

УДК 543.70

## РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Обзор за 1981 г.) \*

А. Т. Пилипенко, Ф. М. Тулюпа, А. И. Волкова, Л. А. Пилипенко, Е. Р. Фалендыш

На XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, состоявшемся в 1981 г. в Баку, были подведены итоги и намечены пути развития всех направлений химической науки, в том числе и аналитической химии [2]. Достижения аналитической химии в СССР связаны с дальнейшей инструментализацией анализа, разработкой и внедрением новых физических методов, развитием теории различных направлений аналитической химии, многоэлементного анализа, с расширением анализируемых объектов [3]. Исследованы комплексообразующие аналитические реагенты, являющиеся стабильными свободными радикалами, комплексы которых после экстракции используют для определения металлов методом ЭПР. Изучено комплексообразование ионов некоторых переходных металлов с дитиокислотами фосфора, содержащими различные заместители циклического и ациклического строения. На примере комплексов никеля показано, что изменение констант устойчивости в ряду этих соединений связано со стерическими эффектами заместителей у атомов фосфора. Исследовано электронное строение и свойства разнолигандных комплексов переходных металлов с  $\beta$ -дикетонами и их  $N,N'$ - и  $S,S'$ -аналогами, а также с дитиофосфатами и дитиокарбаминатами. Вычислены энергии образования однороднолигандных и разнолигандных соединений, распределение электронной плотности и другие характеристики. Полученные результаты позволяют объяснить свойства известных соединений и предсказать свойства новых, еще не изученных.

Рассмотрены теоретические аспекты возможности оценки рН, описаны электрометрические методы его измерения, а также стандартизации растворов [4]; проблемы автоматизации отдельных этапов аналитических методик — подготовительного, операционного, измерительного и обработки результатов, а также автоматизации различных методов анализа в металлургии [5]; роль и значение различных методов аналитической химии в криминалистике [6—8].

Описан метод реакционной газовой экстракции [9], включающий взаимодействие реагента с определяемым элементом с образованием газообразного продукта реакции, затем последующую идентификацию и количественное определение. Показано, что данным методом можно определять более 20 элементов Периодической системы с большой скоростью и хорошими метрологическими характеристиками.

Выделению, разделению и очистке плутония и трансплутониевых элементов (Am, Cm, Cf, Bk и др.) при помощи неорганических сорбентов с последующим их радиометрическим определением посвящена работа [10]. Отмечена перспективность применения для этой цели фосфатов циркония, олова, тория и др.

Опубликованы обзоры по применению мгновенного ядерного анализа [11]; по методам определения As, S, галогенов, С, Р [12], благородных металлов и их сплавов [13], углерода, водорода, азота, кислорода в цветных металлах [14], редкоземельных элементов [15], ртути и ее соединений [16], селена в воздухе и биоматериалах [17], железа в различных объектах [18]; по анализу вод [19, 20], воздуха [21],

\* Настоящий обзор является продолжением опубликованных ранее [1].

геологических и археологических материалов [22, 23]. Рассмотрены методы определения микроэлементов в малых пробах (образцы в несколько миллиграммов и меньше) и локальный анализ следов элементов геологических материалов, метеоритов и лунного грунта [24].

Большой интерес представляет анализ ссылок на работы по смежным областям знаний (~38%), используемые в статьях по аналитической химии, характеризующий аналитическую химию как интегральную науку [25].

В 1981 г. проведены научные совещания и симпозиумы, в том числе VIII Международной микрохимической симпозиум [26] и Всесоюзная конференция по автоматизации анализа химического состава веществ [27]. Опубликовано много монографий, сборников, пособий и учебников по разным вопросам аналитической химии [28—59].

**Новые органические реагенты и методы анализа.** Для спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения Fe(II, III), Cu, Zn, Pd(II), Mn(II), Co, Ni, Bi, Pb, V(IV) и Hg(II) широко применяются реагенты группы N-фенилтиосемикарбазонов. Свойства этих реактивов сопоставлены со свойствами соответствующих тиосемикарбазонов. Комплексы с N-фенилтиосемикарбазонами характеризуются bathохромным смещением полос поглощения и более высоким молярным коэффициентом поглощения [60].

