, содержащего микропримеси Ce, La, Nd, и Pr. На колонке, заполненной катионитом КУ-2-8, при использовании 0,25 М лимонной кислоты в качестве элюента достигнуто концентрирование микроэлементов на 1,5–2,0 порядка. Рекомендуется заканчивать определение атомно-эмиссионным методом.

Применяют соосаждение микропримесей с частично осаждаемым основным элементом [233]. Из хлоридного раствора, полученного после разложения пробы лантана (pH 6–6,5), осаждают 1,5–2% лантана в виде гидроксида. Для более полного соосаждения примесей Al, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W и Zr добавляют растворы таннина и хинина. Осадок гидроксида отфильтровывают, прокаливают и анализируют атомно-эмиссионным методом. Коэффициент концентрирования при навеске 5 г составляет 50–70, предел обнаружения 10^{-4} – 10^{-6} %. При определении Bi, Fe, Pb, Sb, Se, Sn, Te и As [234] в чистой анодной меди и других медьсодержащих объектах микропримеси соосаждают в аммиачном растворе при pH 9–10 также

Таблица 4.7

Методики анализа металлов, сплавов, неорганических материалов и веществ высокой чистоты

| Определяемые элементы | Объект анализа | Метод концентрирования | Метод определения | Предел обнаружения | Литература |
|---|--|---|----------------------|--------------------------------------|------------|
| Ag, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Pb, Zn | Mg и Mg(NO ₃) ₂ | Сорбция на активном угле | ААС | 0,014–13 нг/г | [235] |
| Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn | W | Сорбция на комплексообразующем сорбенте Вофатит МС-50 | ААС | – | [236] |
| Ca, Dy, Eu, Fe, Pb | H ₃ PO ₄ | Сорбция на ионообменнике (основа – полиакриламид) и гидратированном оксиде циркония | ААС | – | [237] |
| Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn | NH ₄ F, HF | Соосаждение с фторидом кальция | ААС | – | [238] |
| Bi, Sb, Sn | Pb | Соосаждение с гидроксидом железа (III) | ААС | 0,5–5 мкг/г | [239] |
| V | Сталь | Соосаждение с 1-фенил-3-метил-4-каприноилпиразолоном-5 | РФС | 2 мкг | [240] |
| Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, V | Pt высокой чистоты | Электролитическое отделение матрицы | АЭС | 10 ⁻⁴ –10 ⁻³ % | [241] |
| Se | Никелевые сплавы | Электролитическое выделение микроэлемента | ААС | – | [242] |
| Al, B, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn | PH ₃ , AsH ₃ и SiH ₄ особой чистоты | Вымывание взвешенных частиц водой | Фотометрия (В) и АЭС | 1 нг/мл – | [243] |

с гидроксидом лантана; концентрат после растворения анализируют атомно-абсорбционным методом.

В табл. 4.7 даны примеры использования разнообразных методов концентрирования в анализе металлов, сплавов, неорганических материалах и веществах высокой чистоты.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Определение микроэлементного состава органических объектов (природных и промышленных) — довольно распространенная задача. Такие определения нужны различным отраслям народного хозяйства. Все большее внимание привлекают необходимые для жизни растений и животных микроэлементы — Co, Cu, Mn, Mo, Zn и др. Физиологически активными являются также многие редкие и рассеянные элементы, низкое содержание которых в растениях может служить причиной минеральной неполноценности кормов и продуктов питания. Высокие содержания молибдена в кормах и продуктах питания вызывают заболевания у животных и человека эндемической подагрой. Сведения о содержании цветных металлов в растениях являются биогеохимическим индикатором при поиске рудных месторождений. Не менее важно знать содержание элементов, соединения которых обладают токсичными свойствами, в частности As, Be, Bi, Hg, Pb, Sb, Se, Sn и Te.

Развитие промышленности органического синтеза, особенно на базе нефти, природного газа и угля, рост производства полимеров и материалов на их основе, элементорганических соединений, биологически активных и фармацевтических препаратов, запросы синтетической органической химии, нефтеперерабатывающей промышленности резко расширили ассортимент органических веществ, во многих из которых также необходимо контролировать содержание микроэлементов или строго регламентируемых примесей.

При анализе органических веществ и биологических объектов используются следующие методы концентрирования микроэлементов.

1. Сухая минерализация, в том числе озоление на воздухе и в атмосфере кислорода или иных реакционных газов; термическое разложение или пиролиз; плазменная деструкция.

2. Мокрая минерализация азотной, хлорной, серной, другими кислотами и их смесями, в том числе в присутствии пероксида водорода или других окислителей.

3. Экстракция, сорбция, электролитическое выделение и др.

Основные методы концентрирования при анализе объектов органической природы — это сухая и мокрая минерализация (озоление), которые, правда, довольно часто не считают за собственно концентрирование микроэлементов. Сведения об особенностях минерализации и ее применении при анализе органических веществ и биологических объектов можно найти в работах [3, 100, 244—247]. Этому же вопросу мы уже касались в гл. 2. Минерализация, помимо концентрирования микроэлементов, обеспечивает как минимум еще два преимущества: способствует разрушению разнообразных соединений микроэлементов и высвобождает их для последующего

определения, а также резко уменьшает потребность в образцах сравнения, позволяет унифицировать их. Минерализацию, конечно, следует проводить без потерь определяемых микроэлементов, в крайнем случае нужно уметь эти потери контролировать.

Озоление стараются проводить при не слишком высоких температурах, скажем, не выше 400–500°C, ибо даже высушивание проб до воздушно сухого (20–30°C) или абсолютно сухого (100–120°C) состояния сопровождается частичной или полной утратой легколетучих соединений Вг, Hg, J, Se и др. [6]. Классические приемы мокрой минерализации биологических объектов – разложение смесью серной и азотной кислот либо смесью азотной, серной и хлорной кислот.

СУХАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Сухую минерализацию сочетают с различными методами анализа. Озоление в платиновом тигле и в присутствии сульфоната калия или магния, если проба жидкая, используют для атомно-абсорбционного определения Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V и Zn в продуктах нефтепереработки [248]. Примерно таким же образом поступают при анализе мазута и нефтяных коксов атомно-абсорбционным и пламенным атомно-эмиссионным методами на содержание Ba, Ca, K, Na, Ni и Sr с пределами обнаружения 10^{-5} – $10^{-7}\%$ [249]. Применение сухой и мокрой минерализации в анализе нефтей и нефтепродуктов, в том числе моторных топлив и смазочных материалов, подробно рассмотрено в монографии Кюрегяна [246].

При определении никеля в древесной коре и листьях также ограничиваются лишь озолением образцов, доводя постепенно температуру до 550°C [250]. Время озоления 2 ч. Остаток растворяют в конц. HCl или HNO₃, разбавляют водой, распыляют в пламя и определяют никель атомно-абсорбционным методом. Химико-атомно-эмиссионный анализ лавсана на содержание Co, Sb и Ti [251] также включает предварительное озоление пробы при 400–450°C в течение 5–6 ч, для чего навеску образца берут из такого расчета, чтобы получить 10–15 мг золы. При зольности 0,05% она составляет 20–30 г.

