

УДК 543.063.

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

*Ю. А. Золотов*

Рассмотрены виды аналитического концентрирования и указаны количественные величины, используемые для его описания. Обсуждены основные методы концентрирования — экстракция, сорбция, соосаждение, испарение и другие; сделано сопоставление этих методов. Даны рекомендации о рациональном сочетании методов концентрирования с методами последующего определения микроэлементов, приведены примеры удачных комбинаций. Рассмотрены особенности концентрирования при анализе веществ высокой чистоты и природных вод.

Библиография — 114 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1289
II. Методы концентрирования	1291
III. Сочетание концентрирования и определения	1302
IV. Концентрирование при анализе отдельных объектов	1308

### I. ВВЕДЕНИЕ

Предварительное концентрирование используют в тех случаях, когда относительный предел обнаружения аналитического метода выше реальной концентрации определяемых микроэлементов в образце. Концентрирование обеспечивает удаление матрицы или большей ее части, а иногда и ряда мешающих микрокомпонентов. В полученном концентрате обычно достигается более высокая относительная концентрация микроэлементов, чем в исходном образце. Кроме того, возможность увеличить навеску при использовании концентрирования позволяет определять большие абсолютные количества элементов. В результате можно снизить предел обнаружения микроэлементов, причем иногда весьма значительно — в сто или тысячу раз. Это главная, но далеко не единственная причина широкого применения концентрирования.

Предварительное концентрирование почти обязательно, если микроэлементы распределены в образце негомогенно. Представительная проба должна быть в этом случае довольно большой, и непосредственно анализировать ее трудно, особенно если метод определения требует малой пробы, как, например, искровая масс-спектрометрия или эмиссионный спектральный анализ. Концентрирование с предварительным растворением, плавлением и т. д. и получением небольшого концентратата облегчает получение представительной пробы во многих случаях, например пробирная плавка позволяет концентрировать золото и другие благородные металлы, неравномерно распределенные в образце, из больших навесок природных материалов.

Концентрирование облегчает калибровку, особенно когда отсутствуют стандартные образцы. Оно позволяет получить однотипные концентраты при анализе самых разнообразных объектов, например концентраты на угольном порошке для спектрального анализа. Образцы сравнения готовят в виде таких же концентратов; в этом случае нет необходи-

димости в стандартных образцах для всех разнообразных анализируемых материалов. Концентрирование с полным отделением матрицы весьма желательно при анализе токсичных, радиоактивных или очень дорогих материалов. Кроме того, в ходе разложения образца и концентрирования удобно вводить внутренние стандарты, если они нужны. Иногда концентрирование позволяет расширить число микроэлементов, которые можно определять выбранным методом.

Эти достоинства концентрирования делают его важной стадией определения микроэлементов. Несмотря на развитие новых чувствительных физических методов прямого анализа, значение концентрирования не уменьшается. Напротив, его возможности расширяются, в частности за счет новых комбинаций с методами определения.

С другой стороны, концентрирование приводит к удлинению и усложнению анализа. Оно связано с возможностью потерь определяемых микроэлементов или внесения загрязнений извне. В отдельных случаях уменьшается число определяемых микроэлементов по сравнению с прямым анализом, требуются особые приемы работы, реактивы высокой чистоты, специально оборудованные лаборатории, специфические материалы для аппаратуры. Однако достоинства концентрирования в глазах аналитика имеют гораздо большее значение.

Варианты концентрирования разнообразны. Различают абсолютное и относительное концентрирование. В результате абсолютного концентрирования микроэлементы переводятся из большой массы образца в малую массу, как, например, при упаривании растворителя или при экстракции в малый объем органической фазы. Относительное концентрирование увеличивает соотношение между микроэлементами и главными макрокомпонентами (растворитель к макрокомпонентам в этом случае не относят). Относительное концентрирование — это разделение компонентов при резко различающихся их концентрациях. Часто основная цель относительного концентрирования — замена мешающей определению матрицы на подходящий коллектор, чаще всего меньшей массы. В отдельных случаях, например при концентрировании методом зонной плавки, границу между абсолютным и относительным концентрированием провести трудно; часто одновременно осуществляется концентрирование обоих видов.

В зависимости от цели осуществляют индивидуальное и групповое концентрирование элементов. Концентрирование выполняют либо отделяя матрицу, либо выделяя нужные макрокомпоненты. Отделение матрицы удобно в сочетании с многоэлементными методами определения, например со спектральным анализом, но только в том случае, когда матрица имеет простой состав. Особенно часто удаление матрицы используют в анализе металлов высокой чистоты. Если матрица включает несколько элементов, образующих сложные соединения (геологические и биологические объекты), то часто лучше выделять микроэлементы. Иногда нет необходимости отделять матрицу полностью (в этом случае уместен термин «обогащение»). Однако в большинстве случаев выгоднее в результате концентрирования получить другую матрицу, которая удовлетворяет требованиям последующего определения, упрощает калибровку и т. д. Некоторые такие коллекторы пригодны для определения микроэлементов несколькими методами. Так, графитовый порошок можно анализировать спектральным методом или методом непламенной атомной абсорбции.

Общие вопросы предварительного концентрирования ранее рассмотрены в ряде обзоров и монографий<sup>1-8</sup>.

ТАБЛИЦА 1  
Методы концентрирования микроэлементов, основанные на распределении веществ между двумя фазами

Фазы *		Методы концентрирования
концентрат	матрица	
Жидкость	жидкость	экстракция микроэлементов, экстракция матрицы, распределительная хроматография
Твердое тело	жидкость	сорбция микроэлементов, соосаждение микроэлементов, электролиз и цементация микроэлементов
Жидкость	твердое тело	сорбция матрицы, осаждение матрицы, электролиз матрицы, выщелачивание микроэлементов растворителями, направленная кристаллизация и зонная плавка
Газ	жидкость	испарение микроэлементов
Жидкость	газ	испарение матрицы и мокре озоление
Газ	твердое тело	испарение микроэлементов
Твердое тело	газ	сублимация матрицы, испарение матрицы после химических превращений (сухое озоление и др.)

\* Указаны фазы в ходе и после окончания концентрирования.

При описании концентрирования используют три главные количественные величины — степень извлечения, коэффициент концентрирования и коэффициент разделения: 1) степень извлечения  $R = Q_t/Q_t^0$ , где  $Q_t$  и  $Q_t^0$  — количества микроэлемента в концентрате и в образце соответственно. Обычно  $R$  выражают в процентах; 2) коэффициент концентрирования  $K = (Q_t/Q_m)/(Q_t^0/Q_m^0) = Q_t Q_m^0/Q_m Q_t^0$ , где  $Q_m^0$  и  $Q_m$  — количества матрицы до и после концентрирования соответственно. Очевидно, что при  $R = 100\%$  имеем  $K = Q_m^0/Q_m$ ; 3) коэффициент разделения  $S = (Q_m/Q_t)/(Q_m^0/Q_t^0) = Q_m Q_t^0/Q_m^0 Q_t$ ; видно, что  $S = 1/K$ .

## II. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Для аналитического концентрирования применяют много различных методов. В основу классификации этих методов можно положить природу используемого процесса разделения. При таком подходе следовало бы в первую очередь выделить химические (физико-химические) и физические методы концентрирования. К химическим и физико-химическим методам можно отнести экстракционные и сорбционные методы, осаждение и соосаждение, озоление и другие способы с разложением пробы, частичное растворение матрицы, выщелачивание, электрохимические методы. В группу физических методов попали бы испарение (дистилляция, сублимация), направленная кристаллизация, зонная плавка и некоторые другие приемы концентрирования.

Классифицировать методы можно и на основании числа и характера фаз, принимающих участие в процессе. Наибольшее значение имеют методы, основанные на распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами так, чтобы одна из фаз могла стать концентратом микроэлементов. Такая классификация показана в табл. 1. Однако есть методы, основанные на разделении и в одной фазе: электродиализ, диффузионные методы.

Значение различных методов, конечно, неодинаково. Комиссия по микрохимическим методам и определению следов ИЮПАК сопоставила методы разделения и концентрирования, применяемые в 188 лабораториях мира для определения примесей в химических реактивах<sup>9</sup>. Наиболее

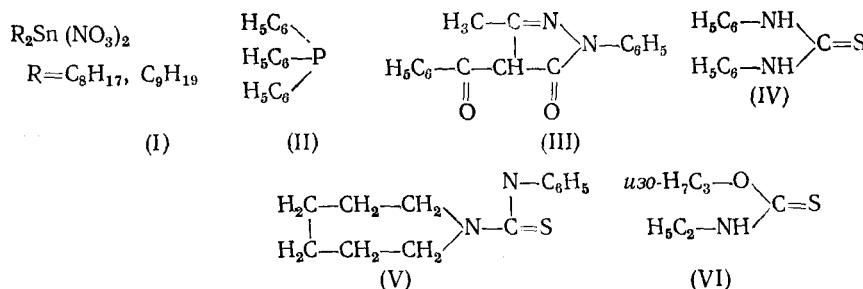
часто использовали экстракцию (79 лабораторий), ионный обмен (21), осаждение комплексов (18), дистилляцию и сублимацию (8) и электролиз (5). Целесообразно подробнее рассмотреть отдельные методы (в последовательности, приблизительно соответствующей частоте их использования).

### 1. Экстракционные методы

Особенно удобны экстракционные методы. Они пригодны и для извлечения в экстракт микроэлементов (индивидуального или группового), и для извлечения матрицы. Важными достоинствами этих методов являются универсальность, простота и быстрота осуществления. Экстракция обычно обеспечивает высокую эффективность концентрирования. Обзор методов экстракции дан в монографии<sup>8</sup>.

