

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 543.42.422

САМЧУК АНАТОЛІЙ ІВАНОВИЧ

ЕКСТРАКЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ АНАЛІЗ МІНЕРАЛІВ  
І ГІРСЬКИХ ПОРІД З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ  
ІЗ АРОМАТИЧНИМИ ГІДРОКСАМОВИМИ КИСЛОТАМИ

02.00.02 - аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеню  
доктора хімічних наук

Київ-1995

ДВ 35.570

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в лабораторії рідкісних елементів  
Інституту геохімії, мінералогії і рудоутворення  
НАН України

Офіційні опоненти

1. Академік АН вищої школи України, доктор хімічних наук, професор Шевчук Іван Олексійович
  2. Доктор хімічних наук, професор Тананайко Мирослава Михайлівна
  3. Доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Лінник Петро Микитович
- Інститут геологічних наук НАН України

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00779138 (Z)

Провідна установа

Захист відбудеться "26" червня 1995 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої ради Д 01.01.11 у Київському університеті імені Тараса Шевченка /252033, Київ, вул.Володимирська, 60. Велика хімічна аудиторія/.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Київського університету.

Автореферат розісланий "17" червня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, кандидат хімічних наук

В.Ф.Горлач

*[Handwritten signature]*  
ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Попук корисних копалин, створення власної мінерально-сировинної бази на Україні і нерозривно пов'язані з цим питання охорони навколишнього середовища набули на сьогоднішній день першочергового значення. У зв'язку з цим на перший план постають питання аналітичного контролю природних об'єктів. При цьому виникає потреба в розробці нових методів аналізу природних об'єктів, які мали б високу вибірковість і низьку межу виявлення, що дозволило б визначити метали на рівні 0,1 кларку або на порядок нижче встановленої величини гранично допустимої концентрації.

В зазначеному напрямку перспективним шляхом вирішення проблеми є зокрема концентрування мікроелементів з їх наступним визначенням у фазі концентрату за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

На сьогоднішній день атомно-абсорбційна спектрофотометрія зарекомендувала себе одним із найбільш ефективних методів аналітичної хімії. Проте, пряме атомно-абсорбційне визначення низького вмісту елементів в природних об'єктах - досить складна аналітична задача, і не завжди можливе у зв'язку із впливом основи на аналітичний сигнал і недостатньою чутливістю. На наш погляд, одним із перспективних способів підвищення чутливості і вибірковості АА-аналізу, поряд із вдосконаленням апаратури і використанням модифікаторів, є поєднання його із екстракційним і сорбційним концентруванням.

Пошук ефективних аналітичних систем для атомно-абсорбційного визначення елементів в природних об'єктах показав, що найбільш перспективними можуть бути екстракти комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами /АГК/. Ці реагенти мають ряд переваг у порівнянні із традиційними. Це перш за все можливість використання АГК як універсальних реагентів для екстракційного концентрування і розділення елементів та при модифікації сорбентів. Особливий інтерес становить безпосередньо пряме введення екстрактів комплексів металів в атомізатор – полум'я або графітову піч, що дозволить підвищити чутливість і вибірковість визначення.

Мета роботи. Дослідження екстракційних, сорбційних і спектрофотометричних характеристик нових аналітичних систем на основі комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами для підвищення чутливості і вибірковості атомно-абсорбційного визначення мікроелементів в геологічних об'єктах; розробка гібридних методів аналізу мінеральної сировини та об'єктів навколишнього середовища.

У зв'язку з цим в роботі були поставлені наступні задачі.

1. Вияснити можливість використання *N*-ціннамоїлфенілгідроксиламіну, дифенілтіокарбамілгідроксамової кислоти як перспективних екстрагентів для концентрування мікроелементів.

2. Дослідити умови сорбційного концентрування мікроелементів за допомогою поліакрилонітрильних і вугільних сорбентів модифікованих гідроксамовими кислотами.

3. Дослідити поведінку екстрактів комплексів в графітовій печі і полум'ї: визначити оптимальні умови термічної

обробки та механізм атомізації екстрактів комплексів металів із гідроксамовими кислотами.

4. З'ясувати вплив властивостей органічних розчинників і реагентів на формування аналітичного атомно-абсорбційного сигналу і коефіцієнт атомного поглинання.

5. Розробити комплекс високочутливих методик екстракційно-атомно-абсорбційного визначення  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Ca$ ,  $Jn$ ,  $Tl$ ,  $Be$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Fe$  в гірських породах, мінералах і природних водах.

6. Розробити методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Al$ ,  $Ag$  в природних об'єктах.

Наукова новизна. Сформульовано новий напрямок в аналітичній хімії - атомно-абсорбційна спектрофотометрія екстрактів комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами та застосування її в аналізі гірських порід і мінералів.

В результаті дослідження поведінки екстрактів комплексів металів із ароматичними кислотами в графітній печі встановлено оптимальні умови їх термічної обробки та механізм атомізації.

Одержані експериментальні дані, які дозволили встановити загальні закономірності з приводу впливу природи органічних розчинників і реагентів на формування аналітичного атомно-абсорбційного сигналу в неводному середовищі і коефіцієнт атомного поглинання.

Показана перспективність застосування модифікаторів у зв'язку із зростанням ефективності атомізації екстрактів комплексів.

Одержані експериментальні дані розчинності комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами в органічних розчинниках та їх бінарних сумішах. Виявлено та вивчено явище синергізму при розчиненні комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами в бінарних сумішах органічних розчинників: хлороформ-метанол, хлороформ-ізоаміловий спирт, бензол-метанол. Розраховані коефіцієнти синергетичних ефектів. Показано, що ЦАФГА і його аналоги мають високу екстракційну ємність.

Вивчені умови і хімізм екстракції комплексів металів із *m*-циннамоїлфенілгідроксиламіном /ЦАФГА/ і його аналогами - *m*-циннамоїл - *m*-*p*-толілфенілгідроксиламіном /ЦФГА/ і дифенілтіокарбамілгідроксамовою кислотою /ДФТГК/. Визначені значення констант екстракції комплексів  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Se$ ,  $Mg$ ,  $Za$  із ЦАФГА. Показано перспективність застосування ЦАФГА, ДФТГК як екстракційних реагентів для концентрування і розділення елементів та подальшого використання екстрактів в атомно-абсорбційному аналізі.

Встановлено високу сорбційну ємність вугільних і поліакрилонітрильних сорбентів модифікованих гідроксамовими і тіогідроксамовими кислотами. Вивчені умови сорбційного концентрування елементів за допомогою сорбентів типу СКНО-ДФТГК, ГК-ПАН.

Практичне значення роботи. На основі проведених досліджень розроблено систему аналітичного контролю мінеральної сировини із використанням гібридних методів.

Розроблено комплекс методик екстракційно-атомно-абсорбційного визначення міді, свинцю, кадмію, цинку, нікелю, кобальту, галію, індію, талію, ванадію, молібдену, заліза,

алюмінію, берилію, золота, магнію в гірських породах, рудах і мінералах.

Розроблено методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення міді, свинцю, кадмію, цинку, золота, срібла із застосуванням вугільних та поліакрилонітрильних волокнистих сорбентів, модифікованих гідроксамовими кислотами.

Розроблено методику пробірно-атомно-абсорбційного визначення платини і паладію в гірських породах.

Розроблена методика геохімічного моніторингу із застосуванням сорбентів, модифікованих ароматичними гідроксамовими кислотами як геохімічних бар'єрів.

Розроблені методики характеризуються низькою меєю виявлення, високим відтворенням і точністю. Методики апробовані та впроваджені в хіміко-аналітичних лабораторіях геохімічного профілю: Інституту геохімії СВ РАН, НДІ Прикладної фізики Іркутського університету, Білоруському геолого-розвідувальному НДІ, Інституті геохімії та фізики мінералів НАН України.

Для розробки гібридних методів аналізу використовували колекцію мінералів і гірських порід Українського кристалічного щита. Всього було досліджено хімічний склад більше 2000 проб мінералів і гірських порід. Розроблені методики впроваджені в атестаційному аналізі гірських порід і мінералів, ґрунтів і мулів для створення державних стандартних зразків слідуєчих типів: СГД-2 ДСЗ № 521-99; СДУ-1 № 4233-88; СГХ-3 ДСЗ № 31-85; СДПС-1 ДСЗ № 2493-83; СНС-2 ДСЗ № 1345-78; СКД-1 ДСЗ № 6103; ССВ-1 ДСЗ № 6104; СНС-2 ДСЗ № 1347-78.

Способи екстракційно-атомно-абсорбційного визначення

важких металів в природних об'єктах підтверджені авторськими свідченнями.

На захист виносяться.

1. Вивчення умов і хімізму екстракції комплексів металів із *N*-циннамоїлфенілгідроксиламіном і його аналогами. Результати розрахунку констант екстракції комплексів  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  із ЦАФГА.

2. Результати вивчення сорбції іонів металів з використанням вугільних і волокнистих поліакрилонітрильних сорбентів модифікованих ароматичними гідроксамовими кислотами. Дані про визначення сорбційної ємності, селективності сорбентів.

3. Результати дослідження умов і процесів атомізації екстрактів комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами в полум'ї та електротермічному атомізаторі - графітовій печі.

4. Результати дослідження впливу природи органічних розчинників і реагентів на формування атомно-абсорбційного аналітичного сигналу і коефіцієнт атомного поглинання.

5. Комплекс методик екстракційно-атомно-абсорбційного визначення міді, свинцю, кадмію, берилію, цинку, нікелю, кобальту, талію, індію, галію, алюмінію, заліза, титану, ванадію в гірських породах, мінералах і природних водах.

6. Методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення міді, цинку, кадмію, свинцю в природних водах.

7. Методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення золота, срібла, платини і паладію в геологічних об'єктах.