В работах [156, 252] предложен способ разложения проб органической природы в кислородной плазме, которая создается в микроволновом поле. Кварцевую пробирку со шлифом длиной 140–160 и диаметром 13 мм с введенным охлаждающим пальцем устанавливают в микроволновой объемный резонатор. Очищенный кислород при давлении подают из тонкого кварцевого сопла к образцу, помещенному на дно пробирки. Кислород активируют микроволновым генератором (2450 МГц) с варьiruемой мощностью (максимально 200 Вт). При этом проба, соприкасаясь с кислородной плазмой, медленно сгорает в направлении сверху вниз, причем летучие элементы задерживаются на охлаждаемом пальце. Остаток после сгорания растворяют в кварцевой пробирке чистой кислотой (HNO₃, HCl или их смесь), затем раствор нагревают в высокочастотном поле микроволнового генератора. При кипении с обратным стоком жидкости происходит растворение образующегося на стенках конденсата. Полученный раствор содержит все микроэлементы и используется в дальнейшем для проведения

анализа. Этот метод, по мнению авторов [156, 252], весьма удобен для определения As, Be, Cd, Pb, Sb, Se, Te и других легколетучих микроэлементов в различных объектах органической природы.

Подобные работы выполнены Володиной и др. [253], которые предложили метод эффективной плазменной деструкции органических соединений при низких температурах (100–200 °С). В этих условиях продукты реакции, летучие при высоких температурах, количественно фиксируются в минеральном остатке, что расширяет круг элементов, определяемых из одной навески. В зависимости от конкретной аналитической задачи рекомендуются различные плазмообразующие газы – кислород, аммиак и аргон. Метод апробирован при анализе борорганических соединений, полимеров, содержащих галогены от долей до десятка процентов, металлоорганических соединений и металлокатализаторов на органической основе. Правда, авторы определяли в этих объектах не собственно микроэлементы, а элементы, входящие в основной состав этих веществ: бор, теллур, галогены и металлы. Но метод пригоден и для определения микроэлементов. Этими же авторами [254] изучено поведение борсодержащих органических соединений в низкотемпературной кислородной плазме высокочастотного разряда. За 10–15 мин достигается низкотемпературное (~100 °С) разложение образца и количественное выделение бора. Такие же исследования осуществлены с органическими соединениями, содержащими CO, Fe, Ni, и Zn [255]. И здесь под воздействием низкотемпературной кислородной плазмы высокочастотного разряда в зольном остатке концентрируются определяемые металлы в виде устойчивых оксидов.

Для концентрирования микроэлементов при анализе крови и тканей человека методом рентгеновской спектрометрии, возбуждаемой протонами, применено низкотемпературное озонение в кислородной плазме (150 °С), генерируемой высокочастотным электромагнитным полем [256]. Четыре различных способа разложения биологических материалов, в том числе обычное озонение и озонение в кислородной плазме при 100 °С, использованы для получения электродов на основе графита при групповом определении As, Ba, Cr, Fe, Mn, Rb, Sr, Ti и Zn методом ИМС [257].

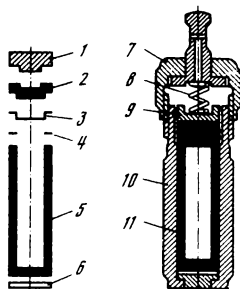
МОКРАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Мокрая минерализация во многих случаях удобнее сухой: уменьшается вероятность потерь легколетучих форм определяемых микроэлементов. Однако за счет агрессивных реагентов характеристики методики могут ухудшиться. Используемые обычно HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 и другие неорганические кислоты должны быть чистыми, а материал сосуда, в котором проводят минерализацию, – инертным и не сорбировать определяемых микроэлементов. В большей степени этим требованиям отвечают плавленый кварц, фторопласт, стеклоглерод и благородные металлы. Они и получили наибольшее распространение. Многочисленные примеры применения минерализации к анализу органических материалов и биологических объектов приведены в книгах [100, 244–247].

Часто выгодно осуществлять мокрую минерализацию в замкнутом объеме под давлением, чтобы максимально уменьшить потери легколетучих элементов и вероятность внесения загрязнений. Использование автоклавов

Рис.4.2 Устройство для разложения проб под давлением .

1 — верхняя крышка из графитированного фторопласта; 2 — нижняя крышка из стеклоглериода; 3 — фторопластовое уплотнение; 4 — фторопластовое уплотнительное кольцо; 5 — ячейка из стеклоглериода; 6 — прокладка; 7 — завычивающаяся крышка; 8 — пружина предохранительного клапана; 9 — прижимная пластина; 10 — стальная бомба; 11 — ячейка из стеклоглериода в сборке



позволяет разлагать реагентами материалы, которые при атмосферном давлении трудно или невозможно растворить. Кроме того, сокращается расход реагентов и разложение ускоряется.

Для мокрой минерализации под давлением различных биологических объектов азотной и фтористоводородной кислотами применяют устройство, приведенное на рис. 4.1 [156]. Навеску пробы массой 100–400 г помещают в сосуд из политетрафторэтилена и минерализуют в условиях, приведенных в табл. 4.8. Температуру и время разложения варьируют в зависимости от анализируемого объекта. По окончании разложения непрореагировавший избыток кислоты отгоняют. В этом же сосуде может быть выполнено и последующее экстракционное концентрирование микроэлементов.

Есть данные о том, что стеклоглериод превосходит по инертности и устойчивости фторопласт [258]. Использование стеклоглериода позволяет проводить минерализацию азотной, хлорной и фтористоводородной кисло-

Таблица 4.8

Условия минерализации биологических объектов в политетрафторэтиленовом автоклаве при 170 °С

| Объект анализа | Навеска, мг | Реагент | Объем реагента, мл | Продолжительность разложения, ч |
|----------------|-------------|--|--------------------|---------------------------------|
| Мясо копченое | 300 | 65%-ный раствор HNO_3 | 0,75 | 1,5 |
| Мясо | 400 | HNO_3 , высококонцентрированная | 0,75 | 2 |
| Шпиг | 100 | То же | 0,5 | 4 |
| Кровь | 200 | " | 0,5 | 3 |
| Целлюлоза | 200 | 65%-ный раствор HNO_3 | 0,5 | 1 |
| Листья | 300 | То же | 1 | 2 |
| Тина | 100 | HNO_3 , высококонцентрированная | 0,5 | 3 |
| | 100 | 40%-ный раствор HF | 0,25 | 3 |

гами вплоть до 250 °С, в то время как для фторопласта максимально допустимая температура 170 °С. К тому же этот материал не позволяет проникать через стенки сосуда таким легколетучим элементам, как ртуть. На рис. 4.2 приведено устройство для разложения органических и неорганических веществ под давлением, минерализация в котором обеспечивает возможность концентрирования As, Hg, Sb, Se и Sn.

В качестве примера использования мокрой автоклавной минерализации в анализе объектов этой группы можно привести работу [259]. Сухое молоко, волосы человека, мочу и другие биологические материалы минерализуют в HNO₃ (1:1) при 160 °С в течение 30–60 мин, после чего определяют As, Cd, Cr, Pb и Se методом ЭТААС.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Представляет интерес анализ органических материалов и биологических материалов и без минерализации.

При определении микроколичеств меди и цинка в пищевых жирах и маслах [260] 50 г образца кипятили в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником с 55 мл экстрагента, полученного смешением 525 мл конц. HCl, 500 мл воды и 0,11 г ЭДТА. При этом микроэлементы переходили в водную фазу, которую анализировали атомно-абсорбционным методом. Описана методика определения мышьяка и свинца в нефтях [261], предусматривающая экстракцию 1%-ным раствором HNO₃ их иодидов, полученных при добавлении к пробе раствора иода в толуоле. Экстракт анализировали методом ЭТААС.