При экстракции микроэлементов используют разнообразные экстракционные системы, но особенно часто хелаты. Извлечение микроэлементов возможно, если матрица не взаимодействует с данным реагентом; это реализуется, например, при анализе вод, кислот, солей щелочных металлов, соединений металлов, существующих при экстракции в виде анионов. Обычными реагентами для группового концентрирования являются оксихинолин, дитизон, дитиокарбаматы, особенно диэтил- и пирролидиндитиокарбаматы. Для обеспечения извлечения максимально большого числа элементов экстракцию данным реагентом можно проводить последовательно при нескольких значениях pH или используя смесь реагентов. Например, разработан метод определения 18 примесей в галогенидах щелочных металлов высокой чистоты с использованием смеси купферона, диэтилдитиокарбамата натрия и триоктилфосфиноксида<sup>10</sup>. Все 18 элементов одновременно экстрагируются, затем экстракт упариваются на угольный порошок и анализируют спектральным методом. Реагенты подобраны таким образом, чтобы в условиях экстракции металлов они не переходили в органическую фазу. Триоктилфосфиноксид переходит в экстракт, но не мешает спектральному определению элементов.

В последние годы предложено несколько новых реагентов для экстракционного концентрирования микроэлементов. Уникальной способностью экстрагировать многозарядные анионы обладают динитраты динонил- и диоктилолова (I): эти реагенты хорошо извлекают фосфат и арсенат, хуже, хотя и неплохо, — сульфат, селенит и селенат и слабее экстрагируют однозарядные анионы<sup>11, 12</sup>. Оловоорганические экстрагенты отличаются практически от всех известных ныне экстрагентов; с их использованием разработаны методы концентрирования фосфора, мышьяка и селена, в частности экстракционно-фотометрический метод определения фосфора и мышьяка в ванадии<sup>12</sup>.



Трифенилфосфин (II) предложен для селективного концентрирования следов золота и серебра с последующим атомно-абсорбционным опреде-

лением золота в минералах и цианидных растворах<sup>13</sup> и серебра в горных породах, рудах и минералах<sup>14</sup>. Особенностью этого реагента является то, что он преимущественно взаимодействует с ионами металлов, являющимися по классификации Пирсона<sup>15</sup> мягкими кислотами.

1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (III)<sup>16, 17</sup> пригоден для группового концентрирования ряда элементов. С использованием этого реагента разработаны спектральные методы определения примесей в едком натре и ряде других объектов. Реагент применяется также для избирательного извлечения некоторых элементов перед атомно-абсорбционным<sup>18</sup>, фотометрическим и люминесцентным определениями. Применение этого реагента недавно обобщено в монографии<sup>16</sup>.

Для экстракционного концентрирования халькофильных металлов, особенно серебра и металлов платиновой группы, предложены дифенилтиомочевина (IV) и гексаметиленфенилтиомочевина (V). Эти реагенты позволяют концентрировать благородные металлы с отделением их от цветных. Так, разработан спектральный метод определения всех благородных металлов, кроме осмия, в растворах после разложения природных и технологических материалов, содержащих большие количества никеля, кобальта, железа, марганца, цинка и умеренные количества меди<sup>19</sup>. Метод включает предварительное концентрирование благородных металлов экстракцией в виде комплексов с дифенилтиомочевиной после обработки раствора хлоридом олова(II); пределы обнаружения  $10^{-7}$ — $10^{-5}\%$ . Дифенилтиомочевина применена для концентрирования следов серебра в горных породах, рудах и концентратах<sup>20</sup>, а также меди, серебра и таллия в химических реактивах<sup>21</sup>; в обоих случаях элементы определяли атомно-абсорбционным методом.

Из теоретических вопросов, касающихся проведения экстракции для извлечения микроэлементов с оставлением матрицы в водном растворе, наибольшее значение имеют: проблема влияния неэкстрагирующихся соединений матрицы (высаливание, маскирующее комплексообразование и др.), вопрос о влиянии концентрации микрокомпонента на его коэффициенты распределения и некоторые другие. Здесь есть ряд интересных направлений для исследования.

Извлечение матрицы также имеет большое значение в аналитической практике. Емкость органической фазы должна быть большой и экстракция должна быть достаточно селективной, чтобы нужные микроэлементы полностью оставались в водной фазе. В этом случае хелаты менее пригодны из-за их ограниченной растворимости в органических растворителях; весьма подходящими являются различные ионные ассоциаты, координационно-сольватированные и молекулярные соединения. Интересным и важным общим вопросом является вопрос о влиянии экстрагирующейся матрицы на поведение микроэлементов. В ряде случаев возможна нежелательная сопэкстракция микрокомпонентов. Мы несколько лет занимались этой проблемой (см., например,<sup>22, 23</sup>), обнаружили закономерное и теоретически обоснованное явление подавления экстракции микроэлементов, которое благоприятствует концентрированию этим методом.

Для экстракции матрицы применяются многочисленные экстрагенты. Из новых экстрагентов можно назвать О-изопропил-N-этилтиокарбамат (VI)<sup>24</sup>. Его экстракционная способность детально исследована, разработано несколько методов разделения и концентрирования элементов. Реагент представляет собой жидкость, которая смешивается с органическими разбавителями, поэтому обладает большой емкостью. Соединение (VI) очень хорошо экстрагирует серебро. При извлечении серебра из 1 M раствора азотной кислоты вместе с этим элементом экстрагируются

только ртуть, платина, палладий и частично золото, остальные элементы остаются в водной фазе. При проведении одной стадии экстракции 2 М раствором реагента в хлороформе серебро извлекается на 99,98%, т. е. исчерпывающе. Это использовано для разработки спектрального метода определения 23 примесей в серебре высокой чистоты<sup>25</sup>; пределы обнаружения при коэффициенте концентрирования  $K=50$  составляют  $2 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-6}\%$ . Еще более удобен О-изопропил-N-метилтиокарбамин, поскольку он весьма доступен.

Обычная экстракция обеспечивает коэффициент концентрирования не более 50—100. В этом отношении перспективнее интенсивно развивающаяся экстракционная хроматография<sup>26</sup>, гель-экстракция (см., например,<sup>27</sup>), использование трехфазных экстракционных систем<sup>28</sup>.

Последний способ заключается в следующем. В некоторых экстракционных системах органическая фаза расслаивается на две фазы, причем одна из них — часто очень небольшая по объему — содержит практически весь экстрагированный элемент. Эту фазу можно отобрать и непосредственно использовать для спектрального или атомно-абсорбционного анализа. Предложено несколько методов такого типа (см., например,<sup>29, 30</sup>).

## 2. Сорбционные методы

В многочисленных сорбционных методах концентрирования использованы разнообразные механизмы сорбции — физическая адсорбция, ионный обмен, хемосорбция (комплексообразование). Особенно большое значение имеют ионообменные методы.

Применение обычных высокомолекулярных синтетических ионообменников нередко затрудняется необходимостью иметь дело с большими объемами растворов, однако этот метод применяют во многих лабораториях. Для концентрирования можно использовать статический, динамический и хроматографический варианты ионообменных выделений. Извлекать можно и микроэлементы, и матрицу. Если сорбируют микроэлементы, то их затем для проведения анализа десорбируют либо озоляют сорбент, что, однако, возможно лишь в случае сорбента высокой чистоты. Если есть в наличии очень чистые сорбенты, то полезен непосредственный спектральный (или другой) анализ сорбента-концентрат. Такой прием используют обычно авторы работ<sup>31—33</sup>. Они разработали, например, способ определения примесей в борном ангидrite<sup>31</sup>. Это соединение растворяют в смеси воды и глицерина; образующаяся борноглицериновая кислота не сорбируется ионитами. На катионите в микролонке поглощаются Cu, Ni, Cr и другие микропримеси. Затем ионит переносят в тефлоновую ступку, добавляют хлорид натрия, растирают смесь, добавляют к ней каплю концентрированной серной кислоты. Деструктурированный ионит растирают со спиртом и анализируют спектральным методом.

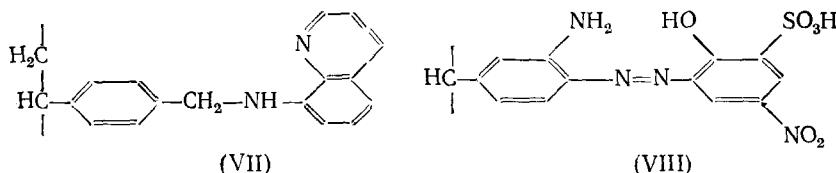
При определении примесей редкоземельных элементов в металлическом уране было использовано концентрирование двухступенчатым ионообменным методом<sup>34</sup>. Сначала примеси сорбировали (с отделением от основной части урана) из сульфатного раствора на колонке с катионитом; редкоземельные элементы элюировали затем соляной кислотой. На второй стадии концентрирования остатки урана сорбировали в виде хлоридного комплекса на анионите; редкоземельные элементы при этом не сорбируются. Таким путем примеси гадолиния, европия и самария можно было определять (используя люминесцентный метод) при концентрациях до  $2 \cdot 10^{-6}\%$ .

Комплексообразование в ионообменном концентрировании используют и для связывания элементов, которые не должны сорбироваться, и

для перевода нужных элементов в хорошо сорбируемую форму. Для этой цели наряду с обычными неорганическими лигандами пригодны многочисленные хелатообразующие органические реагенты. Например, в<sup>35</sup> для концентрирования следов Cu, Zn и Cd на обычном анионите их переводили в анионные комплексы с 2(3'-сульфобензоил)-пиридин-2-пирдилигидразоном; при этом достигался коэффициент концентрирования 300.