Всі наукові висновки дисертації були вироблені і сформульовані автором дисертаційної роботи.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені та обговорені на міжнародних, всесоюзних, республіканських конференціях, у тому числі: XI Міжнародна конференція по атомній спектроскопії /Москва, 1990 р./, Всесоюзна конференція по атомно-абсорбційному аналізу /м. Сіверо-Донецьк, 1988 р./, Всесоюзна конференція по методах концентрування в аналітичній хімії /Москва, 1977 р./, Всесоюзна конференція "Органічні реагенти в аналітичній хімії" /Київ, 1983 р./, Всесоюзна конференція по охороні від забруднення стічними водами водойм внутрішніх морів /Тбілісі, 1987 р./, Всесоюзна конференція по геохімії техногенезу /Мінськ, 1991 р./, Всесоюзна нарада "Теорія і практика геохімічних пошуків /Мінськ, 1988 р./, Республіканська конференція по аналітичній хімії /Ужгород, 1985 р./, Київ, 1979 р./, Регіональна конференція "Аналітика Сибіру-86", Красноярськ, 1986 р./, "Аналітика Сибіру-90" /Іркутськ, 1990 р./, Азейбарджанська республіканська конференція "Органічні реагенти в аналітичній хімії /Баку, 1979 р./, Республіканська конференція "Рухомі форми токсичних елементів в ґрунтах України" /Київ, 1993 р./, На засіданні Наукової ради з аналітичної хімії та екологічного контролю, Академія наук вищої школи України /Київ, 1995/.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 57 робіт, з них 4 монографії і довідник, 6 авторських свідоцтв. Основні положення дисертації опубліковані в монографії "Аналітична хімія мінералів", яка перекладена на англійську мову і видана у Голандії.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 глав, висновків і списку цитованої лі-

тератури. Вона викладена на 321 сторінці друкованого тексту і включає 50 рисунків, 81 таблицю.

Автор глибоко вдячний академіку НАН України М.Н.Щербаню, професору Б.Ф.Міцкевичу, які сприяли розвитку даного наукового напрямку і здійснили підтримку на різних етапах досліджень.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перша глава. У ній розглянуто основні проблеми та напрямки розвитку аналітичного контролю мінеральної сировини. Проведено порівняльну характеристику екстракційно-атомно-абсорбційних методів визначення елементів в природних об'єктах.

Геологічні матеріали є одним із найскладніших об'єктів для аналізу. Специфічність задач при аналізі гірських порід, руд і мінералів визначається тим, що при цьому виникає необхідність визначати більшість елементів періодичної системи в інтервалі концентрацій від  $10^{-6}$  до десятків процентів і в широкому різноманітті природних сполук, які необхідно попередньо розкласти і перевести в розчин.

На основі проведеного аналізу опублікованих робіт щодо екстракційно-атомно-абсорбційного аналізу систематизовані дані за визначуваним елементом, а також за природою об'єктів, що аналізуються. Приведені екстракційні системи для концентрування і послідуочого визначення 49 елементів, а також значення чутливості визначення елементів в природних об'єктах.

В останні роки асортимент екстракційних реагентів для концентрування елементів в ЕАА-аналізі значно розширився. Так, знайшли застосування такі ефективні екстрагенти як ви-

сокомолекулярні аміни, карбонові кислоти, сульфідні нафти, дифенілтіомочевина, ароматичні гідроксамові кислоти. Впровадження цих реагентів в ЕАА-аналізі дозволило розробити методики визначення елементів із чутливістю до  $1 \cdot 10^{-6}\%$ .

Показано, що подальший розвиток ЕАА-спектроскопії буде пов'язаний насамперед із впровадженням нових ефективних екстрагентів, використанням електротермічних атомізаторів та плазменних джерел, що дозволить підвищити відтворюваність результатів і понизити межу виявлення до  $10^{-9}\%$ .

Розглянуто хіміко-аналітичні властивості ароматичних гідроксамових кислот. Показано, що ці реагенти мають цінні аналітичні властивості. ЦАФГА і його аналоги - бідентатні ліганди, які взаємодіють з багатьма метал-іонами із утворенням важкорозчинних у воді і добре у органічних розчинниках хелатних сполук. У зв'язку з тим, що ароматичні гідроксамові кислоти є слабкі кислоти, реакції утворення їх комплексів із металами залежать від концентрації водневих іонів. Регулювання рН і використання маскуючих речовин дозволяє досягти вибіркової при екстракції. Постійний склад утворених сполук, низька розчинність у воді і досить висока в органічних розчинниках стійкість реагентів і їх комплексів із метал-іонами в кислому середовищі - всі ці властивості особливо ефективні для реалізації практичних аналітичних задач при використанні ароматичних гідроксамових кислот як екстракційних реагентів.

Зроблено висновок, що застосування екстрактів комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами як аналітичних форм для атомно-абсорбційного аналізу природних об'єктів більш перспективно в порівнянні із традицій-

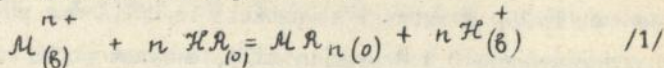
ними методами у плані підвищення вибірковості і чутливості визначення.

У другій главі розглянуто результати дослідження екстракції елементів за допомогою ароматичних гідроксамових кислот. Попередньо проведено дослідження розчинності комплексів металів із ЦАФГА, ЦФГА, БФГА і ДТГА. Показано, що вони добре розчиняються в органічних розчинниках. Так, в неполярних розчинниках розчинність комплексів росте в наступному ряду  $CCl_4 < C_6H_6 < CHCl_3$ . В ряду спиртів розчинність комплексів збільшується від ізоамілового до метилового. Встановлено, що найкращим розчинником для гідроксаматів металів є хлороформ і МІБК. Вивчення розчинності гідроксаматів металів в бінарних сумішах органічних розчинників хлороформ-ізоаміловий спирт, бензол-ізоаміловий спирт, хлороформ-бензол, ізоаміловий спирт-метанол при різному їх співвідношенні, показує, що для деяких систем в залежності від природи вибраних розчинників спостерігаються синергетичні ефекти. Поява синергетичних ефектів частіше всього має місце при поєднанні донорного і апротонного розчинників і обумовлена, очевидно, сольватацією. Розраховані значення коефіцієнтів синергетичних ефектів, а також двухфазних констант стійкості комплексів. У зв'язку з тим, що розчинність комплексів в органічних розчинниках і екстрагування взаємно пов'язані процеси і змінюються симбатно, попередні дослідження дали змогу прогнозувати вибір органічних розчинників та їх сумішей для екстракційного концентрування металів у вигляді комплексів із ароматичними гідроксамовими кислотами.

В роботі використовували екстракційні реагенти: *N*-циннамоїлфенілгідроксиламін /ЦАФГА/, *N*-циннамоїл-*N*-*p*-толілфенілгідроксиламін і дифенілтіокарбомілгідроксамо-

ву кислоту /ДФТГК/. Вибір цих реагентів обумовлений тим, що вони мають високу екстракційну сміність, а екстракти комплексів досить стійкі до дії окислювачів, світла. Для визначення оптимальних умов екстракції комплексів металів із ЦАФГА /ДФТГК, ЦФФА/ вивчали залежність ступеню екстракції комплексів від рН розчину та концентрації реагентів

Проведені дослідження дали змогу з'ясувати, що комплекси металів із ароматичними кислотами утворюються і екстрагуються при різних умовах кислотності середовища і надлишку реагенту. Так, із сильнокислого середовища рН ~ 1 екстрагуються ніобій /5+/, тантал /5+/, молибден /6+/, титан /4+/, цирконій /4+; із кислого середовища при рН 2-3 - галій /3+/, вісмут /3+/, залізо /3+; із слабокислого середовища при рН 3-6 - мідь /2+/, індій /3+/, свинець /2+; при рН 5,5-7,8 - талій /3+/, нікель /2+/, кобальт /2+/, кадмій /2+/, цинк /2+; при рН 7-8 - магній /2+/, берилій /2+/, стронцій /2+/. Аналіз екстракційних кривих показує, що екстракція метал-іонів за допомогою ЦАФГА /ЦФФА,ДФТГК/ відбувається у вигляді електронейтральних координаційно насичених сполук у відповідності з рівнянням:



Константа рівноваги екстракції буде мати наступний вигляд:

$$K = \frac{[M A]_o [H^+]^n}{[M^+]_s [H A]_o^n} \quad /2/$$

звідки  $\lg K_e = \lg D - n pK - n \lg [H A]_o$

де  $M A$  - рівноважна концентрація комплексів в органічній фазі;  $H A$  - рівноважна концентрація ЦАФГА /ДФТГК, ЦФФА/ в

органічній фазі;  $\Phi$  - коефіцієнт розподілу.

Використовуючи одержані рівняння 2, були розроховані значення констант екстракції комплексів ЦАФГА із  $\text{Ca}$ ,  $\text{In}$ ,

$\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Be}$  і  $\text{Mg}$ , які відповідно дорівнюють  $1,2 \cdot 10^{+6}$ ;  $3,3 \cdot 10^{+2}$ ; 2,3;  $7,1 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $2,4 \cdot 10^{-9}$ ;  $2,2 \cdot 10^{-7}$ ;  $3,2 \cdot 10^{-14}$ .

За значенням  $\text{pH}_{1/2}$   $N$ -ціннамоїлфенілгідроксиламінати металів розміщуються в наступний ряд:  $\text{Ca}$  /0,95/;  $\text{Cu}$  /2,3/;  $\text{In}$  /3,4/,  $\text{Pb}$  /3,95/,  $\text{La}$  /6,1/,  $\text{Zn}$  /6,2/,  $\text{Be}$  /6,8/,  $\text{Mg}$  /9,5/.