Синтезирована группа новых органических реагентов — моно- и биспирокатехинилазопроизводных бифенила и спектрофотометрически исследованы их свойства [61]. Исследовано влияние введения заместителей в ортоположение к азогруппам в диазосоставляющей и состава водно-органической среды на комплексообразующую способность реагента. Получен 1-пиколиденамино-2-нафтол, изучены его свойства и показано, что наиболее чувствительны его реакции с ионами Cu(II), V(V), Fe(II), Ni(II) и Co(II) (комплексы темно-красного цвета), Cd(II), Ce(IV), Ga(I), In(I), Zn(II) и Mn(II) (комплексы оранжевого цвета), Pb(II) (осадок зеленого цвета), Au(III) (осадок фиолетового или черного цвета) [62]. Реагент рекомендован для флуориметрического определения ряда ионов по гашению флуоресценции.

Для гравиметрического и спектрофотометрического определения элементов, а также для экстракционного отделения и концентрирования предложены N-окиси третичных аминов и азосоединений [63]. Показано, что азосоединения, содержащие N-окисную группу, а также азокисоединения характеризуются высокой селективностью. Пирридил-2-альдегидгуанидгидразон рекомендован как специфический реагент для идентификации Co и Ni и в качестве реагента для спектрофотометрического определения Pd(II), Cu, Ni, Co и Fe(II) [64].

Методами спектрофотометрии и протонного магнитного резонанса изучены ионное состояние и структурные особенности некоторых моноазосоединений на основе пирогаллола. Эти реактивы рекомендованы для спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения Mo, W, Zr, Ga [65]. 2-Карбоксианилид малеиновой кислоты предложен для селективного гравиметрического определения Zr и Th и для разделения их бипарных смесей [66]; *o*-(N- $\alpha$ -пирролидинимино)бензолсульфо кислота — для гравиметрического определения ванадия (V) [67].

Методами электронной и ЯМР-спектроскопии установлено место локализации хромазуrola-S в мицеллах НПAB и показано, что органический реагент связан с молекулами ПАВ в мицелле благодаря силам гидрофобного взаимодействия, а также водородной связи между эфирным атомом кислорода полиоксиэтиленового слоя и протоном карбоксильной группы *o*-карбоксифенольной группировки хромазуrola-S. Определяющую роль в спектральных эффектах при взаимодействии хромазуrola-S и НПAB играет изменение характера гидратации реагента [68].

**Фотометрические, люминесцентные и хемилюминесцентные методы.** Предложен вариант метода первой производной в спектрофотометриче-

ском анализе, который заключается в непрерывном изменении длины волны в узком спектральном интервале по синусоидальному закону. Разработан спектрофотометр, позволяющий регистрировать первую производную  $dA/d\lambda$ . Этим методом можно определять элементы, когда спектры поглощения реактивов и образующихся комплексов сильно перекрываются [69]. Сравнению спектрофотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения следовых количеств элементов посвящена работа [70].

Для определения различных ионов в разных объектах предложены спектрофотометрические и экстракционно-спектрофотометрические методы. Так, изучена экстракция ионных ассоциатов типа  $[MB]+A^-$  (где  $M$  — Li, Na, K, Rb или Cs,  $B$  — циклический полиэфир,  $A^-$  — анион пикриновой кислоты или резазурина) толуолом и 1,2-дихлорэтаном. Определению натрия не мешают Li, Rb, Cs и 350-кратные количества калия. Многовалентные ионы маскируют ЭДТА [71]. Предложен экстракционно-фотометрический метод определения ионов калия в виде разнолигандного комплекса с дибензо-18-краун-6 и тропеолином 00, предел обнаружения 1 мкг/мл [72], экстракционно-абсорбциометрический метод определения 0,03—0,33 мкг/мл золота с акридиновым желтым [73].

Описан метод селективной экстракции магния хлороформом в виде разнолигандного комплекса с 8-оксихинолином и тетрабутиламмоний-йодидом с дальнейшим определением его после реэкстракции с хлорфосфоназо III [74] и экстракционно-фотометрический метод определения кальция в чугунах, основанный на образовании окрашенного комплексного соединения с пиразолон-5-(4-азо-1)-2,3-оксинафтойной кислотой [75]; предел обнаружения 0,1 мкг/мл.

Опубликован обзор спектрофотометрических и люминесцентных методов определения бериллия [76]. Отмечено, что наиболее перспективными реагентами на бериллий являются трифенилметановые красители в присутствии ПАВ.