Комплексы микроэлементов в определенных условиях хорошо сорбируются активным углем. Известно, что этот сорбент в водных растворах ведет себя как анионит; например, он избирательно поглощает анионные комплексы благородных металлов. С другой стороны, окисленный уголь, т. е. обработанный, например, азотной кислотой, приобретает свойства катионита и хорошо сорбирует многозарядные катионы. Детально изучены сорбционные свойства окисленных углей по отношению к  $\text{Ag}^+$ <sup>36, 37</sup>. Колонки с окисленным углем позволяют концентрировать примеси щелочноземельных металлов из растворов солей щелочных металлов или аммония. Активный уголь способен концентрировать и хелатные комплексы металлов, например диэтилдитиокарбаматы; это используют для концентрирования следов халькофильных металлов.

Большие перспективы имеют, по нашему мнению, различные синтетические хелатные смолы. Наличие огромного числа органических аналитических реагентов, накопленные обширные сведения о взаимодействии их с элементами позволяют создавать смолы с разнообразными группами (как селективного, так и группового действия). Ниже показаны некоторые примеры хелатных смол. Сорбент (VII) сорбирует палладий и платину, сорбент (VIII) — медь<sup>38-40</sup>.

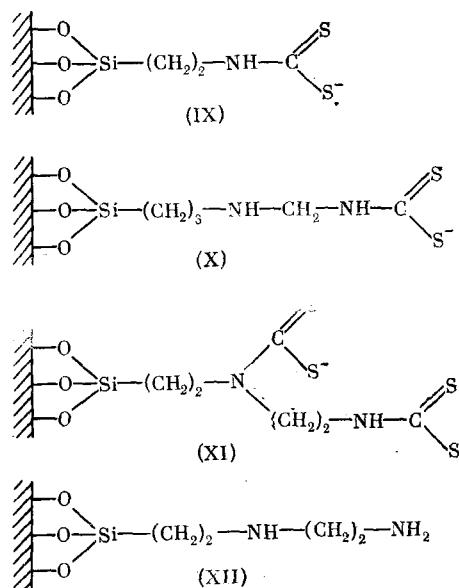


Исследованы и применяются смолы типа Келекс-100<sup>41</sup>, XAD<sup>42</sup> и др.

В настоящее время интенсивно исследуются разнообразные неорганические сорбенты — гидроокиси, сульфиды, фосфаты и др. Например, из 6 М раствора соляной кислоты на сульфиде меди полностью концентрируются медь и золото. Если на неорганических сорбентах концентрировать микроэлементы, они должны быть очень чистыми, что, конечно, нелегко обеспечить.

«Гибридом» неорганических сорбентов и синтетических хелатных смол являются неорганические сорбенты с привитыми органическими функциональными группами. Лейден<sup>43-45</sup> разработал методы концентрирования ионов на силикагеле или мелких шариках стекла с иммобилизованными на их поверхности комплексообразующими группами типа (IX) — (XII).

Диэтилдитиокарбаматная группа в реагентах (IX) — (XI) обеспечивает сорбцию катионов, диаминная группа в (XII) — сорбцию анионов. Сорбция микроэлементов проходит достаточно полно и в статическом варианте. Если нужно выделить следы из большого объема, предпочтительнее колоночный вариант, но в этом случае лучше использовать не силикагель, а стеклянные шарики. После сорбции частицы стекла или силикагеля смешивают с равным количеством порошкообразной целлюлозы, прессуют и полученную таблетку анализируют рентгенофлуоресцентным методом. Можно извлекать элементы из очень



разбавленных растворов, например селен из 2 л воды при концентрации 10 нг/мл.

### 3. Методы соосаждения и осаждения

К числу важнейших методов предварительного концентрирования безусловно относятся методы соосаждения микроэлементов с коллектором и осаждение матрицы. Для соосаждения микроэлементов чаще всего используют аморфные осадки с большой активной поверхностью — гидроокиси, сульфиды и др. Процесс соосаждения на таких осадках можно рассматривать как гетерогенную ионообменную или химическую реакцию, приводящую к образованию твердого раствора или химических соединений микрокомпонента с соединением матрицы.

Выбор коллектора определяется многими факторами. Очень важно, чтобы это было чистое вещество, достаточно полно захватывающее нужные микроэлементы на небольшой массе осадка. Частное требование спектрального анализа: следует использовать элементы с возможно более простым эмиссионным спектром, например гидроокиси Al и Zn, а не Fe или Mn. Иногда в качестве коллектора удобно использовать соединение элемента, который потом может быть удален испарением или каким-либо другим простым способом. Например, в работе <sup>46</sup> после осаждения микроэлементов на сульфиде ртути последнюю удаляли в виде бромида. Некоторые микрокомпоненты легко восстанавливаются до элементного состояния и их соосаждают, например, с элементным теллуром или ртутью.

Коллектор не обязательно вводить в раствор, им может служить часть осаждаемой матрицы; такие приемы концентрирования разрабатывают Чуйко <sup>47, 48</sup>, Якверт <sup>49</sup> и др. Этот способ особенно пригоден в случае гидроокисей. При выделении ряда других осадков нужно «управлять» зарядом микроэлементов, например, переводя их в комплексные анионы. Дело в том, что при выделении части матрицы в виде трудно растворимого кристаллического соединения поверхность осадка обычно имеет положительный заряд. Гидроокиси же сорбируют гидроксил-ион, и поэтому на них это правило не распространяется.

Весьма интересны органические соосадители, введенные в аналитическую практику в 50-х годах, главным образом авторами работ <sup>50-52</sup>. Органические коллекторы легко удаляются, они очень разнообразны, при их применении меньше неконтролируемое соосаждение ненужных микрокомпонентов и вещества матрицы. В отличие от экстракции расход органических реагентов может быть очень небольшим. Для атомно-абсорбционного или фотометрического определения коллектор можно не озолять, а растворять в соответствующим образом подобранном органическом растворителе; полученный раствор непосредственно используют для анализа. В качестве соосадителей применяют оксихинолин, купферон и многие другие реагенты; их можно сочетать с индифферентными соосадителями типа нафталина. В монографии <sup>52</sup> приведено много примеров концентрирования с помощью органических соосадителей. Из работ последних лет следует отметить концентрирование большого числа элементов на салицилфлуоронатах германия и алюминия <sup>53</sup>, концентрирование золота и палладия с дитизоном перед непламенным атомно-абсорбционным определением <sup>54</sup>.

Осаждение матрицы с оставлением концентрируемых микроэлементов в растворе требует больших количеств реактивов, связано со значительной поправкой на холостой опыт, трудоемко. Большая масса осадков способствует потерям микроэлементов за счет соосаждения. Однако в ряде случаев многих из указанных неприятностей можно избежать. Предложено много методов концентрирования, основанных на осаждении матрицы. Например, при анализе свинца высокой чистоты метод осаждения его в виде нитрата из концентрированной азотной кислоты является, видимо, лучшим методом концентрирования примесей в этом элементе <sup>55</sup>. Ряд методов такого типа разработал Карабаш, например, осаждение иодида висмута при спектральном определении примесей в нем <sup>56</sup>.

#### 4. Методы испарения

Методы испарения применяются в нескольких вариантах — простое термическое испарение микроэлементов, испарение после переведения их в летучие соединения, сублимация или дистилляция матрицы непосредственно или после химических реакций перевода в летучие соединения. Простое термическое испарение сопровождается относительно небольшим загрязнением; при использовании же реактивов для получения летучих соединений, особенно соединений матрицы, степень загрязнения возрастает. Потери определяемых элементов возможны во всех случаях, в частности при испарении матрицы. При испарении примесей обычно концентрируют один или небольшое число элементов. При испарении матрицы достигается групповое концентрирование микроэлементов в остатке (с коллектором или без него).

Испарение следов из твердой матрицы требует ее тщательного измельчения, что является, конечно, недостатком метода; кроме того, навески должны быть небольшими (50—100 мг). Для многих примесей эффективна отгонка в вакууме, но она более сложна. Некоторое распространение получила отгонка микроэлементов в токе газа-носителя. Отгонка элементов в токе хлористого водорода с целью анализа двуокиси кремния высокой чистоты — пример удаления примесей при низкой температуре испарения <sup>57</sup>. В этом случае отгоняются и определяются спектральным методом Fe, Ni, Co, Al, Ti, Sn, Mn, In, Ga, Be. Элементы конденсируют на колпачке из чистого угля, который охлаж-

дают водой. Мейер и др.<sup>58</sup> разработали очень чувствительный метод определения селена в меди высокой чистоты методом газовой хроматографии после испарения в токе кислорода. Конденсат в виде двуокиси селена переводят в 5-нитролиазоселенол, который экстрагируют толуолом и определяют газохроматографическим методом. Метод испарения часто применяют для выделения паров ртути, в частности перед атомно-абсорбционным определением (см., например,<sup>59, 60</sup>).