При определении диэтилсвинца в моче [262] к пробе прибавляли HClO₄, NaCl и метилизобутилкетон. После перемешивания и центрифугирования водный слой отделяли, приливали к нему метанольный раствор глиоксальбис-(2-оксианила) и при pH 9,8 экстрагировали свинец метилизобутилкетон. Экстракт упаривали и определяли в нем свинец методом ЭТААС. Определение галлия в моче тем же методом [263] основано на его экстракции в виде диэтилдитиокарбамината толуолом. Предложена методика серийного экспресс-определения радионуклидов иода в молоке [264]. Пробу молока (5 л) смешивают с 250 мл 37%-ного раствора формальдегида и пропускают через цилиндр из пенополиуретана, предварительно пропитанного 0,1 М раствором иода в 10%-ном растворе аламина 336 в толуоле. Затем сорбент γ -спектрометрируют.

Для концентрирования микроэлементов из жидких биологических объектов применяют сорбционные методы. Ионообменная мембрана удобна для концентрирования микроэлементов из растворов, ибо после сушки ее можно непосредственно использовать в качестве излучателя в рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Таким образом поступают, в частности, при анализе молока: мембрану опускают в пробу на 4–7 дней [265]. Спектрофотометрическое определение урана с арсеназо III в моче [266] также основано на предварительном сорбционном выделении микроэлемента.

Иногда простую отгонку применяют при анализе моторных топлив на микроэлементы [246]. Однако этот прием вряд ли может привести к получению правильных результатов, ибо фракции, смешиванием которых по-

лучают моторные топлива, отгоняются из нефти и продуктов ее переработки, а однократная отгонка не может быть эффективнее многократной ректификации.

СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

При минерализации биологических объектов, углей, сланцев, низкосортных нефтей и даже отдельных органических объектов достигаются не слишком высокие коэффициенты концентрирования. Для значительного снижения пределов обнаружения микроэлементов минерализацию сочетают с другими методами концентрирования. Например, Al, Co, Cr, Mn, Mo, Ni и V определяли в сыворотке крови с использованием ЭТААС следующим образом [267]. Пробу замораживали при -20°C и проводили сублимационную сушку. Высушенную пробу озоляли в муфельной печи, выдерживая по 1 ч при температурах 100, 150, 200, 250°C и в течение ночи при 480°C . Остаток растворяли в HNO_3 (1 : 20) и вносили в электротермический атомизатор.

Широко распространено сочетание минерализации с гидридообразованием (табл. 4.9.). Можно привести примеры минерализации в сочетании с экстракцией. При анализе растительных материалов на содержание Co, Mn, Mo, Ni, Pb, V и Zn воздушно сухую пробу массой 10 г озоляли 16–18 ч при $430\text{--}450^{\circ}\text{C}$, сухой остаток растворяли в HCl [275]. Осадок силикатов отфильтровывали, обрабатывали смесью HF и H_2SO_4 , растворяли в HCl и смешивали с фильтратом. Прибавляли сульфосалициловую кислоту и устанавливали гидроксидом аммония pH 4,8, осаждали микропримеси в виде пирролидиндитиокарбаминатов, вводили хлороформ до полного растворения осадка, встряхивали смесь и отделяли органический слой. Экстракт смешивали с графитовым коллектором, упаривали досуха, прокаливали 30 мин при 450°C и анализировали методом АЭС. При атомно-абсорбционном определении свинца в растениях [276] пробу высушенного и измельченного материала растворяли последовательно в HNO_3 и HClO_4 , упаривали раствор, остаток растворяли в воде. Затем хлороформом экстрагировали микроэлемент в виде пирролидиндитиокарбамината.

Перед определением ртути в биологических материалах (тканях, лимфе, крови, моче, иных выделениях, растениях, пищевых продуктах) также разрушают анализируемый образец. При определении ртути в крови и пробах гомогенизированных внутренних органов человека [277] 10 г образца минерализуют смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 в присутствии перманганата калия. После удаления нитритов в аликвотную часть прозрачного раствора добавляют ЭДТА и гидразинсульфат (для маскирования мешающих элементов) и экстрагируют ртуть хлороформным раствором дитизона. Затем экстракт спектрофотометрируют. Предложен метод экстракционно-фотометрического определения ртути в моче [278]. Такой анализ необходим для установления факта ртутной интоксикации и правильного лечения при отравлении соединениями ртути. Метод заключается в экстракции бензолом и последующем фотометрировании окрашенного ионного ассоциата, образованного анионным иодидным комплексом ртути с катионом кристаллического фиолетового. Последний в отличие от дитизона устойчив; его водные растворы, необходимые для определения, могут храниться

Таблица 4.9

Примеры сочетаний минерализации с гидридообразованием

| Определяемые элементы | Объект анализа | Метод определения | Литература |
|---------------------------|---|-------------------|------------|
| As | Биологические объекты и воды | ААС | [268] |
| As, Sb, Se | Биологические ткани морского происхождения | АЭС-ИСП | [269] |
| As, Se, Hg (элементарная) | То же | ААС | [270] |
| As, Se | Сыворотка крови | АЭС-ИСП | [271] |
| Se | Кровь, сыворотка и плазма крови | ААС | [272] |
| Se | Растительные и животные ткани, волосы и ногти человека, сыворотка крови и др. | ААС | [273] |
| Sn | Морские организмы | ААС | [274] |

в течении нескольких месяцев; к тому же этот реагент более специфичен по отношению к ртути: 10^4 – 10^6 -кратные (по отношению к ртути) количества Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn и других элементов не мешают определению. Предел обнаружения ртути $n \cdot 10^{-7}\%$.

Разработана методика нейтронно-активационного определения Au, Cd, Cu, Hg, Fe, Mo и Zn в биологических объектах (тканях печени, почек и растений) после мокрой минерализации пробы, экстракционно-хроматографического выделения и разделения микроэлементов в системе ди(2-этилгексил) фосфорная кислота либо три-*n*-октиламин-растворы HCl [279].

Минерализацию сочетают с сорбционными методами. При определении Be, Hf, Nb, Ta и Zr в растениях [280] пробу минерализуют при 500°C , растворяют сухой остаток и устанавливают pH 4, Hf, Nb, Ta и Zr сорбируют на 50 мг пирогаллолформальдегидной смолы в статических условиях, бериллий – при pH 8,5–8,7. Концентрат смешивают с графитовым коллектором и анализируют методом АЭС. При анализе сыворотки крови либо животных тканей на содержание Cd, Co, Fe, Mo, V и Zn [271] пробу после мокрой автоклавной минерализации нейтрализуют и выделяют Cd, Co, Mo, V (pH 4,5) и Cu, Fe, Zn (pH 8) на колонке, заполненной комплексобразующим сорбентом с дитиокарбаминатными группами. Сорбент разлагают пероксидом водорода и азотной кислотой, после чего анализируют полученный раствор методом АЭС-ИСП.

При определении ртути в натуральном и порошковом молоке, горохе, картофеле и тканях рыб [281] гомогенизованную пробу разлагают в автоклаве смесью равных объемов конц. HCl, H_2SO_4 и HNO_3 в присутствии пероксида водорода при 85°C в течение 2 ч. Затем электролитически выделяют ртуть и определяют ее атомно-флуоресцентным методом.

1. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных и сточных водах. Л.: Химия, 1979. 161 с.
2. Беспамятов Г.П., Бозушевская К.К., Беспамятова А.В. и др. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 2-е изд. Л.: Химия, 1975. 162 с.
3. Методы определения микроэлементов в природных объектах / Под ред. А.И. Бусева, Н.Г. Зырина, В.А. Звонарева. М.: Наука, 176. 200 с. (Проблемы аналитической химии, т. 3).
4. Vain D.C., Verrow M.L., McNaroly W.J. et al. // *Anal. chim. acta.* 1986. Vol. 180. P. 164–185.
5. Hunt D.T.E., Willson A.L. *The Chemical Analysis of Water: General Principles and Techniques.* 2nd ed. L.: Roy. Soc. Chem., 1986. 720 p.
6. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 208 с.
7. Кульчинский Л.А., Горюновский И.Т., Когановский А.М. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке вод. В 2-х частях. Киев: Наук. Думка, 1980. Ч. 1. 680 с.; Ч. 2. 527 с.
8. Garbarino J.R., Steinheimer T.R., Taylor H.E. // *Anad. Chem.* 1985. Vol. 57. P. 46R–88R.
9. Мицуке А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 152 с.
10. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 447 с.
11. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А. и др. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
12. Canter L.W. *River Water Quality Monitoring.* New York: Wiley, 1985. 190 p.
13. Lamb Y.C. *Water Quality and its Control.* New York: Wiley, 1985. 520 p.
14. Zolotov Yu. A., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M. et al. // *Pure and Appl. Chem.* 1987. Vol. 59. P. 497–504.
15. Potočková J., Vinek B., Janák J. // *Chem. listy.* 1986. Vol. 80. P. 1244–1258.
16. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка состояния. М.: Мир, 1987. 286 с.
17. Leyden D.E., Wegscheider W. // *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. A1059–A1060. A1062–A1065.
18. Nürnberg H.W. // *Fresenius' Ztschr. anal. Chem.* 1983. Bd. 316. S. 557–565.
19. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин С.Б. // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. С. 1503–1514.
20. Wada Y. // *Bull. Soc. Sea. Water Sci. Jap.* 1983. Vol. 36. P. 291–303.
21. Терлецкая А.В. // *Химия и технология воды.* 1985. № 6. С. 31–52.
22. Nürnberg H.W. // *Anad. chim. acta.* 1984. Vol. 164. P. 1–21.
23. Schwochau K. // *Top. Curr. Chem.* 1984. Vol. 124. P. 91–133.
24. Другов Ю.С. // *Журн. аналит. химии.* 1985. Т. 40. С. 585–613.
25. Химия окружающей среды. М.: Химия, 1982. 672 с.
26. *Chemical Analysis of Inorganic Constituents of Water* / Ed. J.C. van Loon. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1982. 248 p.
27. Goulden P.D., Anthony D.H.J. // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54. P. 1678–1681.
28. Goulden P.D., Anthony D.H.J., Austen K.D. // *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. 2027–2029.
29. Nygaard D.D., Lowry J.H. ; // *Ibid.* 1982. Vol. 54. P. 803–807.
30. Lo J.-G., Yang J.-Y. // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Letters.* 1985. Vol. 94. P. 311–320.
31. Шабанов А.Л., Бабаев Г.А., Елчиев А.Б. и др. // *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. С. 1621–1624.
32. Онищенко Т.А., Пятицкий И.В., Онищенко Ю.К. и др. // *Там же.* 1985. Т. 40. С. 1595–1600.
33. Ризин В.И. // *Там же.* 1984. Т. 39. С. 807–812.
34. Watanabe H., Goto K., Taguchi S. et al. // *Anal. Chem.* 1983. Vol. 53. P. 738–739.
35. Sturgeon R.E., Willis S.N., Berman S.S. // *Ibid.* 1985. Vol. 57. P. 6–9.

36. Koide M., Lee Dong Soo, Stallard M.O. // *Ibid.* 1984. Vol. 56. P. 1956-1959.
37. Terada K., Matsumoto K., Ihaba T. // *Anal. chim. acta.* 1985. Vol. 170. P. 225-235.
38. Назаренко И.И., Кислова И.В., Кашина Л.И. и др. // *Журн. аналит. химии.* 1985. Т. 40. С. 2129-2133.
39. Mykytiuk A.P., Russell D.S., Sturgeon R.E. // *Anal. Chem.* 1980. Vol. 52. P. 1281-1283.
40. Burba P., Willmer P.G. // *Fresenius' Ztschr. anal. Chem.* 1982. Bd. 311. S. 222-231.
41. Hashitani H., Okumura M., Fujinaga M. // *Ibid.* 1985. Bd. 320. S. 773-774.
42. Caravajal G.S., Mahan K.I., Leyden D.E. // *Anal. chim. acta.* 1982. Vol. 135. P. 205-214.
43. Tisue N., Seils C., Keel R.T. // *Anal. Chem.* 1985. Vol. 57. P. 82-87.
44. Smith C.L., Motoooka J.M., Willson W.R. // *Anal. Lett.* 1984. Vol. 17. P. 1715-1730.
45. Bem H., Ryan D.E. // *Anal. chim. acta.* 1984. Vol. 166. P. 189-197.
46. Fen Xi, Ryan D.E. // *Ibid.* Vol. 162. P. 47-55.
47. Pickford C.J., Rossi G. // *Analyst.* 1972. Vol. 97. P. 647-652.
48. Mesman B.B., Thomas T.C. // *Anal. Lett.* 1975. Vol. 8. P. 449-459.
49. Haring B.J.A., van Delft W., Bom C.M. // *Fresenius' Ztschr. anal. Chem.* 1982. Bd. 310. S. 217-223.
50. Tye C.T., Haswell S. J., O'Neill P. et al. // *Anal. chim. acta.* 1985. Vol. 169. P. 195-200.
51. Ризин В.И. // *Журн. аналит. химии.* 1978. Т. 33. С. 1966-1971.
52. Nakahara T. // *Prog. Anal. Atom. Spectrosc.* 1983. Vol. 6. P. 163-223.
53. Siemer D.D. // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54. P. 1321-1323.
54. Pohl F.A. // *Ztschr. anal. Chem.* 1953. Bd. 139. S. 241-249.
55. Malissa H., Schoffman E. // *Microchim. acta.* 1955. N 1. P. 187-202.
56. Malissa H., Gomiscec S. // *Ztschr. anal. Chem.* 1959. Bd. 169. S. 402-404.
57. Watson C.A. Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate. London: Hopkin and Williams, 1971. 74 p.
58. Morris A.W. // *Anal. chim. acta.* 1968. Vol. 42. P. 397-406.
59. Стурис А.П., Ансиче Д.К., Стурис А.К. и др. // *Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977): Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 78-79.*
60. Yano T., Ide S., Tobeta Y. et al. // *Talanta.* 1976. Vol. 23. P. 457-461.
61. Miyazaki A., Kimura A., Umezaki Y. // *Anal. chim. acta.* 1982. Vol. 138. P. 121-127.
62. Vanderdorcht B.M., van Grieken R.E. // *Anal. Chem.* 1977. Vol. 49. P. 311-316.
63. Smith J., van Grieken R. // *Int. Symp. Microchem. Techn. Davos, 1977. Abstr. S. 1. S.a. P. 135.*
64. Ковальчук Л.И., Корюкова В.П., Смирнова Л.В. и др. // *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34. С. 1136-1139.
65. Nürnberg H.W. // *Fresenius' Ztschr. anal. Chem.* 1983. Bd. 316. S. 557-565.
66. *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry* / Ed. P.T. Kissinger, V.R. Heine- man. New York; Basel: Marcel Dekker, 1984. 846 p.
67. Ben-Bassat A.H.I., Blindermann J.-M., Salomon A. et al. // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. P. 534-537.
68. Vassos B.H., Hirsch L.F., Letterman H. // *Anal. Chem.* 1973. Vol. 45. P. 792-794.
69. Тихомирова А.А., Патин С.А., Морозов Н.П. // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31. С. 282-285.
70. Nakashima S. // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51. P. 654-656.
71. Aoyama M., Hobo T., Suzuki S. // *Jap. Analyst.* 1982. Vol. 81. P. E99-E102.
72. Faigle W., Klockow D. // *Fresenius' Ztschr. anal. Chem.* 1981. Bd. 306. S. 190-195.
73. Faigle W., Klockow D. // *Ibid.* 1982. Bd. 310. S. 33-38.
74. Winkler R. // *Ztschr. anal. Chem.* 1973. Bd. 267. S. 261-266.
75. Oikawa K., Hashimono Y., Yanagisawa S. // *J. Spectrosc. Soc. Jap.* 1974. Vol. 23. P. 111-114.
76. Alian A., Sansoni B. // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 1985. Vol. 89. P. 191-275.
77. O'Connor B.H., Kerigan G.G., Thomas W.W. et al. // *X-Ray Spectrom.* 1975. Vol. 4. P. 190-195.
78. Demuyck M., Dams R. // *Bull. Soc. chim. belg.* 1981. Vol. 90. P. 265-280.
79. Fogg T.R., Seeley R.C. // *Amer. Lab.* 1984. Vol. 16. P. 36-39.
80. McQuaker N.R., Brow D.F. // *Dev. Atom. Plasma Spectrochem. Anal. Proc. Int. Winter Conf. San Juan, 1980. London, 1981. P. 404-409; РЖХим.* 1983. 22Г144.