Таким чином, значення  $\text{pH}_{1/2}$  і  $\lg K_{\text{ек}}$  комплексів металів із ЦАФГА суттєво відрізняються, що дало можливість розробити методики екстракційного розділення ряду елементів. Встановлено, що умови екстракційного розділення молібдену та вольфраму; молібден кількісно екстрагується 0,05 М розчином ЦАФГА в хлороформі при  $\text{pH}$  1-4 в присутності 1 М розчину тартрату амонію, а вольфрам в цих умовах не екстрагується. Досліджені умови екстракційного відділення ванадію у вигляді його комплексу із ЦАФГА від  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  і  $\text{Ni}$  із 0,1-1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вияснені умови екстракційного розділення  $\text{Be}$  і  $\text{Mg}$  у вигляді комплексів із ЦАФГА при  $\text{pH}$  7,8-8,6 в присутності 0,1 М розчину ЕДГА, а також -  $\text{Ca}$  і  $\text{In}$  у вигляді комплексів із ДЕТГК при  $\text{pH}$  1,3.

Проведені дослідження екстракційного концентрування  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Cd}$  за допомогою ЦАФГА /ДЕТГК/. При цьому було проведено вивчення залежності ступеню вилучення мікроелементів від співвідношення об'ємів водної і органічної фаз; концентрацій екстрагуючого реагенту та часу екстракції. Одержані дані свідчать про те, що практично повне

вилучення досліджуваних комплексів спостерігається при співвідношенні  $V_0: V_g$  від 1:1 до 1:50, а також при 10-20-кратному надлишку реагенту за 3-5 хв.

Таким чином, одержані результати показують, що ЦАФГА /ЦФГА, ДФТГК/ - ефективні екстракційні реагенти для концентрування і розділення мікроелементів. Ці реагенти мають високу екстракційну ємність і стійкість як в кислому, так і лужному середовищі.

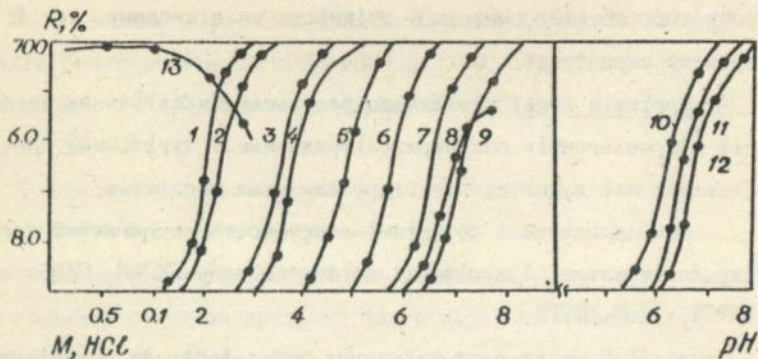
В третій главі розглянуто результати дослідження сорбції мікроелементів поліакрилонітрильними і вугільними сорбентами, які модифікували гідроксамовими кислотами.

Нами досліджені сорбційні властивості волокнистих поліакрилонітрильних і вугільних сорбентів типу ГКІАН, СКНО-ЦАФГА, СКНО-ДФТГК.

Дослідження ступеню вилучення метал-іонів на модифікованих сорбентах від кислотності в статичному режимі показує, що оптимальні умови в більшості випадків аналогічні умовам екстракції відповідних елементів за допомогою ЦАФГА ДФТГК /рис. 1 /. Практично повне вилучення метал-іонів -

*Сu*  $12+$ , *Pb*  $12+$ , *Zn*  $12+$ , *Cd*  $12+$ , *Be*  $12+$ , *Ga*  $13+$ ,  
*Mn*  $13+$ , *Al*  $13+$ , *V*  $15+$ , *Mo*  $16+$  на модифікованих сорбентах відбувається при співвідношенні маси сорбенту до об'єму розчину  $m:V = 1:1 \cdot 10^3$ , або на 1 л розчину необхідно 1 г сорбенту.

При сорбції мікроелементів та ГКІАН, СКНО-ДФТГК рівновага настає через 45-60 хв. Коефіцієнт концентрування важких металів досягає  $1 \cdot 10^4$ . В той же час при порівнянні



Фиг. 1 Залежність ступеню вилучення мікроелементів волокнистим сорбентом ГК-ПАН від рН розчину. 1 -  $Y$  ; 2 -  $Mo$ ; 3 -  $Fe$ ; 4 -  $Ga$ ; 5 -  $Cu$ ; 6 -  $In$ ; 7 -  $Pb$  ; 8 -  $Cd$ ; 9 -  $Zn$ ; 10 -  $Be$ ; 11 -  $Ni$  ; 12 -  $Co$ ; 13 -  $Au$

сорбції мікроелементів на немодифікованих вугільних сорбентах типу СКНО, БАВ показує, що вихід у фазу концентрату  $Be$ ,

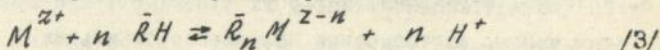
$In$ ,  $Ca$ ,  $Cd$ ,  $Mo$  не кількісний і складає 60-80%.

Аналіз ізотерм сорбції показує, що максимальна сорбційна ємність ГКПАН для  $Ca$ ,  $Mo$ ,  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $In$ ,  $V$ ,  $Te$ ,

$Zn$ ,  $Cd$  і  $Be$  відповідно становить, мг/г: 126, 124, 335, 102, 90, 103, 76, 123, 71, 56, 10. Встановлено високу сорбційну ємність сорбентів СКНО-ДФТГК, ТІОПАН, які проявляють найбільшу спорідненість до халькоїдних елементів. Показано, що модифікованому вугільному сорбенту СКНО-ДФТГК характерна порівняно із СКНО, БАВ більш висока вибірковість сорбції відносно  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Cd$  в присутності  $10^5$ - $10^7$ -кратних кількостей  $K$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ .

Таким чином, іммобілізація функціонально-аналітичних груп  $\begin{matrix} -C-N- \\ |O \quad |OH \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -C-N- \\ ||S \quad |OH \end{matrix}$  гідроксамових і тіогідроксамових кислот на поверхні поліакрилонітрильного волокна і вугілля сприяє підвищенню сорбційної ємності і вибірковості сорбції по відношенню до окремих груп елементів.

Реакцію взаємодії іонів металів із досліджуваними сорбентами можна виразити слідуючими рівняннями:



де  $\bar{R}H$ ,  $\bar{R}_n M^{z-n}$  - хелатний сорбент і сорбований комплекс відповідно;  $n$  - число лігандів, що взаємодіють з одним іоном металу;  $z$  - заряд іону комплексоутворювача.

Константа рівноваги такої реакції буде мати вигляд

$$K = \frac{[\bar{R}_n M^{z-n}] [H^+]^n}{[M^{z+}] [\bar{R}H]^n} \quad /4/ \quad \mathcal{D} = \frac{[\bar{R}_n M^{z-n}]}{[M^{z+}]} \quad /5/$$

після перетворення одержимо вираз

$$\lg K = n \lg [H^+] + \lg D - \lg [R^-] \quad 15/$$

Використовуючи рівняння 4,5, знаходили значення констант рівноваги процесів сорбції метал-іонів на сорбенті ГК-ПАН.

Розроблено методики сорбційного концентрування  $Ga, In, Tl, Pb, Cd, Cu, Be, Au, Ni$  із використанням модифікованих волокнистих поліакрилонітрильних і вугільних сорбентів ГК-ПАН, СКНО-ЦАФГА, СКНО-ДФТГК при атомно-абсорбційному аналізі гірських порід і природних вод.

Нами розроблено методику геохімічного моніторингу навколишнього середовища із використанням сорбентів СКНО-ДФТГК, СКНО-ЦАФГА і ГК-ПАН. При цьому, сорбенти в капронових мішечках розміщали в районі пошуків родовищ або виявлення техногенного забруднення безпосередньо в ґрунт, природні води, мул. Після насичення сорбентів мігруючими металами їх вилучали і аналізували. Встановлено, що вміст елементів в штучних геохімічних бар'єрах-сорбентах, що насичувались біля джерел забруднень в природних умовах, більш контрастний у порівнянні з їх фоновим вмістом в ґрунтах, мулах, воді. Це суттєво полегшує виявити ореоли розсіювання глибозалягаючих рудних тіл, а також техногенне забруднення навколишнього середовища.

Таким чином, застосування поліакрилонітрильних і вугільних сорбентів, які модифікували ароматичними гідроксамовими кислотами, перспективно у плані підвищення ефективності концентрування мікроелементів і послідуєчого їх АА-визначення в природних об'єктах.

Четверта глава присвячена дослідженню поведінки екстрактів комплексів металів із ароматичними кислотами при атомізації їх в графітовій печі та полум'ї. При цьому було встановлено основні закономірності з приводу впливу властивостей

органічних розчинників і реагентів на формування аналітичного атомно-абсорбційного /AA/ сигналу. При надходженні проби в полум'я або газову суміш графітової печі, які являють собою низькотемпературну плазму, відбувається цілий ряд процесів: випаровування, дисоціація, іонізація, збудження молекул і атомів, атомізація і рекомбінація.

Цілком очевидно, що створити єдину фізико-математичну модель, яка дала б можливість кількісно оцінити вплив всіх факторів на хід процесів, склад плазми та формування аналітичного AA-сигналу – надзвичайно складна задача і яка в багатьох випадках не має практичного розв'язку.

В атомній абсорбції, так як і в молекулярній спектроскопії, поглинання світла визначається законом Ламберта-Бугера-Бера

$$A = \lg I_0 / I = kbc$$

Цей закон є найбільш універсальним для узагальнення явищ і властивостей поглинаючого середовища та оцінки його спектроскопічних характеристик і вирішення багатьох аналітичних задач.

Нами було досліджено атомне поглинання екстрактів комплексів металів і розчинів комплексів металів<sup>6</sup> органічних розчинників при атомізації їх в ацетилен-повітряному полум'ї та графітовій печі. Аналіз одержаних результатів дав змогу виділити наступні характерні особливості атомного поглинання комплексів.

1. Введення металів у вигляді екстрактів комплексів в полум'я, як правило, сприяє збільшенню атомного поглинання і коефіцієнтів атомного поглинання.