Испарение матрицы осуществляют в том случае, когда она обладает намного более высокой летучестью, чем летучесть определяемых элементов. При атмосферном давлении простое испарение осуществить обычно нелегко; скорость испарения растет с ростом температуры, но последнюю нельзя повышать выше 800°, поскольку появится опасность потери микроэлементов и окисления элементов матрицы. Однако при низкой температуре для испарения большой навески образца требуется много времени. Легко отделяются только такие матрицы, как иод, мышьяк, сурьма, цинк. В связи с этим используют вакуум или ток инертного газа, а еще чаще — различные химические реакции, переводящие вещество матрицы в более летучую форму. Простой и наиболее распространенный способ — сухое озоление, т. е. сжигание на воздухе или в токе кислорода органических веществ и углеродных материалов. Озоление часто используют и как заключительную стадию концентрирования, начатого другими методами. Озоление матрицы возможно в присутствии или в отсутствие коллектора; в присутствии коллектора, например угольного порошка, потери следов меньше. Кроме указанных веществ, сжигание позволяет удалять серу, мышьяк, селен, осмий. Кроме кислорода, химическим, агентом могут служить фтористый водород, хлористый водород, хлор, окись углерода; при этом образуются летучие фториды, хлориды, карбонилы соответственно. Карбонилы, например, никеля, образуются в жестких условиях; окись углерода и сами карбонилы токсичны.

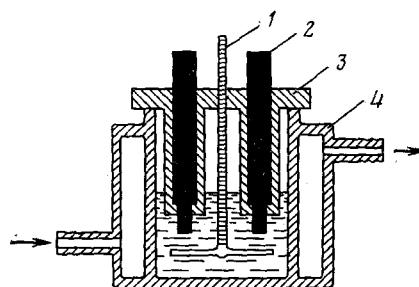
Удаление матрицы из жидкой фазы в газообразную — широко распространенный прием. Самое обычное его применение — это упаривание большого объема анализируемой жидкости на коллектор или без коллектора: при анализе воды, кислот, жидких органических соединений ряда жидких неорганических веществ, например тетрахлоридов олова или кремния. Сюда же можно отнести мокрое озоление органических веществ — метод, требующий большого количества реагентов и связанный с загрязнениями, но обеспечивающий меньшие потери микроэлементов по сравнению с сухим озолением.

### 5. Электрохимические методы

Иногда применяют электрохимические методы — электролиз на твердом металлическом угольном или ртутном электродах, цементацию и др. Одним из наиболее практических вариантов является электрохимическое выделение микроэлементов на угольных дисках или стержнях, которые затем непосредственно используют для спектрального или непламенного атомно-абсорбционного определения. Авторы работ<sup>61-64</sup> выделяли микроэлементы либо на угольных дисках диаметром 4 мм и высотой 1 мм, закрепленных в специальных держателях, либо на торце угольного стержня (рис. 1). Осаждение осуществляли на катоде; анодом служила платиновая проволока. Выделенные микроэлементы затем определяли спектральным методом, используя угольный стержень в качестве электрода дуги. Этот метод применяют при анализе соединений щелочных металлов, алюминия, органических кислот

и др.; определяют содержание Bi, In, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn. В другой серии работ <sup>65-67</sup> похожий способ концентрирования использован для определения следов элементов методом непламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. В качестве электрода, на котором осаждались микроэлементы, использовали нить из платины или вольфрама или графитовый электрод.

Рис. 1. Электролитическая ячейка для выделения примесей на угольные стержни: 1 — платиновый анод; 2 — графитовые катоды; 3 — тefлоновая кассета; 4 — кварцевая ячейка. Стрелки показывают направление движения воды



Для концентрирования ионов из очень разбавленных растворов, а также из растворов неэлектролитов пригоден метод электроосмоса <sup>68-69</sup>. При использовании мембран из окиси алюминия и политетрафторэтилена коэффициенты концентрирования могут достигать  $10^3$ — $10^4$ , а степень извлечения микрокомпонентов 85—99 %. Особая группа электрохимических методов концентрирования — это те методы, которые применяются как составная часть методов инверсионной вольтамперометрии <sup>70</sup>. Некоторых из этих методов мы коснемся ниже.

## 6. Кристаллизационные методы

К числу безреактивных методов концентрирования относятся кристаллизационные методы — направленная кристаллизация и зонная плавка <sup>71</sup>. Достоинства этих методов — универсальность в отношении природы микроэлементов (это групповые методы), легкость автоматизации, малая степень загрязнения (если процесс проводят в замкнутой атмосфере, а температура не слишком велика). В случае необходимости основная часть анализируемого материала может быть возвращена для использования. К недостаткам этих методов относятся большая продолжительность и уменьшение коэффициента разделения при низких концентрациях определяемых элементов, особенно изоморфных с основным веществом.

Метод направленной кристаллизации заключается в том, что слиток полностью расплавляют и начинают кристаллизовать с одного конца; по мере протекания кристаллизации примеси концентрируются в той части слитка, которая затвердевает последней. Направленная кристаллизация намного проще зонной плавки по аппаратурному оформлению. Помимо кристаллизации из высокотемпературных расплавов можно использовать направленную кристаллизацию водно-солевых эвтектик и кристаллогидратов. Во Всесоюзном институте монокристаллов (Харьков) разработан ряд методов концентрирования примесей в галогенидах металлов (см. <sup>72</sup> и др.). Используется вертикальная направленная кристаллизация, в которой расплав перемешивается за счет интенсивной конвекции.

### 7. Частичное растворение матрицы

Оригинальный метод концентрирования, разработанный Яквертом (см., например, <sup>73</sup>), заключается в частичном растворении матрицы в условиях, когда примеси не переходят в раствор, а остаются в остатке

ТАБЛИЦА 2

#### Методы концентрирования микроэлементов в металлах высокой чистоты частичным растворением матрицы

Матрицы	Концентрируемые микроэлементы	Методы определения	Ссылки
Цинк	Ag, Au, Bi, Cd, Co, In, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl	разные методы	73
Алюминий	Bi, Cd, Ga, In, Pb, Tl, Zn	атомно-абсорбционный	74
Свинец *	Благородные металлы	атомно-абсорбционный	75
Галлий	Ag, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd, Sn, Zn	атомно-абсорбционный	76
Ртуть	Au, Pd	фотометрический	77
Кадмий	Ag, Au, Bi, Cu, Ni, Pb, Pd	атомно-абсорбционный	78

\* После пробирной плавки.

матрицы. Это достигается амальгамированием поверхности растворяющего металлического образца. Например, при концентрировании примесей, содержащихся в цинке высокой чистоты, поверхность навески цинка (весом вплоть до 100 г) покрывают 1—5% ртути; затем цинк растворяют в соляной кислоте до тех пор, пока не останется небольшой остаток, в котором концентрируются Bi, Cd, Co, Pb, Ni, In, Tl, Sn, Ag, Au, Pd. Подобные методы разработаны для анализа кадмия, свинца (после пробирной плавки), галлия, алюминия (табл. 2). В случае алюминия <sup>74</sup> степень извлечения примесей >95%, коэффициент концентрирования  $\sim 10^3$ .

### 8. Пробирная плавка

Особый вид предварительного концентрирования — пробирная плавка. При ней в одной операции сочетается разложение образца и концентрирование благородных металлов, например, в расплавленный свинец. В результате достигается отделение благородных металлов от сопутствующих элементов и обеспечивается возможность использования представительной пробы большой массы при анализе руд и продуктов их переработки. Коэффициент концентрирования достигает  $10^2$ — $10^3$ . Пробирная плавка как метод разложения и концентрирования удобна в сочетании с современными высокочувствительными методами определения, например со спектральным или активационным анализом. Пробирная плавка имеет существенное значение при анализе образцов с содержанием благородных металлов  $10^{-7}$ — $10^{-4}\%$ . Метод концентрирования в свинец дает удовлетворительные результаты при определении золота, серебра, платины и палладия. В настоящее время кроме свинца используют олово, сульфид никеля. Найдены условия концентрирования иридия и родия. Теория пробирной плавки разработана плохо, хотя это, видимо, самый старый метод концентрирования, если не считать упаривания.

### 9. Другие методы

Конечно, для предварительного концентрирования используют и другие методы. Среди них флотация, которая применима и для выделения матрицы, и для отделения микрокомпонентов. Матрицу можно

флотировать после ее осаждения, чтобы избежать фильтрования. В качестве примера выделения микрокомпонентов с помощью флотации можно назвать извлечение серебра<sup>79</sup>, ванадия<sup>80</sup> и группы из девяти элементов<sup>81</sup> из морской воды. Применяются также ультрафильтрация, лиофильная сушка, термодиффузия и другие методы.

Как уже говорилось, во многих случаях последовательно используют несколько методов концентрирования, а иногда оригинальные комбинации методов. При анализе органических и биологических материалов концентрированию микроэлементов какими-либо методами почти всегда предшествует озоление. Есть много примеров последовательного использования экстракции и сорбции, осаждения и флотации, экстракции и озоления и т. д. Авторы работы<sup>82</sup> концентрировали германий, комбинируя соосаждение его на гидроокисе железа(III) с последующей экстракцией железа растворами жирных кислот в керосине; германий при этом соэкстрагируется с железом, которое извлекается прямо из осадка гидроокиси.

Разработан комбинированный метод концентрирования благородных металлов при определении их в природных и промышленных материалах<sup>83</sup>. После разложения образца следы благородных металлов соосаждают из раствора на сульфиде меди в присутствии 2-меркапто-бензиазола. На второй стадии определяемые элементы отделяют от меди сорбцией на хелатном сорбенте. После концентрирования благородные металлы определяют спектральным, атомно-абсорбционным или нейтронно-активационным методом.