81. Sugimae A., Mizoguchi T. // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 144. P. 205–212.
82. Chiou K. Y., Manuel O.K. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 2721–2723.
83. Fuchs G.R., Lissou E., Schwarz B. et al. // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1985. Bd. 320. S. 498–502.
84. Torsi G., Desimoni E., Palmisano F. et al. // Anal. Chem. 1983. Vol. 53. P. 1035–1038.
85. Kemp K., Tscherning M. // Nucl. Instrum. and Meth. 1981. Vol. 181. P. 481–485.
86. Thain W. Monitoring Toxic Gases in the Atmosphere for Hygiene and Pollution Control. Oxford: Pergamon Press, 1980. 261 p.
87. Друзов Ю.С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. 1983. Т. 28. С. 80–86.
88. Scott J.E., Ottaway J.M. // Analyst. 1981. Vol. 106. P. 1076–1081.
89. Dumas T., Bond E.J. // J. Chromatogr. 1981. Vol. 206. P. 384–386.
90. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха. Л.: Химия, 1976. 327 с.
91. De Jonghe W., Chakraborti D., Adams F. // Anal. Chem. 1980. Vol. 52. P. 1974–1977.
92. Manzeori J.L. // Talanta. 1980. Vol. 27. P. 682–684.
93. Isaac R.A. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1980. Vol. 63. P. 788–796.
94. Tanabe K., Matsumoto K., Haraguchi H. et al. // Anal. Chem. 1980. Vol. 5. P. 2361–2365.
95. Flannery R.L., Markus D.K. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1980. Vol. 63. P. 779–787.
96. Hoult D.W., Beatty M.M., Wallace G.F. // Atom. Spectrosc. 1980. Vol. 1. P. 157–162.
97. Боровик-Романова Т.Ф., Грибовская И.Ф. // Агрохимия. 1967. № 5. С. 126–130.
98. Mitchell R.L. The Spectrochemical Analysis of Soil, plants and related Materials. London: Common-wealth Agric. Bureaux, 1964. N 44a. 188 p.
99. Климов И.Т. // Гидрохим. материалы. 1961. Т. 34. С. 131–138.
100. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
101. Tschöpel P., Tölg G. // J. Trace and Microprobe Techniques. 1982. Vol. 1. P. 1–17.
102. Ригин В.И., Фремина А.О. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 510–515.
103. Ригин В.И. // Там же. С. 648–653.
104. Чулахин М.С., Сухановская А.И., Красильщик В.З. и др. Методы анализа чистых реактивов. М.: Химия, 1984. 280 с.
105. Thompson M. // Analyst. 1985. Vol. 110. P. 229–235.
106. Sakata M., Shimoda O. // Jap. Analyst. 1982. Vol. 31. P. T81–T86.
107. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1960. 1016 с.
108. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973. 470 с.
109. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1978. 327 с.
110. Reeves R.D., Brooks R.R. Trace Elements Analysis of Geological Materials. New York; Toronto; Sydney; Braunschweig: Wiley, 1978. 421 p.
111. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
112. Определение рудных и рассеяных металлов и минеральном сырье. / Под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1982. 256 с.
113. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье / Под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1983. 252 с.
114. Блюм И.А., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 150–169.
115. Дорохова Е.М., Швоева О.П., Черевко А.С. и др. // Там же. 1979. Т. 34. С. 1140–1144.
116. Kawabuchi K., Kante M., Muraoka T. et al. // Jap. Analyst. 1976. Vol. 25. P. 213–218.
117. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
118. Методы выделения и определения благородных металлов / Под ред. Ю.А. Золотова, О.М. Петрухина. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981. 110 с.
119. Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. М.: Наука, 1981. 160 с.
120. Zolotov Yu.A., Vodnya V.A., Zagrushina A.N. // Crit. Rev. Anal. Chem. 1982. Vol. 14, N 2. 174 p.
121. Методы концентрирования и определения благородных металлов / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1986. 88 с.
122. Rakowski E.E. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1985. Vol. 88. P. 161–170.
123. Кузьмин Н.М. // Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Алимариной, В.В. Батраева. М.: Наука, 1985. С. 186–195.