2. Збагачення горючої суміші органічними розчинниками

веде до розчищення геометричних розмірів аналітичних зон максимумів атомного поглинання комплексів металів в полум'ї.

3. На процеси атомізації комплексів металів в полум'ї і графітовій печі в значній мірі впливають властивості органічних розчинників і реагентів.

Аналіз профілів питомого поглинання свідчить про те, що спостерігається суттєва різниця в геометричному розподілі аналітичних зон максимального поглинання при розпиленні в полум'я комплексів металів в органічних розчинниках і водних розчинів відповідних солей. У випадку розпилення водних розчинів солей металів в ацетилен-повітряне полум'я аналітичні зони атомного поглинання знаходяться на висоті 8-10 мм над рівнем пальника, а при введенні в полум'я неводних розчинів комплексів металів з БФГА, ЦАФГА - на висоті 11-16 мм. При цьому відбувається збільшення висоти внутрішнього конусу полум'я і підвищення кривизни фронту горіння на верхині. Зростання кількості радикалів  $OH^{\cdot}$ ,  $CO^{\cdot}$ ,  $CH^{\cdot}$ , які утворюються в плазмі полум'я, при введенні екстрактів комплексів, в порівнянні із водними розчинами, сприяє створенню відновлювальних властивостей полум'я і підвищує ступінь атомізації важкодисоціюючих сполук. Слід відмітити, що розміщення аналітичних зон атомного поглинання екстрактів комплексів знаходиться в прямій залежності від енергії дисоціації оксидів досліджуваних металів /eB/: Ti /6,6/, Mo /5,0/, Mg /4,2/, Fe /4,3/, Pb /3,9/, Cd /3,8/, Zn /3,8/, Cu /3,3/, Sn /2,8/.

Аналітичні зони максимальної абсорбції комплексів Mo, V, Se із ЦАФГА розміщені у проміжній реакційній зоні по-

лум'я, а вторинній реакційній зоні полум'я – комплекси  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Tl$ . Для дослідження впливу властивостей органічних розчинників на атомне поглинання використовували екстракти комплексів металів із ЦАФГА, БФГА, ДТГК, а також розчини комплексів в органічних розчинниках та їх бінарних сумішах /табл. 1 /.

Таблиця 1.

Атомне поглинання екстрактів  $n$ -ціннаоміллфенілгідроксиламініатів металів у полум'ї

Екстрагуючий розчинник	В'язкість	Е, %	Мідь		Індія		Берилій	
			А	К	А	К	А	К
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метилізобутилкетон /МІБК/	0,42	54	0,52	6,5	0,24	4,8	0,22	5,5
Бутилацетат	0,70	40	0,35	4,5	0,18	3,6	0,18	4,5
<i>n</i> -Бутиловий спирт	3,37	18	0,26	3,25	0,12	3,4	0,14	3,5
Аміловий спирт	4,65	16	0,24	3,0	0,12	2,4	0,12	3,0
Ізоаміловий спирт	4,80	14	0,22	2,75	0,10	2,0	0,12	3,0
Гексиловий спирт	6,30	10	0,10	1,25	0,01	0,8	0,08	2,0
Хлороформ	0,59	26	0,10	1,25	0,03	0,6	0,02	0,5
МІБК-хлороформ	2,72	30	0,20	2,5	0,10	2,0	0,10	2,5
МІБК-ізоаміловий спирт	2,60	32	0,29	3,25	0,16	3,2	0,16	4,0
МІБК- <i>n</i> -бутиловий спирт	1,89	36	0,30	3,75	0,17	3,5	0,18	4,5
Бензол	0,96	22			0	0		
Бензол-МІБК	0,69	36	0,20	2,5	0,08	1,6	0,08	2,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пеларгонова кислота-МІБК		34	0,28	3,5	0,14	2,8	0,18	4,5
Пеларгонова кислота		16	0,22	2,750,10	2,8	0,14	3,5	

Примітка. А - атомне поглинання; К - коефіцієнт збільшення атомного поглинання відносно води.

Розраховані значення коефіцієнтів атомного поглинання  $K_a$ , а також коефіцієнти збільшення атомного поглинання у неводному середовищі відносно водного розчину. Для більшості комплексів металів в неводному середовищі  $K_a = n \cdot 10^9$  і перевищує їх значення відносно водних розчинів в 2-6 разів /табл. 2 /.

Таблиця 2.

Коефіцієнт атомного поглинання комплексів металів із  
циннамоїлфенілгідроксиламіном в органічних  
розчинниках

Органічний розчинник	$Cu$ $n \cdot 10^9$	$Pb$ $n \cdot 10^9$	$Tl$ $n \cdot 10^8$	$Be$ $n \cdot 10^8$
1	2	3	4	5
Метилізобутилкетон /МІБК/	4,3	3,0	8,2	2,7
Бутилацетат	3,0	2,2	4,2	2,2
н-Бутанол	2,2	1,5	2,8	1,7
н-Пентанол	2,0	1,5	2,6	1,5
ізо-Пентанол	1,8	1,2	2,4	1,5
Гексанол	0,8			1,0
МІБК-ізо-пентанол	2,2	2,0	4,8	2,0

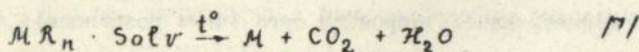
1	2	3	4	5
Ацетон	4,8	2,9	6,6	2,6
Метилетилкетон	4,6	2,8	6,6	2,6
Ацетилацетон	3,0	1,8	4,2	1,5

Найбільші значення  $K_a$  для комплексів  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Se$  із ЦАФГА спостерігаються при використанні наступних органічних розчинників: метилізобутилкетону /МІБК/, бутилацетату /БАЦ/, а найменші – при застосуванні гексилового спирту, хлороформу. Збільшення атомного поглинання комплексів металів із ЦАФГА /ВФГА/ відбувається в наступному ряду органічних розчинників: кислоти < спирти < кетони. У середовищі органічних кислот атомне поглинання зростає в 2-3 рази для більшості комплексів, в присутності одноатомних спиртів – в 2,5-4 рази, багатозатомні спирти – гліцерин, етиленгліколь не сприяють збільшенню атомного поглинання. При цьому слід відмітити, що найбільше зростання коефіцієнтів атомного поглинання характерно для кетонів, ефірів або сумішей кетонів і спиртів. Однією з причин, що обумовлює зростання атомного поглинання при введенні в полум'я екстрактів або розчинів комплексів в органічних розчинниках є збільшення ефективності розпилення цих систем в порівнянні з водою. Згідно формули Луайзеля для середнього діаметру капель відрізняється тим меншим, чим менший поверхневий натяг і в'язкість розчинника. Відомо, що середній діаметр капель аерозолів органічних розчинників менше діаметру капель води. Тому із зменшенням діаметру капель

аерозолу збільшується швидкість випаровування розчинника і зростає ймовірність переходу часточок в атомний пар, який здатний поглинати світлову енергію.

Результати вивчення впливу фізичних властивостей органічних розчинників на атомне поглинання свідчать про те, що зменшення в'язкості, поверхневого натягу розчинника сприяє збільшенню атомного поглинання. Однак відмічаються відхилення від цієї закономірності.

Так, наприклад, АА-сигнали комплексів  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Be$ ,  $Mg$  в середовищі МІБК і ацетилацетону різко відрізняються при однаковій в'язкості цих розчинників. В той же час незважаючи на те, що в'язкість МІБК майже вдвоє вища, ніж в'язкість ацетону або метилетилкетону, для цих кетонів атомне поглинання досліджуваних комплексів практично співпадає. Незадовільна кореляція атомного поглинання із в'язкістю спостерігається також і в ряду спиртів. Все це свідчить про те, що на процес атомізації комплексів металів в полум'ї впливають не тільки фізичні властивості органічних розчинників. При цьому важливу роль відіграють також і хімічні властивості органічних розчинників, їх здатність утворювати сольвати. Для сольватів  $M / \text{ЦАФГА} / n \cdot \text{Sol}v$  помітно зростає абсорбція в полум'ї. Очевидно, утворення сольватів гідроксаматів металів передкодує гідролізу і синтезу важкодисоціюючих сполук в часточках аерозолу. Сольвати комплексів порівняно із водними розчинами легко випаровуються і дисоціюють в полум'ї за схемою:



Нами вивчена поведінка при атомізації в графітовій печі екстрактів хелатів  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Tl$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Be$ ,  $Mo$ ,  $V$  з БЕГА, ДТГК, ЦАФГА, БГОГА, а також з рядом інших органічних реагентів. На формування аналітичного сигналу при використанні графітової печі як атомізатора значний вплив здійснює природа екстрагованих комплексів, у тому числі їх летючість і температура розкладу. Тому в даному варіанті атомізації особливо важливе значення набувають умови термічної обробки екстрактів і їх термохімічні властивості. Нами встановлено температурно-часові параметри на всіх стадіях процесу термічної обробки екстрактів: висушування, озолення і атомізації. Першу стадію-висушування екстрактів, при якій відбувається випаровування органічного розчинника, проводили при температурі  $90-140^{\circ}C$  на протязі  $50-90$  с; стадію озолення екстрактів проводили при температурі  $400-1000^{\circ}C$  на протязі  $9-12$  с, в залежності від термічної стійкості хелатів. Верхнє значення температури обмежується леткістю елемента, що визначається. Стадію атомізації екстрактів хелатів проводили при температурі  $2200-3000^{\circ}C$  на протязі  $4-5$  с /табл. 3 /. Аналіз кривих озолення / залежності атомного поглинання від температури  $A-T$ / екстрактів хелатів свідчить про те, що зростання температури на стадії озолення приводить спочатку до збільшення і стабілізації, а потім - до зниження АА-сигналів. У зв'язку з тим, що хелати  $Mo$ ,  $V$ ,  $Be$ ,  $Zn$  з ЦАФГА, БЕГА, ЦГОГА нелеткі і розкладаються при порівняно низькій температурі  $500-600^{\circ}C$ , величина АА-сигналу для цих незначно змінюється при збільшенні температури. Для цих систем на кривих озолення при температурі  $600-1200^{\circ}C$  спостерігається плато і зменшення атомного поглинання при  $1300^{\circ}C$

/рис. 2 /.