## 10. Сопоставление методов

Сопоставление методов концентрирования является трудной задачей. Сопоставление едва ли можно делать безотносительно к объекту анализа и к методу анализа концентрата. При учете же этих факторов результат сопоставления может оказаться самым разным. Авторы<sup>84</sup> сравнили экстракцию матрицы, дистилляцию, ионный обмен и направленную кристаллизацию как методы концентрирования микроэлементов при анализе сурьмы высокой чистоты. Примеси в концент-

Метод концентрирования	Коэффициент концентрирования				
	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$
Экстракция	■	■■■			
Экстракционная хроматография	■■■■	■■■■			
Ионный обмен	■■■■■	■■■■■			
Соосаждение	■■■■	■■■■			
Направленная кристаллизация	■■■				
Частичное растворение матрицы	■■■■■	■■■■■			
Пробирная плавка	■■■■	■■■■			

Рис. 2. Достигаемые значения коэффициентов концентрирования в случае применения разных методов предварительного концентрирования

рате определяли спектральным методом. По сумме показателей лучшим способом они признали экстракцию матрицы.

Одной из важных характеристик методов концентрирования является коэффициент концентрирования. Мы попытались сравнить методы по этому показателю (рис. 2). Надо иметь в виду, что это лишь один из показателей; часто не меньшее значение имеют другие параметры.

### III. СОЧЕТАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Следует рассмотреть пути рационального сочетания методов концентрирования с методами последующего определения. Естественно, что методы многоэлементного определения логично сочетать с методами группового концентрирования. Коллектор, т. е. матрицу для концентрата, желательно выбирать таким образом, чтобы в наибольшей степени удовлетворить требованиям выбранного метода определения: угольный порошок оптимален для спектрального анализа, органический экстракт — для пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и т. д. Нет смысла сочетать высокоточный метод определения с методом концентрирования, который не обеспечивает хорошей воспроизведимости результатов, и наоборот.

Можно выделить две группы аналитических приемов, которые являются результатом сочетания концентрирования и определения. В приемах первой группы концентрирование и определение органически не связаны; здесь последовательно используют более или менее независимые методы концентрирования и определения. Свойства концентрата не оказывают существенного влияния на определение. В таких случаях при определении в известной мере безразлично, каким путем проведено концентрирование — был ли, например, использован ионный обмен, экстракция с последующей реэкстракцией или другой способ. При этом для определения может быть получен, например, концентрат в виде водного раствора, лишь в малой степени отражающего историю обработки образца; такой раствор может быть проанализирован различными методами. Ясно, что комбинации методов концентрирования и анализа подобного рода — а они давно и очень широко распространены — не имеют существенных особенностей, которые следовало бы подробно обсуждать.

Однако иногда свойства концентрата оказывают существенное влияние на последующее определение. В этом случае появляются специфические особенности комбинации, которая уже является не просто последовательным применением двух методов: появляется новое качество. Например, если при пламенном атомно-абсорбционном анализе водных растворов не очень существенно, каким методом проводилось выделение определяемых элементов, то при атомно-абсорбционном анализе органических экстрактов появляются важные особенности. Они связаны с иной вязкостью органических растворителей по сравнению с водой, с их горючестью; многое меняется в механизме процессов в пламени. Особенности эти столь заметны, что появляется необходимость отделить такие методы от обычных. Примерно такая же картина наблюдается при сочетании экстракции с фотометрическим определением, если определение проводится непосредственно в органической фазе. За последние годы экстракционное выделение пытаются сочетать с непосредственным полярографированием экстрактов. Очевидно, что полярография таких органических растворов отличается от полярографии водных растворов.

Об очень тесном сочетании разделения и определения веществ можно говорить еще и в несколько ином смысле. Мы знаем примеры объединения процессов разделения и определения в одном приборе,

как, например, в газовых хроматографах. Аналогичное объединение достигается в современных жидкостных хроматографах высокого давления. На примере газовой хроматографии яснее всего видна целесообразность как-то выделить методы рассматриваемой группы. Комбинированные приемы второй группы можно назвать гибридными методами.

Рассмотрим теперь конкретные примеры сочетания предварительного концентрирования с некоторыми наиболее важными методами определения.

Большое значение концентрирование имеет для *спектрального анализа*. Концентрирование в этом методе применяется уже более 25 лет; в числе первых были работы<sup>88-89</sup> и др. К концентрированию обращаются в тех случаях, когда прямой анализ не позволяет достичь нужного относительного предела обнаружения, а также в других случаях, которые обсуждались выше. Матрицу целесообразно отделять полностью, если она мешает определению микроэлементов в результате наложения спектральных линий или из-за неблагоприятного значения потенциала возбуждения основного элемента. Полезно перевести образцы в единую физико-химическую форму, чтобы использовать единую серию образцов сравнения. Кроме того, повышение концентрации микроэлементов в концентрате по сравнению с образцом освобождает от необходимости использовать ненадежные образцы сравнения с предельно низким содержанием определяемых элементов. В результате концентрирования уменьшаются флуктуации результатов спектрального анализа из-за неравномерности распределения микроэлементов в образце<sup>2</sup>. Все это обусловливает широкое использование рассматриваемой комбинации (в СССР эти сочетания называют *химико-спектральными методами*).

В этих методах выгодно применять групповое концентрирование всех микроэлементов, которые нужно определять. Иногда не обязательно отделять матрицу полностью, достаточно провести обогащение. В любом случае концентрат должен быть в форме, удобной для непосредственного возбуждения спектра микроэлементов: последние должны быть сконцентрированы в коллекторе малой массы или на небольшой поверхности электрода.

Рассмотрим требования к коллектору (матрице концентрата), предъявляемые спектральным анализом. Это должно быть вещество, устойчивое при хранении, негигроскопичное, с простым эмиссионным спектром входящих в его состав элементов. Вещество коллектора должно легко получаться в воспроизводимой форме в результате небольшого числа простых операций. Желательно, чтобы оно было относительно труднолетучим: это способствует равномерному поступлению микроэлементов в электрический разряд при проведении спектрального анализа. Этим требованиям удовлетворяет угольный (графитовый) порошок, часто с добавкой хлорида натрия. Разработано очень много конкретных методик химико-спектрального анализа, основанных на использовании такого коллектора. Примеры приведены в табл. 3.

Один из приведенных в табл. 3 методов<sup>90</sup> можно рассмотреть подробнее. В работе определяли малые примеси ( $10^{-6}$ — $10^{-4}\%$ ) сурьмы, олова, свинца, висмута, цинка, кадмия и меди в легированных сталях. Указанные элементы экстрагировали метилизобутилкетоном из раствора, содержащего 1  $M$  иодида аммония и 2,3  $M$  серной кислоты, реэкстрагировали 15%-ной перекисью водорода в 2,5  $M$  растворе серной кислоты и реэкстракт упаривали на 10  $mg$  угольного порошка. Затем концентрат прокаливали при 350—400°. Спектральное определение

ТАБЛИЦА 3:

Примеры спектральных определений с предварительным концентрированием микроэлементов \*

Объект анализа	Метод концентрирования	Концентрируемые элементы	Предел обнаружения, %	Ссылки
Серебро высокой чистоты	экстракция матрицы	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Te, Ti, V, Zn, Zr	$10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$	25
Легированные стали	экстракция микроэлементов	Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn	$10^{-6}$ — $10^{-4}$	90
Водные растворы	экстракция микроэлементов	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V	—	17
Иодид натрия	экстракция микроэлементов	Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn	$10^{-7}$ — $10^{-5}$	10
Растворы после разложения руд и концентратов	экстракция микроэлементов	Ag, Au, Ir, Pb, Pt, Rh, Ru	$10^{-6}$ — $10^{-4}$	19
То же	сорбция на CuS и хелатной смоле	Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru	$10^{-7}$ — $10^{-5}$	83
Алюминий, галлий, арсенид галлия, фосфид индия	соосаждение на $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , $\text{In}_2\text{S}_3$	Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn	$10^{-7}$ — $10^{-5}$	91
Горные породы и минералы	экстракция микроэлементов	Au, Ag	$5 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	92

\* Во всех случаях коллектором служил угольный порошок.

проводили методом фракционной дистилляции с носителем — иодидом калия. Пределы обнаружения на спектрографе средней дисперсии  $10^{-6}$ — $10^{-4}\%$ , относительное стандартное отклонение 0,09—0,36. Применение спектрографа с высокой дисперсией позволяет снизить пределы обнаружения до  $10^{-7}$ — $10^{-5}\%$ .

Имеется специфический прием концентрирования для спектрального анализа — метод испарения, прообразом которого является метод фракционной дистилляции <sup>93</sup>. Метод испарения разработан авторами работ <sup>94, 95</sup> применительно к анализу чистых атомных материалов в двух вариантах — испарение на воздухе и в вакууме. Тугоплавкую порошковую пробу (особенно окислы) помещают в графитовый стаканчик (рис. 3) и нагревают током большой силы в графитовой печи, зажатой между графитовыми щечками медных электродов (эти электроды охлаждаются водой). Пары испаряющихся микроэлементов конденсируются на охлаждаемом графитовом или медном капсюле, который затем служит электродом дуги при спектральном анализе. При анализе проб средней летучести, например кремния, можно использовать двухстадийную отгонку микроэлементов. В качестве приемника на первой стадии служит охлаждаемый графитовый стаканчик. На второй стадии микроэлементы отгоняют из стаканчика на капсюль-электрод. Этот прием обеспечивает более глубокое удаление матрицы. В ряде исследований летучие матрицы, например окислы молибдена или хрома, предварительно переводили в нелетучие карбиды.