124. Петрухин О.М., Малофеева Г.И. // Там же. С. 246–268.
125. Валл Г.А., Усольцева М.В., Юделевич И.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 27–36.
126. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В. и др. // Там же. 1977. Т. 32. С. 1942–1950.
127. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Там же. 1978. Т. 33. С. 1120–1127.
128. Валл Г.А., Поддубная Л.П., Юделевич И.Г. и др. // Там же. 1979. Т. 34. С. 885–891.
129. Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Шевченко В.Н. и др. // Там же. С. 334–343.
130. Xiao-Quant Shan, Zhe-Ming Ni, Zhi-Neng Yuan // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 171. P. 269–277.
131. Roy N.K., De D.K., Das A.K. // Atom. Spectrosc. 1984. Vol. 5. P. 126–128.
132. Kolbna D., Janáček J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1984. Vol. 49. P. 370–377.
133. Viets J.G., O'Leary R.M., Clark R.J. // Analyst. 1984. Vol. 109. P. 1589–1592.
134. Юхин Ю.М., Удалова Т.А., Цимбалист В.Г. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 850–854.
135. Wittenbach A., Bajo S., Tobler L. // Radioanal. Chem. 1983. Vol. 78. P. 283–294.
136. Мясоедова Г.В., Малофеева Г.И. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 1626–1636.
137. Мясоедова Г.В., Antokolskaja I.I., Shvoeva O.P. et al. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 866–868.
138. Швоева О.П., Кучава Г.П., Мясоедова Г.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 1606–1610.
139. Watson A.E., Moore G.L. // S. Afr. J. Chem. 1984. Vol. 37. P. 81–84.
140. Кукушкин Ю.Н., Симакова С.А., Алашкевич В.П. и др. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 1640–1642.
141. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20, № 1. С. 65–68.
142. Давыдова И.Ю., Кузнецов А.П., Антокольская И.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 1145–1149.
143. Горюшина В.Г., Саввин С.Б., Романова Е.В. // Там же. 1963. Т. 18. С. 1340–1344.
144. Broekaert J.A.C., Hörmann P.K. // Anal. chim. acta. 1981. Vol. 124. P. 421–425.
145. Методы концентрирования веществ в аналитической химии // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. 396 с.
146. Методы анализа веществ высокой чистоты / Под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1965. 528 с.
147. Mizuike A. // Jap. Analyst. 1980. Vol. 65. P. 314–321.
148. Moody J.R. // Phil. Trans. Roy Soc. London A. 1982. Vol. 305. P. 669–680.
149. Kosta L. // Talanta. 1982. Vol. 29. P. 985–992.
150. Licht K., Birkhahn J., Wagner B. // Mitteilungsbl. Chem. Ges. (DDR). 1984. Bd. 31. S. 231–236.
151. Mizuike A. // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1984. Bd. 319. S. 415–417.
152. Zolotov Yu. A., Grasserbauer M., Morrison G.H. et al. // Pure and Appl. Chem. 1985. Vol. 57. P. 1133–1152.
153. Карпов Ю.А., Алимарин И.П. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 1402–1410.
154. Tölg G. // Talanta. 1974. Vol. 21. P. 327–345.
155. Tölg G. // J. Less-Common Metals. 1975. Vol. 43. P. 157–167.
156. Tölg G. // Pure and Appl. Chem. 1975. Vol. 44. P. 645–670.
157. Tölg G. // Naturwissenschaften. 1976. Bd. 63. S. 99–110.
158. Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. 1960. Т. 16. С. 359–361.
159. Золотовицкая Э.С., Яковенко Е.И. // Завод. лаб. 1967. Т. 33. С. 1516–1519.
160. Кузьмин Н.М., Журавлев Г.И., Кузовлев И.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 429–434.
161. Vaudin G. // Progr. Anal. Atom. Spectrosc. 1980. Vol. 3. P. 1–24, 57–63.
162. Чупахин М.С., Крейнгольд С.У. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. 1984. Т. 29. С. 700–704.
163. Золотов Ю.А. // Завод. лаб. 1984. Т. 50, N. 1. С. 3–7.
164. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск: Наука, 1980. 224 с.
165. Определение малых концентраций элементов / Под ред. Ю.А. Золотова, В.А. Рябухина. М.: Наука, 1986. 280 с.

166. Карпов Ю.А., Юделевич И.Г., Гильберт Э.Н. и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 373–385.
167. Pinta M. // Pure and Appl. Chem. 1977. Vol. 49. P. 893–904.
168. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. 416 с.
169. Семенов Н.Н. Спектральный анализ кварцевого сырья. М.: Промстройиздат, 1957. 30 с.
170. Бродская Б.Д., Ноткина М.А., Меньшова Н.П. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 151–154.
171. Вакуленко Л.И., Катлан Б.Я., Мерисов Ю.И. и др. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. С. 1342–1344.
172. Мищенко В.Т., Ковальчук Л.И., Пономаренко Л.П. и др. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 767–770.
173. Mo Shengjun, Zhang Zhiouyong // Fenxi huaxue (Anal. Chem.). 1984. Vol. 12. P. 408–410.
174. Ноткина М.А., Петрова Е.И., Черкашина Т.В. и др. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1965. Т. 15. С. 80–87.
175. Юделевич И.Г., Шабурова В.П., Торгов В.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 1049–1054.
176. Bear B.R., Edelson M.C., Gopalan B. et al // Anal. Spectrosc. Proc. 26th Conf. Anal. Chem. Energy Technol. Knoxville, Tenn., 1983. Amsterdam et al., 1984. P. 187–193; РЖХим. 1985. 10Г184.
177. Halouma A.A., Farrar R.B., Hester E.A. et al // Ibid. P. 201.
178. Seshagiri A.K., Babu Y., Jayanth K.M.L. et al // Talanta. 1984. Vol. 31. P. 773–776.
179. Fang Qiyang, Huang Zonzhi, Zhou Hongdi // Nucl. Techn. 1985. N 3. P. 51–58; РЖХим. 1985. 22Г193.
180. Michel C.E., Brown G.E. // Anal. Spectrosc. Proc. 26th Conf. Anal. Chem. Energy Technol. Knoxville, Tenn., 1983. Amsterdam et al., 1984. P. 235–239.
181. Ko R. // Appl. Spectrosc. 1984. Vol. 38. P. 909–910.
182. Беллев В.Л., Кузьмин Н.М., Калиначенко В.Р. и др. // Завод. лаб. 1962. Т. 28. С. 685.
183. Кузьмин Н.М., Якименко Л.М., Калиначенко В.Р. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1968. № 15. С. 84–85.
184. Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. С. 451–454.
185. Кузьмин Н.М., Дубровина Т.П., Шемшук О.М. // Там же. 1973. Т. 28. С. 364–367.
186. Кузьмин Н.М., Дубровина Т.П., Шемшук О.М. // Завод. лаб. 1969. Т. 35. С. 784–786.
187. Кузьмин Н.М. // Там же. 1966. Т. 32. С. 1349–1350.
188. Кузьмин Н.М., Сабатовская В.Л., Хоркина Л.С. // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. Ч. 2. С. 57–61.
189. Бабко А.К., Кузьмин Н.М., Лисецкая Г.С. и др. // Укр. хим. журн. 1967. Т. 33. С. 828–830.
190. Павленко Л.И., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 933–937.
191. Шабурова В.В., Юделевич И.Г., Серякова И.В. и др. // Там же. 1976. Т. 31. С. 255–259.
192. Борц Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Там же. 1978. Т. 33. С. 1120–1128.
193. Золотов Ю.А., Ванифатова Н.Г., Чанышева Т.А. и др. // Там же. 1977. Т. 32. С. 317–320.
194. Золотов Ю.А., Ванифатова Н.Г., Чанышева Т.А. и др. // Там же. 1979. Т. 34. С. 1720–1724.
195. Кузьмин Н.М., Кузовлев И.А., Цыкунова С.В. и др. // Завод. лаб. 1968. Т. 34. С. 1058–1060.
196. Киш П.П., Балог Й.С., Сливаков Б.Я. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 1114–1123.
197. Кузьмин Н.М., Соломатин В.С., Галактионова А.Н. и др. // Там же. 1969. Т. 24. С. 725–728.
198. Кузьмин Н.М., Соломатин В.С., Быстрова В.А. // Методы анализ хим. реактивов и препаратов. 1971. № 17. С. 44–46.