Таблиця 3.

Умови термічного піролізу і атомізації екстрактів комплексів металів із ЦАФГА в графітовій печі

М /ЦАФГА/ п	Висушування		Озолення		Атомізація	
	Т <sup>0</sup> С	t, c	Т <sup>0</sup> С	t, c	Т <sup>0</sup> С	t, c
Мідь	110	80	800	8	2200	5
Свинець	110	60	450	8	2300	5
Кадмій	105	90	600	8	2300	5
Цинк	120	120	500	10	2300	5
Нікель	110	100	800	12	2400	5
Кобальт	110	100	800	12	2400	5
Галій	120	90	800	12	2400	5
Індій	129	100	800	12	2400	5
Талія	120	100	500	10	2600	5
Алюміній	120	100	900	12	2400	4
Вісмут	100	110	800	12	2500	5
Залізо	140	120	900	12	2500	5
Берилій	120	110	800	16	2300	4
Магній	120	110	900	12	2600	5
Молібден	100	120	800	16	2800	4
Ванадій	120	120	800	16	2900	4
Титан	100	120	900	16	3000	4
Золото	100	80	800	12	2400	4

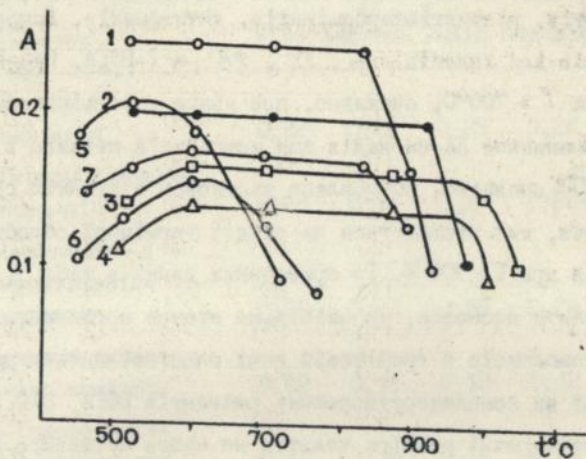


Рис. 2 Залежність атомного поглинання екстрактів комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами від температури на стадії піролізу.

- 1 - Tl/ЦАФГА/3; 2 - Be/ЦАФГА/2;
- 3 - Zn/ЦАФГА/3; 4 - MoO<sub>2</sub>/БФГА/2;
- 5 - Pb/Si<sub>2</sub>-БФГА/2; 6 - Tl/БФГА/3;
- 7 - Tl/ДФТГК/3

На кривих термічної обробки екстрактів хелатів спостерігаються максимуми при наступному інтервалі температур: 500-600°C для *N*-*o*-іодобензоїлфенілгідроксиамінатів /I-БФГА/,

*N*-2,4-дихлорбензоїл-*N*-фенілгідроксиамінатів /C<sub>12</sub>-БФГА/, дихлороксихінолінатів; 650-800°C для дифенілтіокарбамілгідроксиамінатів, діетилтіокарбамінатів, дитизонатів. Депресія АА-сигналів для хелатів *Tn*, *Tc*, *Pb* з I-БФГА, C<sub>12</sub>-БФГА, Ох-C<sub>12</sub> при *T* > 700°C, очевидно, пов'язана з леткістю цих сполук. Зменшення АА-сигналів для комплексів металів з ДФТГА, Н<sub>2</sub>Дз, ДЕДТК, очевидно, обумовлене частковою відгонкою сульфідів металів, які утворюються на стадії термічної обробки екстрактів при *T* > 700°C. Із приведених даних в табл. 4, рис. 2 можна зробити висновок, що найбільше атомне поглинання екстрактів комплексів в графітовій печі спостерігається при використанні як комплексоутворюючих реагентів БФГА, ЦАФГА, ЦФФГА. Геометричні розміри хелатів не мають суттєвого впливу на атомне поглинання екстрактів.

За методикою, запропонованою Б.В. Львовим, проводили дослідження термостійкості і кінетики термічного піролізу гідроксамових кислот. Розвиток процесу оцінювали по абсорбції і розсіюванню світла в області 190 нм газоподібними продуктами розкладу гідроксамових кислот, як і слід було сподіватись, найбільш леткі галогенопохідні I-БФГА, C<sub>12</sub>-БФГА, а найбільш термостійкі сполуки - ЦАФГА, БФГА. За термічною стійкістю ароматичні гідроксамові кислоти розміщуються в наступному ряду: ЦАФГА > БФГА > БФФГА > C<sub>12</sub>-БФГА > I-БФГА. При цьому показано, що при використанні органічних розчинників однакової хімічної природи, але з різними фізичними властивостями, такими як в'язкість, поверхневий натяг, вели-

Таблиця 4

Атомне поглинання екстрактів хелатів металів в залежності від використовуваного реагенту /атомізатор - графітова піч, розчинник - толуол/

Реагент	Мідь	Свинець	Індій	Берилій	Молибден
<i>N</i> -Бензоїлфеніл-гідроксиламін	0,28	0,24	0,28	0,26	0,16
<i>N</i> -Циннамоїлфеніл-гідроксиламін	0,28	0,24	0,27	0,26	0,16
<i>N</i> -Циннамоїл- <i>N</i> - <i>n</i> -толілфеніл-гідроксиламін	0,28	0,26	0,28	0,26	0,18
2,4-Дихлорбензоїлфенілгідроксиламін	0,22	0,14	0,10	0,12	0,12
<i>N</i> - <i>o</i> -Іодобензоїлфенілгідроксиламін	0,18	0,16	0,14	0,14	0,14
Оксихінолін	0,24	0,20	0,16	0,24	0,14
Дихлороксихінолін	0,16	0,12	0,08	0,14	0,10
Дибромоксехінолін	0,14	0,12	0,10	0,14	0,10
Дитизон	0,14	0,12	0,10	-	0,10
Диетилдитіокарбамінат натрію	0,14	0,12	0,12	-	0,12
Дифенілтіокарбамілгідроксамова кислота	0,20	0,16	0,14	0,16	0,16

чина АА-сигналів практично не змінюється. Найбільше атомне поглинання комплексів  $Cu$ ,  $Tl$ ,  $Zn$ ,  $As$ ,  $V$  із ЦАФГА спостерігається при використанні таких органічних розчинників як толуол, МІБК, а найменше - в середовищі чотирьоххлористого вуглецю і хлороформу. Зменшення атомного поглинання комплексів металів в середовищі галогенвміщуючих органічних розчинників обумовлено утворенням легколетючих сполук типу  $MSl_n$ , які виносяться потоком інертного газу із графітової печі на стадії піролізу ще до їх атомізації.

Порівняння кривих абсорбції нітратів  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $As$  і відповідних комплексів із гідроксамовими кислотами показує, що при цьому змінюється форма, а також величина імпульсу абсорбції. Так, при атомізації екстрактів комплексів металів із ЦАФГА/ЕФГА/ відбувається зсув імпульсу появи абсорбції в область більш низької температури на  $100-200^{\circ}C$ .

Дослідження атомізації екстрактів комплексів  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Tl$ ,

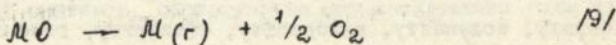
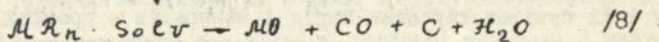
$Zn$ ,  $Mo$ ,  $V$ ,  $As$  із ЦАФГА в графітовій печі із платформою із танталової фольги і без неї показує, що форма і величина АА-сигналів при цьому залишаються без змін для  $Cu$ ,  $Tl$ ,

$Zn$ ,  $Zn$ , а для  $Mo$ ,  $V$ ,  $As$  змінюються. Депресія атомного поглинання при атомізації екстрактів комплексів в графітовій печі обумовлена процесом карбідізації. Карбіди  $Mo$ ,  $V$ ,  $As$  та інших елементів утворюються при взаємодії елементів із вуглецем графітової печі. У відповідності із концепцією Б.В.Львова, вирішальну роль зменшення частки вільних атомів в графітових атомізаторах відіграє ефект утворення піровуглецевих оболонок, які перешкоджають випаровуванню речовин. Ці оболонки утворюються внаслідок часткової конденсації і розкладу молекул газоподібних карбідів на

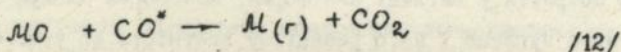
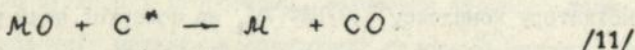
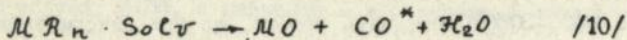
більш холодних, порівняно із стінками печі, часточках проби. Проведені нами електронномікроскопічні дослідження топографії графітової печі після атомізації екстрактів комплексів при 2600–3000°C свідчать про те, що при використанні як модифікатору комплексу  $TaO/ЦФГА/3$  на поверхні печі утворюється покриття у вигляді платформи. Платформа блокує активні центри вуглецю і його реакційну здатність до утворення карбідів і піровуглецевих оболонок і тим самим сприяє ефективності атомізації екстрактів комплексів металів.

Досліджено залежність атомного поглинання екстрактів комплексів від швидкості підняття температури на стадії атомізації. При цьому встановлено різке зростання атомного поглинання для  $V, Mo$ ; в той же час для  $Cu, Fe, Te, Zn$  величини АА-сигналів мало змінюється. Це явище пояснюється тим, що швидкість атомізації вища, ніж швидкість карбідоутворення і тому час контакту екстрактів комплексів із графітовою поверхнею є домінуючим фактором при атомізації тільки для тугоплавких елементів.