Сочетание предварительного концентрирования с атомно-абсорбционной спектрометрией осуществляется чаще всего в варианте экстракция — пламенная атомная абсорбция с непосредственным распылением экстракта в пламя. Преимущество этого метода по сравнению с

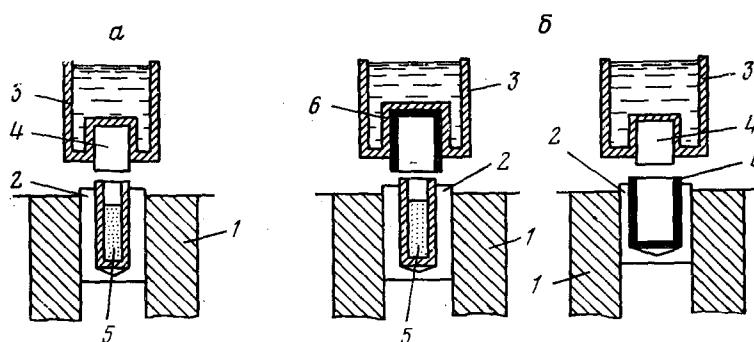
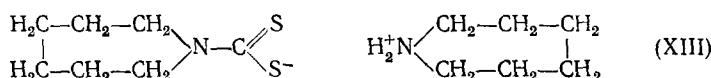


Рис. 3. Устройство для нагрева образца и конденсации элементов в одноступенчатом (а) и двухступенчатом (б) методах испарения: 1 — графитовые щечки охлаждаемых водой медных электродов; 2 — графитовый тигель; 3 — охлаждаемый водой медный держатель приемников конденсата; 4 — капсюль-приемник конденсата; 5 — графитовый стаканчик с порошком пробы; 6 — стаканчик-приемник первого конденсата

атомно-абсорбционным определением элементов в водном растворе заключается в снижении предела обнаружения, ускорении и упрощении анализа. Исключаются операции упаривания экстрактов, реэкстракции и др., которые приводят к увеличению поправки на холостой опыт при определении распространенных элементов. Иногда, если используют хорошо горящий органический растворитель, можно обойтись даже без горючего газа. Концентрирование используют и в сочетании с непламенной атомно-абсорбционной спектроскопией.

Высокая селективность атомно-абсорбционного определения позволяет концентрировать (например в экстракт) группу микроэлементов. Поэтому наряду с индивидуальной экстракцией элементов применяется групповое извлечение. Широко распространена для этой цели экстракция хелатов — комплексов с оксихинолином,  $\beta$ -дикетонами, ксантофеном и особенно с дитиокарбаматами. В качестве растворителя мало пригодны хлороформ или четыреххлористый углерод, а также бензол (из-за его токсичности). Подходящими растворителями для пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии являются метилизобутилкетон (МИБК) и бутилацетат. Для группового извлечения микроэлементов большое значение приобрела система пирролидиндитиокарбамат аммония (ПДТК) — метилизобутилкетон; разработано много методов анализа вод, биологических и других объектов с использованием этой системы. Например, опубликована работа <sup>96</sup>, в которой, осуществляется прямая экстракция свинца и кадмия из вина; содержащиеся в вине сахар и кислоты не извлекаются.

Вместо ПДТК успешно используется <sup>97, 98</sup> гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония (XIII).



Этот реагент получают из гексаметиленамина, который является побочным продуктом при получении нейлона и легко доступен. Разработано несколько методик с использованием этого реагента, например определения Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn в морской воде <sup>98</sup>.

Созданы устройства для автоматического экстракционного концентрирования; в частности, использование приборов фирмы «Technicon» позволяет обрабатывать 60 проб в час<sup>99</sup>. Другой вариант экстракционного концентрирования разработан для использования в сочетании с шестиканальным атомно-флуоресцентным спектрофотометром; он дает возможность обрабатывать 25 проб в час<sup>100</sup>. Полезен так называемый инъекционный метод атомно-абсорбционного определения малых количеств веществ и анализа концентратов<sup>101</sup>.

Примеры методов атомно-абсорбционного определения микроэлементов в различных объектах приведены в табл. 4. Особенности сочетания экстракции с атомной абсорбцией подробно рассмотрены в монографиях<sup>58, 105</sup> и обзоре<sup>106</sup>.

В рентгенофлуоресцентном анализе используют групповое, реже индивидуальное концентрирование. Концентрат в этом случае должен получаться по возможности в виде твердого образца, который можно

ТАБЛИЦА 4

Примеры атомно-абсорбционных определений с предварительным экстракционным концентрированием микроэлементов

Определяемые элементы	Объект анализа	Основной экстракционный реагент	Предел обнаружения, %	Ссылки
Ag	породы, руды, концентраты	дифенилтиомочевина	$10^{-6}$	20
Ag, Cu, Tl	галогениды металлов (химикаты)	дифенилтиомочевина	$10^{-7}$ — $10^{-6}$	21
Ag	породы, руды, минералы	трифенилфосфин	$10^{-6}$	15
Au	минералы, цианидные растворы	трифенилфосфин	$10^{-4}$ ( $2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл)	14
Cu, Fe, Mo, V, Zn	тетрахлорид титана	триоктиламин	$2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	102
Bi, Cu, Fe, Pb, Sb, Sn, Zn	легированные стали	триоктиламин	$10^{-5}$ — $10^{-4}$	103
Fe	галогениды натрия и калия	дитизон, тетрафенилборат натрия	—	104

непосредственно анализировать. В противном случае приходится последовательно проводить несколько операций: например, после экстракции органическую фазу часто разрушают и микроэлементы сорбируют на порошке целлюлозы или на силикагеле с привитыми к нему функциональными группами. Удобно проводить экстракцию легкоплавкими экстрагентами при повышенной температуре. В этом случае концентрат сразу можно запрессовать в таблетку и подвергнуть анализу. Авторы работ<sup>43—45</sup> при анализе вод сорбируют микроэлементы на силикагелевых шариках с привитыми хелатообразующими группами.

Широко применяется сочетание концентрирования, особенно экстракционного, со спектрофотометрическим определением в видимой и УФ-областях спектра. Обычно используют индивидуальное концентрирование или последовательно извлекают несколько элементов. Матрицу отделяют в этом случае очень редко. Чаще всего для концентрирования используют тот же реагент, который с определяемым элементом дает окрашенный комплекс. Однако применяются и два разных реагента: на первой стадии для выделения микрокомпонента используют более селективный реагент, а затем в экстракт вводят реагент, который может быть и не столь селективным, но зато является наиболее подходящим с точки зрения фотометрии. Разумеется, последний вариант более часто осуществляют после реэкстракции или разрушения экстракта. Можно отметить способ концентрирования меди, цинка, кадмия, ртути, марганца и никеля в виде комплексов с 1-(2-пиридила-

зо)-2-нафталом (ПАН), концентрирование осуществляют с помощью оптически прозрачной мембраны, состоящей из поливинилхлорида, трикрезилфосфата и ПАН<sup>107</sup>. Мембрану погружают в анализируемый раствор, затем извлекают, промывают, сушат и фотометрируют.

В работах<sup>108, 109</sup> предварительное концентрирование использовано в новом сочетании — с *искровой масс-спектрометрией*. После отделения путем экстракции от матрицы микроэлементы наносят на коллектор, в качестве которого выбрана окись алюминия высокой чистоты. В работе<sup>108</sup> при определении восьми микроэлементов в стали их экстрагировали из иодидного раствора метилизобутилкетоном, затем реэкстрагировали разбавленным раствором серной кислоты в присутствии перекиси водорода и упаривали на окиси алюминия. После прокаливания концентрат анализировали с помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой. Подобная же методика разработана для определения примесей в серной кислоте. Другой, частный вариант предложен в<sup>109</sup> для определения микроколичеств благородных металлов в природных и промышленных объектах. Из раствора соляной кислоты, содержащего медь и другие цветные металлы, благородные металлы экстрагируют в виде комплексов с гексаметиленфенилтиомочевиной, причем одновременно экстрагируется медь(I). Экстракт упаривают и прокаливают; при этом получается концентрат на окиси меди, который и анализируют с помощью масс-спектрометра; медь не мешает определению.

Метод искровой масс-спектрометрии позволяет определять очень малые количества по крайней мере 60—70 элементов, поэтому его целесообразнее использовать в сочетании с методами концентрирования, основанными на удалении матрицы.

Концентрирование имеет применение в *активационном анализе*. Есть два принципиально разных способа использования концентрирования микроэлементов в этом методе: концентрирование до облучения и после него. Отделение матрицы до облучения необходимо в том случае, когда она сильно активируется и образующиеся при этом радиоизотопы имеют большие периоды полураспада. В результате концентрирования можно отделить также и те сильно активирующиеся микропомощники, которые не нужно определять. Однако концентрирование до облучения сводит на нет одно из главных преимуществ активационного анализа — отсутствие поправки на холостой опыт. Это преимущество метода проявляется при концентрировании после облучения. В аналитической практике используют оба варианта, но чаще второй.

Можно назвать два основных направления использования предварительного концентрирования в *электрохимических методах* анализа. Первое из них — инверсионная вольтамперометрия. Микроэлементы предварительно электрохимически концентрируют на твердом или ртутном электроде, затем определяют при анодном растворении. В случае катионов на электроде можно получать металлический осадок; это можно, например, сделать на стеклоуглеродном электроде, который химически стоек и механически прочен. При определении анионов используют метод концентрирования, заключающийся в образовании на металлическом электроде (например, серебряном) пленки труднорасторвимого соединения материала электрода с определяемым анионом.