199. Слюмагин В.С., Кузьмин Н.М., Нишанов Д.Н. и др. // Промышленность хим. реактивов и особо чистых веществ. 1973. № 27. С. 5-10.
200. Кузьмин Н.М., Кузовлев И.А., Мещанкина С.В. и др. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1971. № 17. С. 65-66.
201. Кузьмин Н.М., Кузовлев И.А., Чузунова В.В. // Там же. С. 34-36.
202. Федоров В.А., Крутиков В.А., Козыркин Б.И. и др. // Электронная техника. Науч.-техн. сб. Материалы. 1971. № 7. С. 123-124.
203. Демина Л.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 593-594.
204. Орлова В.А., Спиваков Б.Я., Шкинев В.М. и др. // Там же. 1978. Т. 33. С. 91-95.
205. Кузьмин Н.М., Хоркина Л.С., Кузовлев И.А. // Там же. 1969. Т. 24. С. 589-593.
206. Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Орлова В.А. и др. // Там же. 1978. Т. 33. С. 922-927.
207. Кузьмин Н.М., Журавлев Г.И., Кузовлев И.А. и др. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1971. № 17. С. 54-56.
208. Кульбеда Т.А., Цветкова Т.П., Кузьмин Н.М. // Электронная техника. Науч.-техн. сб. Материалы. 1974. № 11. С. 103-105.
209. Журавлев Г.И., Попова Г.Д., Захарова Т.И. и др. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1971. № 17. С. 28-29.
210. Кузьмин Н.М., Власов В.С., Ламбрев В.Г. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 1614-1616.
211. Кузьмин Н.М., Лебедев А.И., Попова Г.Д. и др. // Электронная техника. Науч.-техн. сб. Материалы. 1974. № 3. С. 94-97.
212. Кузьмин Н.М., Мещанкина С.В., Кузовлев И.А. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1971. № 17. С. 69-70.
213. Кузьмин Н.М., Полова Г.Д., Сабатовская В.Л. // Завод. лаб. 1971. Т. 37. С. 658-660.
214. Кузовлев И.А., Свердлина О.А., Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 199-200.
215. Кузьмин Н.М., Емельянов А.В., Мещанкина С.В. и др. // Там же. 1971. Т. 26. С. 282-290.
216. Бокова Т.А., Кузьмин Н.М. // Там же. 1974. Т. 29. С. 386-388.
217. Кузьмин Н.М., Захарова Т.И., Чузунова В.В. // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1971. № 17. С. 49-51.
218. Кривенкова Н.П., Павленко Л.И., Спиваков Б.Я. и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 3. С. 514-520.
219. Спиваков Б.Я., Лебедев В.И., Шкинев В.М. и др. // Там же. С. 757-763.
220. Золотов Ю.А., Шахова Н.В., Крючкова О.И. и др. // Там же. 1978. Т. 33. С. 1253-1258.
221. Золотов Ю.А., Алимарин И.П. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. С. 603-606.
222. Золотов Ю.А., Алимарин И.П. // Радиохимия. 1962. Т. 4. С. 272-279.
223. Золотов Ю.А. // Acta chim. Acad. sci. Hung. 1962. Vol. 32. P. 327-335.
224. Спиваков Б.Я., Шкинев В.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 2182-2189.
225. Спиваков Б.Я., Шкинев В.М., Воробьева Г.А. // Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Алимариной, В.В. Багреева. М.: Наука, 1985. С. 137-164.
226. Jackwerth E., Lohmar J., Wittler G. // Ztschr. anal. Chem. 1974. Bd. 270. S. 6-9.
227. Jackwerth E., Berndt H. // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 74. P. 299-307.
228. Jackwerth E. // Ztschr. anal. Chem. 1974. Bd. 271. S. 120-125.
229. Kimura M. // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 194-196.
230. Berndt H., Jackwerth E., Kimura M. // Anal. chim. acta. 1977. Vol. 93. P. 45-92.
231. Kashuba A.T., Hines C.R. // Anal. Chem. 1971. Vol. 43. P. 1758-1761.
232. Рябухин В.А., Гатинская Н.Г., Ермаков А.Н. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 909-913.
233. Слюсарева Р.Л., Кондратьева Л.И. // Завод. лаб. 1975. Т. 41. С. 689-690.
234. Reichel W., Bleakley B.G. // Anal. Chem. 1977. Vol. 32. P. 909-913.
235. Kimura M., Egawa S. // Talanta. 1982. Vol. 29. P. 329-331.
236. Henrion G., Gelbrecht J., Hoffman T. et al. // Ztschr. Chem. 1981. Bd. 21. S. 192-193.
237. Yang Chao-Yueh, Yeh Yu-Chai // Analyst. 1982. Vol. 107. P. 1492-1495.
238. Heininger P., Henrion G. // Ztschr. Chem. 1985. Bd. 25. S. 73-74.
239. Harada Y., Kurata N., Goto Y. // Jap. Analyst. 1984. Vol. 33. P. 71-76.
240. Akata Y., Hayakawa M., Nakai T. et al. // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 157. P. 207-210.