Виходячи із одержаних результатів досліджень, встановлено дві основні схеми, за якими відбувається атомізація екстрактів комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами в графітній печі. Легколетючі екстракти комплексів металів  $Cu, Pb, Te, Cd, Zn$  із БТГА /ЦФГА, ДТТГК/ температура атомізації яких 2200–2500°C, спочатку розкладаються, а далі термічно дисоціюють до елементів



Комплекси металів  $V, Mo, Ti, Fe$  із БФГА /ЦАФГА, ДЕТГК/, температура атомізації яких  $2700-3000^{\circ}C$  внаслідок піролізу розкладаються до оксидів, а далі відновлюються



Таким чином, результати дослідження поведінки екстрактів комплексів із ароматичними гідроксамовими кислотами при атомізації їх в полум'ї та графітовій печі показують перспективність використання їх як аналітичних форм в екстракційно-атомно-абсорбційному аналізі у плані підвищення чутливості і вибірковості визначення елементів.

П'ята глава присвячена розробці системи аналітичного контролю мінеральної сировини із використанням гібридних методів аналізу - екстракційно-атомно-абсорбційного та сорбційно-атомно-абсорбційного. Розглянуто також аналітичні схеми розкладу гірських порід.

У сучасній атомно-абсорбційній спектроскопії проби вносять в атомізатор, як правило, у вигляді розчинів. Тому, до теп. рішного часу, актуальною залишається проблема вирішення цієї дуже важливої аналітичної задачі - розкладу геологічних об'єктів з метою одержання розчинів, необхідних для послідовного гібридного методу аналізу.

Проведено дослідження поведінки при розкладі в кислотах і їх сумішах гірських порід і мінералів - граніту, базальту, вапняку, турмаліну, олівіну, циркону, топазу, сфену, берилу, колумбіту, молбденіту, сфалериту, галеніту,

ільменіту, апатиту, монациту, каситериту, шпінелі, паризиту, гранату і гентгедвїну.

Для розкладу мінералів і гірських порід і подальшого ЗАА аналізу використовували слідуючі аналітичні схеми:

1. В основу методу покладено розклад геологічних матеріалів при нагріванні в суміші /3:1/ хлористоводневої і азотної кислот.

2. Розклад геологічних об'єктів при нагріванні в суміші /10:1/ фтористоводневої і азотної кислот.

3. Розклад геологічних об'єктів при нагріванні в суміші /10:5:2/ фтористоводневої, хлористоводневої і азотної кислот.

4. Розклад гірських порід і мінералів за допомогою суміші /10:1/ фтористоводневої і хлорної кислот при нагріванні.

5. Розклад геологічних матеріалів в автоклаві під тиском в суміші /5:10:2/ хлористоводневої, фтористоводневої і сірчаної кислот.

6. Комбінований метод розкладу геологічних матеріалів - розклад в суміші /10:1/ сірчаної і азотної кислот і подальшому доплавленні нерозчинного залишку із  $Li_2O_2$ .

Для оцінки ступеню розкладу мінералів і гірських порід визначали коефіцієнт вилучення елементів  $K$  із твердої фази і переведення їх в розчин. Проведена порівняльна характеристика аналітичних схем розкладу для різних мінеральних видів.

Результати досліджень показали, що природні карбонати, поліметалічні руди, сульфідні мінерали розкладаються азотною і соляною кислотами за схемою 1. При використанні схем 2 і 3 розкладаються сульфідні і фосфатні мінерали і частково деякі силікати. Застосування цих аналітичних схем для

розкладу поліметалічних руд забезпечує кількісний перехід в розчин  $M \geq 0,90$  таких елементів як  $Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Ga, Zn, Fe$ . Однак при цьому спостерігається низький коефіцієнт вилучення елементів при розкладі циркону, колумбіту, топазу, берилу, шпінелі. Найбільш ефективний розклад стійких мінералів відбувається при застосуванні автоклавів і комбінованого методу за схемами 5,6.

При визначенні низького вмісту елементів методом АА-спектрофотометрії досить часто виникають перешкоди, які пов'язані із неселективним поглинанням. Нами було досліджено вплив основних породоутворюючих елементів – кальцію, магнію, алюмінію, заліза, титану, калію і натрію на формування АА-аналітичного сигналу в полум'ї і графітовій печі. При цьому встановлено, що на АА-сигнал  $Cu, Cd, Pb, Ga, Zn, Fe, Mo$  і  $Be$  /0,1 мкг/мл/ не впливає присутність в розчині до 1 мг/мл  $Ca, Mg, K, Na$ . Депресія атомного поглинання досліджуваних мікроелементів спостерігається у присутності  $Si, Al, Zr, Ti$ , якщо їх концентрація у розчині більша, ніж 2 мг/мл. При класифікації перешкод розглядали фізичні ефекти блокування, а також хімічну взаємодію. Для усунення шкідливого впливу сторонніх іонів на АА-сигнал застосовували спектрохімічні буферні добавки. В роботі використовували як буферні добавки розчини аскорбінової, лимонної кислот, ЦАФГА, оксихінолін, ЕДТА, ПАВ, а також хлорид лантану. При введенні в розчин комплексоутворюючих і конкуруючих добавок відбувається зв'язування сторонніх катіонів. Ці реагенти, вступаючи в реакцію із сторонніми компонентами і елементами, що визначаються, перешкоджають утворенню термостійких і важкодисоціюючих сполук.

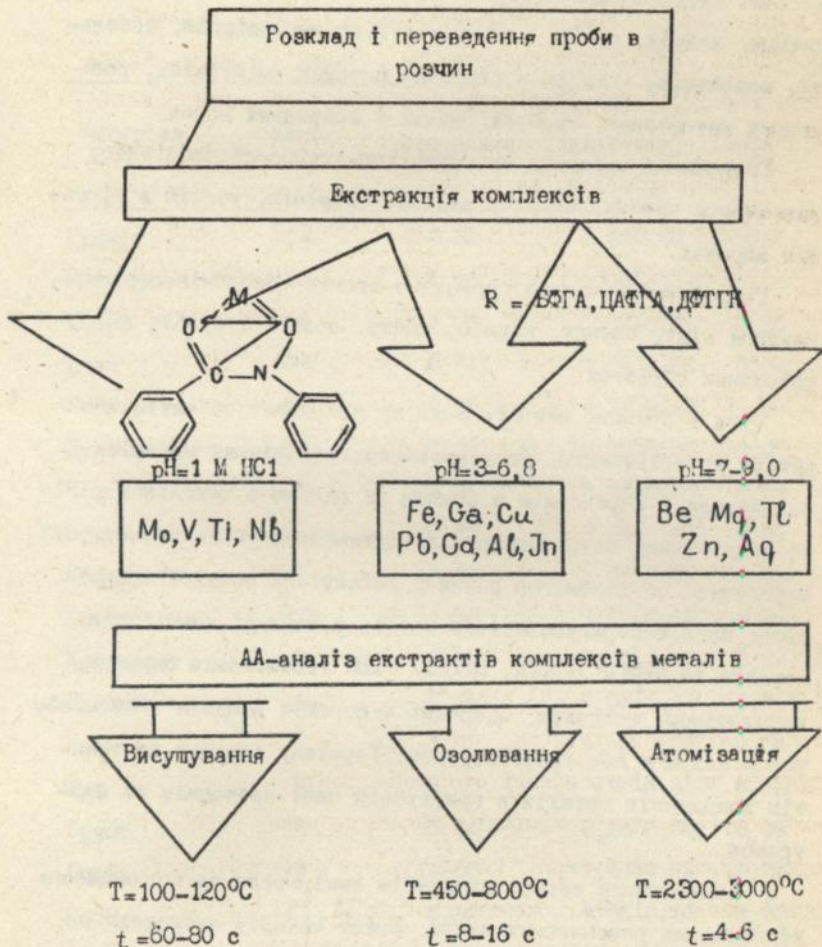


Рис. Схема гібридного екстракційно-атомно-абсорбційного аналізу природних об'єктів

На основі проведених досліджень розроблено комплекс методик екстракційно-абсорбційного визначення берилію, міді, свинцю, кадмію, галію, індію, талію, цинку, нікелю, кобальту, молібдену, ванадію в гірських породах, мінералах, рослинних матеріалах, ґрунтах, мулах і природних водах.

Розроблено методики екстракційно-атомно-абсорбційного визначення титану, ніобію, заліза, алюмінію, магнію в гірських породах.

Розроблено методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення міді, свинцю, кадмію, цинку, золота і срібла в природних об'єктах.

Суть гібридних методів аналізу природних об'єктів зводиться до наступного. Досліджуваний геологічний матеріал розкладали і переводили в розчин за однією з наведених раніше аналітичних схем. Створювали оптимальні умови кислотності середовища за допомогою розчину аміаку або соляної кислоти, після чого екстрагували іони металів у вигляді комплексів металів із ЦАФГА /ДФТГК, ЦАФГА /МІЕК ізозамішеним спиртом, хлороформом, толуолом. Одержані екстракти вводили в атомізатор - полум'я або графітову піч. Термічну обробку екстрактів комплексів металів в графітовій печі проводили за програмою.

Аналітичний сигнал елементів вимірювали за поглинанням відповідних резонансних ліній. Вміст металів знаходили по калібровочному графіку, який будували за стандартними розчинами. Шкалу стандартів готували аналогічно пробам, проводячи через процес екстракції /рис. 3 /.