Другое направление — полярография экстрактов, содержащих микроэлементы. В экстракт перед полярографированием вводят фоновый электролит и растворитель-гомогенизатор, например, метанол. Такая комбинация ускоряет анализ, так как устраняет необходимость разлагать экстракт или проводить реэкстракцию. Кроме того, селективность

полярографирования складывается с селективностью экстракционного концентрирования. Например, в <sup>110</sup> разработан метод определения легирующей добавки индия в сложном полупроводнике CdSiAs<sub>2</sub>: индий при pH 1,2 экстрагируют хлороформом в виде хелата с 1-фенил-3-метил-4-бензоиллиразолоном-5; кадмий и мышьяк не влияют на экстракцию индия. В качестве фона использован раствор бромида аммония в метаноле. Подобных работ опубликовано довольно много; например, такие исследования выполнены в работах <sup>111</sup>, <sup>112</sup>. Первый обзор экстракционно-полярографических методов был опубликован в 1969 г. <sup>113</sup>; в настоящее время таких обзоров имеется несколько.

Любопытно «двойное» концентрирование, предложенное автором работы <sup>114</sup>. Метод сочетает экстракционное концентрирование с последующим электрохимическим концентрированием на электроде. В этом варианте объединены оба направления, о которых шла речь выше.

#### IV. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ОТДЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Целесообразно рассмотреть особенности концентрирования при анализе некоторых важных конкретных объектов. Особенно часто концентрирование используют при анализе веществ высокой чистоты, природных вод, геологических объектов.

При анализе веществ высокой чистоты особенно велики требования к чистоте воздуха, посуды, аппаратуры, применяемых реактивов. Иногда предпочтительны методы концентрирования, не требующие использования реагентов: термическое испарение матрицы, кристаллизационные методы и др. При выборе метода концентрирования следует принимать во внимание историю чистого вещества: как правило, метод концентрирования должен быть отличным от метода, применявшегося для очистки данного вещества.

Особое значение при анализе чистых веществ имеет проблема холостого опыта. Обычно это опыт, в котором используют то же количество реактивов и те же условия, что и в реальном концентрировании, но без анализируемого вещества. Определенное в таком холостом опыте содержание элемента представляет собой поправку, которую вносят в результат анализа. Такой холостой опыт проводят часто, но он не вполне правилен. Дело в том, что степень загрязнений или потеря микроэлементов в присутствии анализируемого вещества может быть не такой, как в холостом опыте. Кроме того, остатки матрицы в реальном концентрате могут менять условия определения микроэлементов по сравнению с концентратом холостого опыта, где таких остатков нет. Предложено несколько способов преодолеть это противоречие, однако обсуждать их здесь невозможно. Можно только указать на целесообразность применения приема, основанного на использовании различных навесок анализируемого образца.

Интересны высказанные в работах <sup>6</sup>, <sup>7</sup> соображения об устранении и снижении ошибок, вызываемых концентрированием. Один из предложенных там путей — тесное сочетание операций разложения, концентрирования и детектирования, совмещение их во времени и в пространстве, желательно в одном замкнутом объеме. Кроме того, полезен переход к микро- и ультрамикрометодам.

Другой важный объект, при анализе которого широко применяется концентрирование, — это природные воды. Не обсуждая этой проблемы детально, следует только подчеркнуть важность состояния микроэлементов в водах, которое не всегда учитывают. Очень часто микроэлементы присутствуют в воде в форме растворимых комплексов с при-

родными и техногенными органическими веществами, а также в форме коллоидов.

Некоторые методы позволяют проводить прямое концентрирование микроэлементов, без предварительной обработки воды; например, в виде комплексов с гексаметилендиокарбаматом гексаметиленаммония можно экстрагировать бутилацетатом Cu, Co, Zn, Mn, Cd, In, без какой бы то ни было предварительной подготовки. Однако, как правило, требуется предварительное разрушение указанных комплексов, для чего воду обрабатывают окислителями, например персульфатом.

Еще большее значение проблема комплексообразования имеет при анализе поверхностных пресных вод. Комплексообразование ионов металлов с гуминовыми и фульвокислотами и с другими содержащимися в водах органическими веществами сильно влияет на степень концентрирования микроэлементов методами экстракции, сорбции, соосаждения. Полное концентрирование обычно возможно только после предварительного разрушения этих органических веществ.

В заключение следует отметить, что в данном обзоре освещена только часть большой проблемы аналитического концентрирования микроэлементов. Не рассматривались, например, вопросы правильности и воспроизводимости анализа и влияния концентрирования на эти характеристики, о контроле степени концентрирования, требованиях к описанию методов концентрирования и т. д. К числу важных проблем, которые ждут своего решения, относятся проблемы автоматизации концентрирования, более тесного сочетания его с разложением образцов и конечным определением микроэлементов, создания новых простых и быстрых безреактивных методов концентрирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. G. Koch, G. A. Koch-Dedic, *Handbuch der Spurenanalyse*, Bd. 1, 2, Springer-Verlag, Berlin, 1974.
2. Х. И. Зильберштейн, М. П. Семов, О. Н. Никитина, З. Г. Фраткин, Спектральный анализ чистых веществ, «Химия», Л., 1971, стр. 226.
3. Физические методы анализа следов, ред. Дж. Моррисона, «Мир», М., 1969.
4. Т. Г. Манова, В сб. Химические реагенты и препараты (Труды ИРЕА), М., 1965, вып. 27, с. 5.
5. R. Bock, *Methoden der analytischen Chemie. Eine Einführung*, Bd. 1, (Trennungsmethoden), Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
6. G. Tölg, *Talanta*, 21, 327 (1974).
7. G. Tölg, *Pure Appl. Chem.*, 44, 645 (1975).
8. Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин, Экстракционное концентрирование, «Химия», М., 1971.
9. M. Pinta, *Pure Appl. Chem.*, 37, 483 (1974).
10. Л. И. Павленко, О. М. Петрухин, Ю. А. Золотов, А. В. Каракин, Г. Н. Гаврилина, И. Е. Туманова, Ж. аналит. химии, 29, 933 (1974).
11. Б. Я. Спиваков, В. М. Шкинев, Ю. А. Золотов, Там же, 30, 2182 (1975).
12. В. М. Шкинев, Б. Я. Спиваков, В. А. Орлова, Т. М. Малютина, Т. И. Кириллова, Ю. А. Золотов, Там же, 33, 922 (1978).
13. Б. Л. Серебряный, Н. Л. Фишкова, О. М. Петрухин, Э. Е. Раковский, Ж. аналит. химии, 28, 2333 (1973).
14. Н. Л. Фишкова, О. М. Петрухин, Там же, 27, 645 (1972).
15. О. М. Петрухин, Ю. А. Золотов, Л. А. Изосенкова, Ж. неорган. химии, 16, 3285 (1971).
16. Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин, Экстракция металлов ацилпиразолонами, «Наука», М., 1977.
17. Ю. А. Золотов, Н. Т. Сизоненко, Э. С. Золотовицкая, Е. И. Яковенко, Ж. аналит. химии, 24, 20 (1969).
18. Y. Akata, T. Nakai, F. Kawataga, *Bunseki Kagaku*, 25, 496 (1976).
19. Г. А. Воробьева, Ю. А. Золотов, Л. А. Изосенкова, А. В. Каракин, Л. И. Павленко, О. М. Петрухин, И. В. Серякова, Л. В. Симонова, В. Н. Шевченко, Ж. аналит. химии, 29, 497 (1974).
20. Г. А. Валл, М. В. Усольцева, И. Г. Юделевич, И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, Там же, 31, 27 (1976).