241. *Marczenko Z., Maruszak J.* // Chem. anal. (PRL). 1982. Vol. 27. S. 391–400.
242. *Bye R., Engvik L.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 166. P. 289–292.
243. *Koehler P., Scharf H., Licht K. et al.* // Chem. Techn. (DDR). 1985. Bd. 37. S. 101–105.
244. *Valković V.* Trace Element Analysis. L.: Taylor and Francis. Ltd., 1975. 229 p.
245. *Gorsuch T.T.* The Destruction of Organic Matter. Oxford; New York; Toronto; Sydney; Braunschweig: Pergamon Press, 1970. 151 p.
246. *Корегян С.К.* Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. М.: Химия, 1985. 320 с.
247. *Hasan S.S.M.* Organic Analysis using Atomic Absorption Spectrometry. New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Ellis Horwood, 1984. 384 p.
248. *Vigler M.S., Gaylor V.E.* // Appl. Spectrosc. 1974. Vol. 28. P. 342–344.
249. *Serbănescu A., Bănuțeanu G., Fedin T. et al.* // Rev. chim. (RSR). 1975. Vol. 26. P. 863–869.
250. *Oemar S.* // Abstr. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Cleveland, Ohio, 1977. Pittsburgh, Pa. 1977. P. 48.
251. *Чернова А.И.* // Завод, лаб. 1968. Т. 34. С. 1072–1073.
252. *Kaiser G., Tschöpel P., Tölg G.* // Ztschr. anal. Chem. 1971. Bd. 253. S. 177–179.
253. *Володина М.А., Буюковская А.Г., Горшкова Т.А.* и др. // IY Всесоюз. конф. по аналитической химии органических соединений (Москва, 1980): Тез. докл. М.: Наука, 1979. С. 237.
254. *Буюковская А.Г., Володина М.А., Быкова Т.В.* и др. // Там же. С. 240.
255. *Горшкова Т.А., Володина М.А., Арутюнова А.С.* и др. // Там же. С. 246.
256. *Gołowski M., Jaskóła M., Ludziejewski J. et al.* // Instrum. and Meth. Phys. Res. 1984. B231. № 1/3. Particle Induced X-Ray Emiss. and Anal. Appl. 3. Proc. 3 Int. Heidelberg, 1983. P. 163–167; РЖХим. 1985. 2Г185.
257. *Vox L., van Grieken R.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 164. P. 83–90.
258. *Kotz L., Henze G., Kaiser G. et al.* // Talanta. 1979. Vol. 26. P. 681–691.
259. *Voellkopf U., Grobensch Z.* // Atom. Spectrosc. 1984. Vol. 5. P. 115–122.
260. *Jacob R.A., Klevay L.M.* // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. P. 741–743.
261. *Aneva Z., Ivancheva M.* // Anal. chim. acta. 1985. Vol. 167. P. 371–374.
262. *Turjakiewicz Z., Jakubowski M., Chmielnicka J.* // Brit. J. Ind. Med. 1985. Vol. 42. P. 63–66.
263. *Chandler H.A., Scott M.* // Atom. Spectrosc. 1984. Vol. 5. P. 230–233.
264. *Palágyi S.* // Isotopenpraxis. 1985. Vol. 21. P. 130–133.
265. *Lochmüller C.L., Galbraith J.W., Walter K.H.* // Anal. Chem. 1974. Vol. 46. P. 440–442.
266. *Kressin I.K.* // Ibid. 1984. Vol. 56. P. 2269–2271.
267. *Lewis S.A., O'Haver T.C., Harnly J.M.* // Ibid. 1985. Vol. 57. P. 2–5.
268. *Webb D.R., Carter D.E.* // J. Anal. Toxicol. 1984. Vol. 8. P. 118–123.
269. *de Oliveira E., McLaren J.W., Berman S.S.* // Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 2047–2050.
270. *Welz B., Melcher M.* // Ibid. 1985. Vol. 57. P. 427–431.
271. *Mianzhi Z., Barnes R.M.* // Appl. Spectrosc. 1984. Vol. 38. P. 635–644.
272. *Welz B., Melcher M., Neve J.* // Anal. chim. acta. 1984. Vol. 165. P. 131–140.
273. *Přwonka J., Kaiser G., Tölg G.* // Fresenius' Ztschr. anal. Chem. 1985. Bd. 321. S. 225–234.
274. *Maher W.* // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 138. P. 365–370.
275. *Strachett A., Eve D.J., Fourie R.M.* // J. Afr. Chem. Inst. 1959. Vol. 12. P. 75–80.
276. *Aznarez L., Palacios F., Vidal J.C.* // An. Estac. exp. Aula Dei. 1982. Vol. 16. P. 45–54; РЖХим. 1984. 16Г232.
277. *Микетикова В., Каск К.* // Arch. Toxicol. 1964. Bd. 20. S. 242–246.
278. *Киш П.П., Витенко Г.М., Булеца В.И.* // Лаб. дело. 1974. № 1. С. 29–30.
279. *Коршунов Ю.Ф., Жук Л.И., Орестова И.И.* и др. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. С. 1962–1965.
280. *Ванаева А.В., Кузнецова Н.И., Морощкина Т.М.* // Вестн. ЛГУ. Химия. 1971. № 16. С. 154–156.
281. *Ризин В.И.* // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. С. 261–267.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 3 |
| Литература | 4 |
| ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ | 5 |
| <i>Глава 1</i> | |
| ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ | 6 |
| Концентрирование и разделение | 6 |
| Значение концентрирования и области его применения | 7 |
| Количественные характеристики концентрирования | 9 |
| Индивидуальное и групповое концентрирование | 10 |
| Удаление матрицы и выделение микроэлементов | 11 |
| Литература | 12 |
| <i>Глава 2</i> | |
| МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ | 13 |
| Классификация и общая характеристика методов | 13 |
| Экстракция | 16 |
| Особенности экстракции как метода концентрирования | 16 |
| Экстракция микроэлементов | 19 |
| Экстракция матрицы | 30 |
| Техника экстракционного концентрирования | 32 |
| Экстракционная хроматография | 35 |
| Автоматизация экстракционных процессов | 37 |
| Сорбционные методы | 39 |
| Активные угли | 43 |
| Синтетические иониты | 47 |
| Комплексообразующие сорбенты | 51 |
| Неорганические сорбенты | 60 |
| Автоматизация процесса сорбционного концентрирования | 60 |
| Методы осаждения и соосаждения | 63 |
| Осаждение | 64 |
| Соосаждение микроэлементов | 66 |
| Электрохимические методы | 75 |
| Электролитическое выделение | 75 |
| Цементация | 84 |
| Концентрирование с использованием ртути в качестве химического реагента | 85 |
| Электрорастворение | 86 |
| Электролиз | 87 |
| Электроосмос | 89 |
| Электрофорез | 89 |
| Электродиффузия | 90 |
| Методы испарения | 90 |
| Испарение из жидкости | 91 |
| Испарение из твердого тела (сублимация) | 94 |
| Отгонка после химических превращений | 95 |
| Управляемая кристаллизация | 105 |

| | |
|--|-----|
| Направленная кристаллизация | 106 |
| Зонная плавка | 110 |
| Пирометаллургические методы | 111 |
| Пробирная плавка | 111 |
| Другие пирометаллургические методы | 117 |
| Флотация | 117 |
| Флотация после соосаждения | 119 |
| Ионная флотация | 119 |
| Фильтрация и близкие ей мембранные методы | 121 |
| Химические транспортные реакции | 125 |
| Термодиффузия | 126 |
| Комбинация методов концентрирования | 126 |
| Сопоставление различных методов концентрирования | 131 |
| Литература | 136 |

Глава 3

СОЧЕТАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С МЕТОДАМИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 157

| | |
|--|-----|
| Комбинированные и гибридные методы | 157 |
| Атомно-эмиссионная спектрометрия | 161 |
| Фракционное испарение | 163 |
| Другие методы испарения и родственные методы | 164 |
| Экстракция | 167 |
| Сорбционные методы | 168 |
| Электролитическое выделение | 168 |
| Другие методы концентрирования | 169 |
| Атомно-абсорбционная спектрометрия | 169 |
| Экстракция | 170 |
| Сорбционные методы | 174 |
| Испарение и родственные ему методы | 175 |
| Другие методы концентрирования | 176 |
| Атомно-флуоресцентная спектрометрия | 177 |
| Спектрофотометрия и флуориметрия | 179 |
| Экстракция | 179 |
| Другие методы концентрирования | 182 |
| Рентгенофлуоресцентная спектрометрия | 183 |
| Осаждение и соосаждение | 183 |
| Сорбционные методы | 184 |
| Экстракция | 186 |
| Другие методы концентрирования | 187 |
| Искровая масс-спектрометрия | 187 |
| Электронный парамагнитный резонанс | 190 |
| Активационный анализ | 194 |
| Концентрирование до облучения | 195 |
| Концентрирование после облучения (радиохимическое выделение) | 196 |
| Автоматизация нейтронно-активационного анализа | 199 |
| Электрохимические методы | 199 |
| Инверсионная вольтамперометрия | 199 |
| Непосредственное полярографирование экстрактов | 201 |
| Другие методы концентрирования | 202 |
| Каталитрия | 203 |
| Хроматографические методы | 205 |
| Газовая хроматография | 205 |
| Высокоэффективная жидкостная хроматография | 208 |
| Другие методы определения | 208 |
| Литература | 210 |

| | |
|---|------------|
| КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ ОТДЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ | 220 |
| Объекты окружающей среды | 220 |
| Природные и сточные воды | 222 |
| Воздух | 228 |
| Почвы и донные отложения | 229 |
| Минеральное сырье | 230 |
| Металлы, сплавы, другие неорганические вещества и материалы, в том числе вы- сокой чистоты | 235 |
| Методы испарения | 239 |
| Экстракция | 242 |
| Другие методы концентрирования | 250 |
| Органические вещества и биологические объекты | 252 |
| Сухая минерализация | 253 |
| Мокрая минерализация | 254 |
| Другие методы концентрирования | 256 |
| Сочетание методов концентрирования | 257 |
| Литература | 259 |

Научное издание

**Кузьмин Николай Михайлович,
Золотов Юрий Александрович**

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Утверждено к печати
Институтом геохимии
и аналитической химии
им. В.И. Вернадского АН СССР*

Редактор *Е.П. Шумилова*
Художник *Б.К. Шаповалов*
Художественный редактор *Л.В. Кабатова*
Технические редакторы *И.И. Джигоева,
Л.В. Русская*
Корректор *Т.И. Шеповалова*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 39628

Подписано к печати 21.06.88. Т – 12740
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печл. 17,0. Усл.кр.-отт. 17,0. Уч.-изд.л. 21,7
Тираж 1500 экз. Тип. зак. 412. Цена 4р. 70к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12