Відтворення результатів характеризується відносним стандартним відхиленням 0,04-0,09 /табл. 5 /. Правильність

Таблиця 5

Результати ЕАА і САА визначення елементів в природних  
об'єктах / $n=10$ ,  $P=0,95$ /

Матеріал	Метал	Вміст, п. 10 <sup>5%</sup>		S <sub>v</sub>
		атестовано $\bar{C}$	знайдено $\bar{C} \pm \frac{t_s}{\sqrt{n}}$	
Граніт	Cu	3,32	3,30 <sup>f</sup> ±0,06	0,04
Сланець	Pb	1,50	1,46 <sup>±</sup> ±0,12	0,06
Габро	Ca	1,90	1,82 <sup>±</sup> ±0,10	0,06
Трап	Be	0,92	1,02 <sup>±</sup> ±0,06	0,08
Базальт	Cd	0,76	0,72 <sup>±</sup> ±0,03	0,04
Дуніт	Pd	0,76	0,80 <sup>±</sup> ±0,06	0,07
Ультрабазит	Au	0,46	0,41 <sup>±</sup> ±0,05	0,09
Біотит	Zn	0,25	0,24 <sup>±</sup> ±0,02	0,09
Сфалерит	Ti	2,10	2,02 <sup>±</sup> ±0,08	0,04
Ковеліт	Tl	1,20	1,08 <sup>±</sup> ±0,10	0,09
Каситерит	Mo	8,26	8,30 <sup>±</sup> ±0,10	0,02
Галеніт	Ti	2,10	2,02 <sup>±</sup> ±0,11	0,05
Гранат	V	5,02	5,10 <sup>±</sup> ±0,18	0,04
Мул	Cd	8,10	7,95 <sup>±</sup> ±0,11	0,03
Грунт	Tl	0,24	0,26 <sup>±</sup> ±0,02	0,06
Гіпси	Pb	11,40	11,30 <sup>±</sup> ±0,12	0,02
Ягоди	Cu	4,10	4,02 <sup>±</sup> ±0,12	0,03
Сосня	Mo	3,20	3,10 <sup>±</sup> ±0,09	0,03
Дуб	Mo	9,11	9,20 <sup>±</sup> ±0,18	0,02
Підземні води /мкг/л/	Ag	0,24	0,23 <sup>±</sup> ±0,08	0,04
Те ж	Be	0,18	0,20 <sup>±</sup> ±0,06	0,03

методик перевіряли за стандартними зразками гірських порід мінералів. Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що атестований вміст елементів не виходить за інтервал довіри знайденого вмісту.

Порівняння результатів аналізу геологічних об'єктів за розробленими гібридними методами та за найкращими із відомих свідчить про те, що вони задовільно співпадають. Проте поєднання екстракції метал-іонів у вигляді комплексів з ЦАФГА /ДЖТГК, ЦТФГА, БУГА/ із послідуочим безпосередньо прямим визначенням елементів в екстрактах обумовлює переваги даного гібридного методу у порівнянні з традиційними, які полягають у тому, що зростає експресність, вибірковість і чутливість ЕАА-аналізу на 2-3 порядки. Розроблена система аналітичного контролю з використанням комплексу гібридних методик дозволяє визначати більш широкий круг елементів в природних об'єктах різноманітного складу.

Розроблені та захищені авторськими свідоцтвами гібридні методики АА-визначення міді, свинцю, кадмію, цинку, нікелю, золота, срібла, молібдену, ванадію впроваджені в хіміко-аналітичних лабораторіях геохімічного профілю в аналізі мінеральної сировини, а також в дослідженнях з такого важливого напрямку як екологічна геохімія. При цьому були вивчені закономірності розподілу та встановлені фонові і аномальні концентрації токсичних елементів в об'єктах навколишнього середовища /грунти, води, донні осадки, сніг/ в умовах міської агломерації в межах м. Києва, а також для природних ландшафтів Полісся. Гібридні методики впроваджені також в між-лабораторному атестаційному аналізі мінеральної сировини. Прийнято участь в атестації і одержано 18 свідоцтв стандарт-

них зразків гірських порід, мінералів, руд, ґрунтів і мулів.

#### ВИСНОВКИ

1. Сформульовано новий напрямок в аналітичній хімії – атомно-абсорбційна спектродотометрія екстрактів комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами. Показано перспективність застосування її в аналізі гірських порід та мінералів у зв'язку із збільшенням вибірковості і чутливості визначення елементів.

2. В результаті дослідження поведінки екстрактів комплексів металів в електротермічному атомізаторі – графітотвій печі визначені оптимальні температурно-часові параметри процесів термічного піролізу та атомізації екстрактів. Встановлено механізм атомізації екстрактів комплексів металів із гідроксамовими кислотами в графітотвій печі, який протікає шляхом термічної дисоціації або відновлення.

3. Досліджено вплив природи органічних розчинників і реагентів на формування атомно-абсорбційного аналітичного сигналу і коефіцієнт атомного поглинання. Показано, що в присутності органічних розчинників збільшується атомне поглинання металів і зростає чутливість визначення. Цей ефект обумовлений зростанням ефективності розпилення екстрактів, а також сольватацією.

4. Вивчена розчинність комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами в органічних розчинниках. Найкращими розчинниками для більшості гідроксаматів є хлороформ, МІБК. Встановлено, що в деяких бінарних сумішах органічних розчинників при розчиненні комплексів спостерігаються синергетичні ефекти, які обумовлені сольватацією.

Розраховані значення коефіцієнтів синергетичних ефектів при розчиненні комплексів в сумішах хлороформ-ізоаміловий спирт, бензол-метиловий спирт.

5. Вивчені умови і хімізм екстракції комплексів металів із *m*-ціннамоїлфенілгідроксиламіном, *m*-ціннамоїлфеніл-*m*-*p*-толілгідроксиламіном, дифенілтіокарбамілгідроксамовою кислотою. Встановлено, що змінюючи кислотність середовища, метал-іони у вигляді комплексів з ЦАФГА і його аналогами можна розділити при екстракції на окремі групи. Так, із сильнокислого середовища рН 1 екстрагуються ніобій /5+/, тантал /5+/, цирконій /4+/, титан /4+/, ванадій /5+/, молібден /6+/.; при рН 2-3 - галій /3+/, залізо /3+/.; із слабкокислого середовища при рН 3-6 - мідь /2+/, індій /3+/, свинець /2+/.; при рН 6-7 - талій /3+/, кадмій /2+/, нікель /2+/, цинк /2+/.; із лужного середовища рН 7,5-9 - магній /2+/, берилій /2+/.

6. Досліджені умови сорбційного концентрування мікроелементів - *Au*, *Ag*, *Zn*, *Cu*, *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Mo*, *V* за допомогою поліакрилонітрильних і вугільних сорбентів, модифікованих гідроксамовими кислотами.

Показано перспективність використання модифікованих сорбентів для геохімічного моніторингу.

7. Проведено порівняльну характеристику аналітичних схем розкладу гірських порід і мінералів для послідуочого атомно-абсорбційного аналізу.

Встановлено ефективність розкладу геологічних матеріалів в суміші /10:5:3/ фтористоводневої, азотної і сірчанної кислот в автоклавах при температурі 300°C, а також при сплавленні проб із  $ZrO_2$ . В цих умовах досяга-

ється практично повний розклад навіть таких стійких мінералів як берил, топаз, ставроліт, шпінель, циркон, колумбіт.

8. Розроблено комплекс високоефективних гібридних методик визначення мікроелементів в природних об'єктах:

- екстракційно-атомно-абсорбційне визначення міді, свинцю, кадмію, цинку, нікелю, кобальту, талію, берилію в гірських породах, мінералах, поліметалічних рудах, а також в ґрунтах і в рослинних матеріалах із застосуванням *N*-бензоїлфенілгідроксиламіна, *m*-ціннамоїлфенілгідроксиламіна, дифенілтіокарбамілгідроксаомової кислоти:

- екстракційно-атомно-абсорбційне визначення молібдену, ванадію, титану, золота, галію і індію, заліза, алюмінію і магнію в гірських породах із застосуванням гідроксамових кислот;

- сорбційно-атомно-абсорбційного визначення міді, цинку, кадмію і свинцю в природних водах із застосуванням волокнистих поліакрилонітрильних і вугільних сорбентів модифікованих гідроксамовими кислотами;

- сорбційно-атомно-абсорбційне визначення золота, срібла, платини і паладію в гірських породах із застосуванням композиційних вугільних сорбентів.

9. Розроблені та захищені авторськими свідоцтвами методи КАА і САА-аналізу гірських порід і мінералів впроваджені в аналітичних лабораторіях геохімічного профілю.

Основний зміст дисертації викладено в наступних роботах.

1. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. Киев: Наук.думка, 1982. - 199 с.

2. Samchuk A.T., Filipenko A.T. *Analytical Chemistry of Minerals. - Utrecht. The Netherlands: VNU SCIENCE PRESS, 1987. - 168 p.*
3. Мицкевич Б.Ф., Суцки Д.Я., Самчук А.И. Физико-химические условия формирования экзогенных ореолов и потоков рассеяния бериллия. - Киев: Наук.думка, 1984. - 180 с.
4. Есипчук К.Е., Орса В.И., Щербаков И.Б., Шеремет Е.М., Скобелев В.М., Самчук А.И. и др. Гранитоиды Украинского щита. - Справочник. - Киев: Наук.думка, 1993. - 231 с.
5. Беспалько Н.А., Донской А.Н., Елисеева Г.Д., Казанцева А.И., Козаченко А.И., Самчук А.И. и др. Акцессорные минералы Украинского щита. - Киев: Наук.думка, 1976. - 256 с.
6. Самчук А.И. Поведение экстрактов хелатов *Tl, In, Be, Mo* в графитовой печи при атомно-абсорбционном анализе // Укр.хим.журн. - 1985. - Т.51, № 3. - С.287-291.
7. Самчук А.И. Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных водах с предварительным концентрированием на хелатных сорбентах // Химия и технология воды. - 1987. - Т.9, № 3. - С.233-238.
8. Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ геохимических объектов // Химия и технология воды. - 1994. - Т.16, № 4. - С.421-427.
9. Самчук А.И. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота и серебра в природных водах // Укр.хим.журн. - 1989. - Т.55, 5. - С.491-494.
10. Филипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ природных объектов // Журн.аналит. химии. - 1987. - Т.42, № 7. - С.1170-1183 /обзор/.