21. В. П. Шабурова, И. Г. Юделевич, И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, Там же, 31, 255 (1976).
22. Ю. А. Золотов, В. И. Голованов, Там же, 26, 1880 (1971).
23. Ю. А. Золотов, В. В. Багреев, И. М. Кутыев, *Anal. Chim. Acta*, 78, 397 (1975).
24. И. В. Серякова, Г. А. Воробьева, А. В. Глемботовский, Ю. А. Золотов, Там же, 77, 183 (1975).
25. Ю. А. Золотов, Н. Г. Ванифатова, Т. А. Чанышева, И. Г. Юделевич, Ж. аналит. химии, 32, 317 (1977).
26. Extraction Chromatography, ed. T. Braun, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
27. Y. Sekizura, T. Koijima, T. Yano, K. Ueno, *Talanta*, 20, 979 (1973).
28. В. П. Живописцев, И. Н. Поносов, Е. А. Селезнева, Ж. аналит. химии, 18, 1432 (1963).
29. В. П. Живописцев и др., Ж. прикл. спектроскопии, 11, 779 (1969).
30. Б. И. Петров, Ю. А. Махнев, В. П. Живописцев, Ж. аналит. химии, 28, 911 (1973).
31. З. И. Отмахова, О. В. Чашина, Г. В. Кащенко, Зав. лаб., 42, 146 (1976).
32. З. И. Отмахова, О. В. Чашина, Г. А. Катаев, Там же, 35, 685 (1969).
33. З. И. Отмахова, О. В. Чашина, Н. И. Слезко, Г. А. Катаев, в кн. Арсепид галлия. Томск. политехн. ин-т, Томск, 1969, стр. 476.
34. Л. И. Аникина, В. В. Багреев, Т. С. Добролюбская, Ю. А. Золотов, А. В. Каракин, А. З. Миклишанский, Н. Г. Никитина, П. Н. Палей, Ю. В. Яковлев, Ж. аналит. химии, 24, 1014 (1969).
35. J. E. Going, G. Weselberg, G. Andrejat, *Anal. Chim. Acta*, 81, 349 (1976).
36. И. А. Тарковская, Укр. хим. ж., 33, 414 (1967).
37. И. А. Тарковская, в сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968.
38. Г. В. Мясоедова, Г. И. Малофеева, О. П. Швоеева, Е. В. Илларионова, С. Б. Савин, Ю. А. Золотов, Ж. аналит. химии, 32, 645 (1977).
39. Г. В. Мясоедова, Л. И. Большакова, С. Б. Савин, Там же, 28, 2324 (1973).
40. Г. В. Мясоедова, И. И. Антокольская, Л. И. Большакова, О. П. Швоеева, С. Б. Савин, Там же, 29, 2104 (1974).
41. T. M. Florence, G. E. Batley, *Talanta*, 23, 179 (1976).
42. J. S. Fritz, E. M. Moyers, Там же, 23, 590 (1976).
43. D. E. Leiden, G. H. Luttrell, *Anal. Chem.*, 47, 1612 (1975).
44. D. E. Leiden, G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho, Там же, 48, 67 (1976).
45. D. E. Leiden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. De Angelis, *Anal. Chim. Acta*, 84, 97 (1976).
46. Л. И. Павленко, Г. И. Малофеева, Л. В. Симонова, О. Ю. Андрющенко, Ж. аналит. химии, 29, 1122 (1974).
47. Н. В. Ковалева, В. Т. Чуйко, Там же, 28, 1985 (1973).
48. В. Т. Чуйко, А. А. Кравцова, Н. В. Ковалева, Там же, 27, 85 (1972).
49. E. Jackwerth, E. Döring, J. Lohmar, *Z. Anal. Chem.*, 253, 195 (1971).
50. И. И. Кузнецов, Ж. аналит. химии, 9, 199 (1954).
51. Г. В. Мясоедова, Там же, 21, 598 (1966).
52. В. И. Кузнецов, Т. Г. Акимова, Концентрирование актинионидов соосаждением с органическими соосадителями, Атомиздат, М., 1968.
53. В. А. Назаренко, И. М. Грекова, в сб. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Реф. докл. и сообщ., № 5, «Наука», М., 1975, стр. 71.
54. E. Jackwerth, P. G. Willmer, *Talanta*, 23, 197 (1976).
55. E. Jackwerth, *Pure Appl. Chem.*, 51, № 5 (1979).
56. Л. С. Крауз, А. Г. Карабаш, Ш. И. Пейзуллаев, В. М. Липатова, В. С. Молева, Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 175 (1960).
57. Х. И. Зильберштейн, М. П. Семов, Изв. СО АН СССР, № 9, серия хим. наук, вып. 4, 72 (1967).
58. A. Meyer, E. Grallath, G. Kaiser, G. Tölg, *Z. Anal. Chem.*, 281, 201 (1976).
59. A. B. Carel, *Anal. Chim. Acta*, 78, 479 (1975).
60. Р. А. Виткун, Т. Б. Кравченко, Ю. В. Зелюкова, Н. С. Полуэктов, Зав. лаб., 41, 663 (1975).
61. В. З. Красильщик, Г. А. Штейнберг, А. Ф. Яковлева, Ж. аналит. химии, 26, 1897 (1971).
62. В. З. Красильщик, Г. А. Штейнберг, Там же, 26, 1903 (1971).
63. В. З. Красильщик, Т. Г. Манова и др., Зав. лаб., 39, 935 (1973).
64. В. З. Красильщик, Т. Г. Манова, Ж. аналит. химии, 30, 971 (1975).
65. W. Lund, B. V. Larsen, *Anal. Chim. Acta*, 70, 299; 72, 57 (1974).
66. W. Lund, B. V. Larsen, N. Gundersen, Там же, 81, 319 (1976).
67. Y. Thomassen, B. V. Larsen, F. J. Langmyhr, W. Lund, Там же, 83, 103 (1976).
68. Л. Н. Москвин и др., Атомная энергия, 36, 198 (1974); 39, 94 (1975).
69. Л. Н. Москвин, Н. Н. Калинин, Л. А. Годон, С. Б. Томилов, Г. И. Кизым, Ж. аналит. химии, 31, 2396 (1976).

70. Х. З. Брайнина, Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз, «Химия», М., 1972.
71. H. E. Usdowski, Fraktionierung der Spurenelemente bei der Kristallisation, Springer Verlag, Berlin, 1975.
72. А. Б. Бланк, В. Г. Чепурная, Л. П. Экспериандова, В. Я. Вакуленко, Ж. аналит. химии, 29, 1705 (1974).
73. E. Jackwerth, E. Döring, J. Lohmar, G. Schwark, Z. Anal. Chem., 260, 177 (1972).
74. R. Höhn, E. Jackwerth, K. Koos, Spectrochim. Acta, 29B, 225 (1974).
75. R. Höhn, E. Jackwerth, Erzmetall, 29, 279 (1976).
76. E. Jackwerth, J. Messerschmidt, Z. Anal. Chem., 274, 205 (1975).
77. E. Jackwerth, A. Kulok, Там же, 257, 28 (1971).
78. E. Jackwerth, R. Höhn, K. Koos, Там же, 264, 1 (1973).
79. M. Hiraide, A. Mizuike, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3753 (1975).
80. M. Hagadone, H. Zeitlin, Anal. Chim. Acta, 86, 289 (1976).
81. M. Hiraide, Yu. Yoshida, A. Mizuike, Там же, 81, 185 (1976).
82. А. М. Андрианов, В. Э. Поладян, Зав. лаб., 40, 1064 (1974).
83. Г. В. Мясоедова, Г. И. Малофеева, О. П. Швоеева, Е. В. Илларионова, С. Б. Савин, Ю. А. Золотов, Ж. аналит. химии, 32, 645 (1977).
84. И. Г. Юделевич, Докт. дисс., Томский университет, 1972.
85. G. Semple, Spectrochim. Acta, 3, 346 (1948).
86. G. Gorbach, F. Pohl, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 36/37, 486; 38, 258 (1951).
87. F. Pohl, Z. Anal. Chem., 139, 241 (1953).
88. F. Pohl, Spectrochim. Acta, 6, 19 (1953).
89. А. Г. Карабаш, Ш. И. Пейзулаев, Р. Л. Слюсарева, В. М. Липатова, Ж. аналит. химии, 14, 94 (1959).
90. Н. П. Кривенкова, Л. И. Павленко, Б. Я. Спиваков, И. А. Попова, Т. С. Плотникова, В. М. Шкинев, И. П. Харламов, Ю. А. Золотов, Там же, 31, 514 (1976).
91. Н. А. Руднев, Л. И. Павленко, Г. И. Малофеева, Л. В. Симонова, Там же, 24, 1223 (1969); в сб. Методы анализа веществ высокой чистоты, «Наука», М., 1965, стр. 159.
92. Г. А. Валл, Л. П. Поддубная, И. Г. Юделевич, Ю. А. Золотов, Ж. аналит. химии, 34, 885 (1979).
93. B. F. Scribner, H. J. Mullin, J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, 37, 379 (1946).
94. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, Ю. И. Беляев, Ж. аналит. химии, 11, 21 (1956).
95. С. Л. Мандельштам, Н. И. Семенов, З. М. Туровцева, Там же, 11, 9 (1956).
96. U. Anders, G. Hailer, Z. Anal. Chem., 278, 203 (1976).
97. А. И. Бусев, В. М. Бырько, А. П. Терещенко, Н. Н. Новикова, В. П. Найдина, П. Б. Терентьев, Ж. аналит. химии, 25, 665 (1970).
98. Д. Л. Цалев, И. П. Алимарин, С. И. Нейман, Там же, 27, 1223 (1972).
99. F. D. Pierce, M. J. Gortatowski и др., Anal. Chem., 47, 1132 (1975).
100. M. Jones, G. F. Kirkbright, L. Ranson, T. S. West, Anal. Chim. Acta, 63, 210 (1973).
101. H. Berndt, E. Jackwerth, Spectrochim. Acta, 30B, 169 (1975).
102. В. А. Орлова, Б. Я. Спиваков, В. М. Шкинев, Т. И. Кириллова, В. А. Иванова, Т. М. Малотина, Ю. А. Золотов, Ж. аналит. химии, 33, 91 (1978).
103. Б. Я. Спиваков, В. И. Лебедев, В. М. Шкинев, Н. П. Кривенкова, Т. С. Плотникова, И. П. Харламов, Ю. А. Золотов, Там же, 31, 757 (1976).
104. Yu. A. Zolotov, O. A. Kiseleva, N. V. Shakhova, V. I. Lebedev, Analyt. Chim. Acta, 79, 237 (1975).
105. M. S. Cresser, Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis, Butterworth, Sevenoaks, 1978.
106. Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин, Ж. аналит. химии, 22, 773 (1967).
107. T. Tanaka, K. Hidro, A. Kawahara, Bunseki Kagaku, 24, 460 (1975).
108. Ю. А. Золотов, Н. В. Шахова, О. И. Крючкова, С. И. Гронская, Б. Я. Спиваков, Г. И. Рамендиц, В. Н. Гущин, Ж. аналит. химии, 33, 1253 (1978).
109. О. М. Петрухин, Ю. А. Золотов, В. Н. Шевченко, О. И. Крючкова, С. И. Гронская, В. Н. Гущин, Г. И. Рамендиц, В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе, Там же, 34, 334 (1979).
110. В. Г. Ревенко, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов, Л. С. Копанская, Там же, 27, 187 (1972).
111. T. V. Nghi, F. Vydra, Anal. Chim. Acta, 80, 267 (1975); Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 1485 (1975).
112. И. В. Пятницкий, Р. П. Ружанская, Ж. аналит. химии, 24, 650 (1969).
113. Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов, Ю. А. Карбаинов, Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 17, 228 (1969).
114. Ю. А. Карбаинов, Изв. Томского политехн. ин-та, 164, 228 (1967).