11. Самчук А.И., Ковтун Г.П. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение серебра в горных породах и минералах // Журн.аналит.химии. - 1978. - Т.33, № 10. - С.1924-1926.
12. Шпак Э.А., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение магния в минералах и горных породах // Журн.аналит.химии. - 1980. - Т.30, № 3. - С.511-514.
13. Самчук А.И., Латыш И.К. Пробирно-атомно-абсорбционное определение платины и палладия в горных породах // Укр.хим.журн. - 1982. - Т.48, № 6. - С.638-640.
14. Самчук А.И., Бондарь Т.К., Кокот Т.К. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение бериллия в природных объектах, почвах и природных водах // Укр.хим.журн. - 1985. - Т.51, № 4. - С.408-411.
15. Самчук А.И., Казакевич Ю.Е., Данилова Е.Я., Хабазова Т.А., Емец Л.В. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах // Журн.аналит.химии. - 1988. - Т.43, № 4. - С.629-631.
16. Самчук А.И., Казакевич Ю.Е., Романов Н.Н. Сорбционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах // Химия и технология воды. - 1988. - Т.10, № 3. - С.238-240.
17. Пилипенко А.Т., Самчук А.И., Зульфигаров О.С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение молибдена в виде разнолигандного комплекса с *ν*-бензоилфенилгидроксиламином и о-нитрофенилфлуороном // Журн.аналит.химии. - 1985. - Т.40, № 7. - С.1262-1266.
18. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Самчук А.И. Растворимость *ν*-циннамоилфенилгидроксиламинов меди, индия и кадмия в бинарных смесях органических растворителей //

Журн.аналит.химии. - 1976. - Т.31. - Т.31, № 2. -  
С.244-249.

19. Пляшко Э., Мартини Э., Самчук А.И. Достоверность определения щелочных металлов в геологических материалах // Сб. Геология Карпат. Братислава. - 1985. Т.36, № 6. -С.701-707.
20. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Самчук А.И. Изучение экстракции  $\nu$ -циннамоилфенилгидроксиламинатов металлов // Журн.аналит.химии. - 1979. - Т.34, № I. - С.76-79.
21. Пилипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение индия в минералах и горных породах // Журн.аналит.химии. - 1979. - Т.34, № II, - С.2129-2133.
22. Мицкевич Б.Ф., Самчук А.И., Сушик Ю.Я. Параметры растворимости редкометалльных минералов в различных геохимических средах // Докл. АН УССР. - 1987. - Сер.Б, №II. - С.17-20.
23. Пилипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных водах // Химия и технология воды. - 1981. - Т.3, №4. - С.343-345.
24. Пилипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение бериллия в природных водах с использованием графитовой печи // Журн.аналит.химии. - 1982. - Т.37, № 4. - С.614-618.
25. Пилипенко А.Т., Самчук А.И., Зульфигаров О.С. Экстракция и атомно-абсорбционное определение молибдена с применением  $\nu$ -бензоилфенилгидроксиламина // Журн.аналит.химии. - 1984. - Т.39, № II. - С.2051-2054.

26. Пилипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных водах // Химия и технология водн. - 1981. - Т.3, № 4. - С.340-345.
27. Матиш В.В., Самчук А.И. Аккумуляция металлов // В сб. Научн.трудов. Озеленение городов Украины. - Киев: Наук.думка, 1983. - С.70-76.
28. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Батковская Л.А., Самчук А.И. Дитиол-реагент для концентрирования и атомно-абсорбционного определения никеля, кобальта и меди // Укр.хим.журн. - 1988. - Т.54, № 9. - С.946-950.
29. Самчук А.И., Мицкевич Б.Ф., Суцник Ю.Я., Шраменко И.Ф. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах Киевского Полесья // Геол.журн. - 1993. - № 1. - С.81-87.
30. Стадник В.А., Егоров С.С., Мицкевич Б.Ф., Самчук А.И. Суцник Ю.Я. Тяжелые металлы в гидросети Киевского Полесья // Геол.журн. - 1994. - № 2. - С.80-85.
31. Самчук А.И., Тарковская И.А., Томашевская Л.И. Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных объектах с предварительным концентрированием на модифицированных углях // Укр.хим.журн. - 1988. - Т.55, № 10. - С.1050-1053.
32. Ивантишина О.М., Самчук А.И. Химический состав киновари ртутных месторождений Украины // В кн.: Минералогия и петрография рудных районов Украинского щита. - Киев: Наук.думка, 1981. - 54 с.
33. Жовинский Э.Я., Маничев С.И., Кураева И.В., Самчук А.И. Эколого-геохимическое исследование природных сред в

- условиях городской агломерации. Киев: Препринт ИГГМ АН УССР, 1991. - 36 с.
34. Ткачук Л.Г., Шнюков Е.Ф., Жовинский Э.Я., Самчук А.И. и др. Литолого-геохимические исследования донных отложений западной экваториальной части Тихого океана. - Киев: Препринт ИГГМ АН УССР, 1973. - 34 с.
35. Самчук А.И., Мицкевич Б.Ф. Комплексообразование бериллия в карбонатных растворах // Геохимия. - 1980. - № 9. - С.1371-1375.
36. Корниенко Т.Г., Самчук А.И. Определение бериллия в природных водах // Укр.хим.журн. - 1972. - Т.38, № 9. - С.917-919.
37. Мицкевич Б.Ф., Сузык Д.Я., Самчук А.И. Бериллий в водах Украинского щита // В сб.: Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. - Новосибирск: Наука, 1987. - С.57-62.
38. Мицкевич Б.Ф., Сузык Д.Я., Самчук А.И. Форма миграции металлов как индикатор условий формирования потоков рассеивания рудных месторождений // Докл. АН УССР. - 1983. - Сер.Б, № 8. - С.21-24.
39. Красножина З.В., Самчук А.И. Особенности химизма касситеритов из месторождений Памира // Докл. АН УССР. - 1983. - Сер.Б, № 3. - С.25-28.
40. А.с. № 1456888, Способ атомно-абсорбционного определения ванадия и молибдена /А.И.Самчук, Т.К.Кокот, А.Т.Пилипенко, - 1989. - Б.И. № 5.
41. А.с. № 1588101, Способ определения золота и серебра /А.И.Самчук, Т.К.Кокот, И.А.Тарковская, А.Н.Томашевская, Т.К.Бондарь, 1990.

42. А.с. № 1439494. Способ определения тяжелых металлов / А.И.Самчук, Д.Е.Козакевич, Т.А.Хабазова, Е.Я.Данилова, Л.В.Емец. - 1988. - Б.И. № 43.
43. А.с. № 1606903. Способ определения тяжелых металлов /А.И.Самчук, А.Т.Пилипенко, О.П.Рябушко, Л.А.Батковская.- 1990. - Б.И. № 42.
44. А.с. № 1122962. Способ атомно-абсорбционного определения бериллия /А.Т.Пилипенко, А.И.Самчук, Т.К.Бонд арь. - 1984.- Б.И.. № 4.
45. А.с. № 1748056. Определение редкоземельных элементов /Сухан В.В., Самчук А.И., Савранский Л.И., МалахИ.Н.- 1992. - Б.И. № 26.
46. Самчук А.И. Изучение экстракции  $\alpha$ -циннамилфенилгидроксиаминатов металлов // П Всес.конф. по методам концентрирования в аналитической химии. Тез.докл. Москва 6-9 Декабря 1977 г., М.: Наука, 1977. - С.50-51.
47. Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ природных объектов // В сб. Тез.докл. XI Межд.конф. по аналит.атомной спектроскопии. Москва, 19 июля-3 августа 1990 г.
48. Мицкквич В.Ф., Сущик Ю.Я., Самчук А.И. Использование физико-химических методов при ландшафтно-геохимических исследованиях // В сб.Геохимия ландшафтов и охрана окружающей среды.Тез.докл.Всес.конф.,Новороссийск, 1982.-С.70-71.
49. Самчук А.И., Мицкевич В.Ф., Сущик Ю.Я. Применение хелатных сорбентов в мониторинге окружающей среды/В сб.Теория и практика геохимических поисков в современных условиях. Тез.докл. IV Всес.совещ., Минск, 1988\_ - С.66-67.

Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ минералов и горных пород с применением комплексов металлов с ароматическими гидроксамовыми кислотами. Рукопись диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, 1995 г., Киев. Защищается 52 научные работы и 6 авторских свидетельств, которые содержат результаты экспериментальных исследований экстракционных, сорбционных и атомно-абсорбционных характеристик аналитических систем на основе комплексов металлов с ароматическими гидроксамовыми кислотами.

Установлены условия и химизм экстракции комплексов металлов с ароматическими гидроксамовыми кислотами; выяснены общие закономерности влияния свойств органических растворителей и реагентов на формирование аналитического атомно-абсорбционного сигнала и коэффициент атомного поглощения.

Разработано комплекс гибридных методик анализа минерального сырья и объектов окружающей среды.

Ключові слова:

екстракти комплексів, мінерали, атомне поглинання, гібридні методики.

Samchuk A.I. Extraction atomic-absorption analysis of minerals and rocks using complexes of metals with aromatic hydroxamic acids.

Manuscript of Doctor's degree dissertation on speciality 02.00.02 - analytical chemistry. Taras Shevchenko National University of Kiev, 1995, Kiev. 52 scientific works and 6 author's papers on results of experimental investigations of the extraction, sorption and

atomic-absorption data of analytical systems based on complexes of metals with aromatic hydroxamic acids. Conditions and chemistry of extraction of complexes of metals with aromatic hydroxamic acids and general influences of organic solvents on the generation of the analytical atomic absorption signals and coefficients of the atomic absorption were found out. Some secondary methods of analysis of mineral samples and objects of the environment have been devised.

Key words:

extracts of complexis, minerals, atomic absorption, secondary methods.

*Alauony*

Підп. до друку 25.04.95 Формат 60x84/16 Папір *8/укр.* Друк. офс.  
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 2,8 Обл.-вид. арк. 2,0 Тир. 100  
Зам. 5-2444.

---

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.



AB 32.512