Для определения микрограммовых количеств лантана и церия в присутствии 10—40-кратных количеств элементов иттриевой подгруппы предложен *m*-нитрохлорфосфоназо. Элементы подгруппы иттрия маскируют щавелевой кислотой [77]. Описан метод определения алюминия и галлия в виде их разнолигандных комплексов с пирогаллоловым красным и бромидом цетилтриметиламмония [78]. Молярные коэффициенты погашения равны  $\epsilon_{610} = 4,8 \cdot 10^4$  (Al) и  $\epsilon_{615} = 1,0 \cdot 10^5$  (Ga).

Из восьми изученных методов определения таллия наиболее чувствительными ( $\epsilon = 1,03 \cdot 10^5$ — $6,4 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 595$ — $640$  нм), селективными и точными оказались методы с применением бриллиантового зеленого, кристаллического фиолетового и родамина Б [79].

Для определения титана широко применяются разнолигандные комплексы, в том числе титан-тайрон-иминодиуксусная (нитрилтриуксусная, диэтилентриаминпентауксусная) кислота [80], титантиазолид-азо-пирокатехин - (2-(3, 4-диоксифенил)-азо-4-хлор-метил-5-карбметокситиазол)-диантипирилметан [81] и др.

Описаны экстракционно-спектрофотометрические методы определения фосфатов, основанные на экстракции хлороформом ионных ассоциатов, образуемых ионами 12-молибдофосфорной кислоты, ее восстановленной формы (молибденовой сини) или 11-молибдованадофосфорной кислоты с катионом карбэтоксипентадецилтриметиламмония или катионами других четвертичных аммониевых оснований [82]. Метод применен для анализа почв, растений и других объектов. Разработан спектрофотометрический метод определения ионов фтора, основанный на образовании разнолигандного комплекса циркония с хромазуролом-S и фторидом [83].

Предложен новый реагент для определения рутения (VI) — *N'*-бензосульфонила-*N''''*-*n*-аминобензоилбензамидразон. Комплекс экстрагируют бутанолом и измеряют оптическую плотность при 460 нм [84].

Изучены условия образования, экстракции и количественного оп-

ределения палладия с бриллиантовым зеленым в роданидной, иодидной, бромидной и хлоридной системах [85]. Наиболее чувствительным является определение Pd в роданидной системе.

Рассмотрены аналитические возможности фосфоресценции — излучения молекул, связанного с возбуждением их триплетного состояния, отличающегося от флуоресценции большим временем затухания [86]. Исследованы люминесценция полиоксифлавоновых соединений (природных глюкозидпроизводных и их аглюконов) и факторы, определяющие их излучательную способность. Показана возможность использования люминесценции для определения полиоксифлавонов в лекарственных препаратах [87].

Изучено влияние поверхностно-активных веществ различных классов на флуоресцентные и спектрофотометрические характеристики красителей основного и кислотного характера и на флуоресценцию комплексных соединений элементов III группы Периодической системы с люмогаллионом ИРЕА и алюминия с кислотным хром сине-черным. Показано, что наблюдаемые изменения в спектре поглощения и флуоресценции органических реагентов и их комплексов с металлами в ионных растворах ПАВ обусловлены образованием ионных ассоциатов, а в мицеллярных растворах — солюбилизующим и стабилизирующим действием мицелл ПАВ [88]. Оценены аналитические возможности метода, основанного на измерении длительности фосфоресценции, стабилизированной мицеллами при комнатной температуре. Сконструирован прибор для измерения длительности люминесценции (от микросекунд до секунд [89]). Разработаны люминесцентные методы определения многих ионов, в том числе калия с 18-краун-6 и эозином [90], магния в щелочной среде с 2-окси-3-арсоно-5-хлорбензол-(1-азо-4)-3-метил-1-(4-сульфофенил)-5-пиразолоном [91], кадмия с 2-пиридилгидразоном бензил-2-пиридилкетона [92], тербия с *l*-метил- $\beta$ -(3,4-диоксифенил)-аланином [93]. Люминесцентное определение РЗЭ, циркония и гафния основано на селективном лазерном возбуждении ионной люминесценции образца, состоящего из кластеров, образованных при совместном осаждении Sc, Er, Yb, Nd и Zr с осадком CaF<sub>2</sub> [94], европия с 1,1,1-трифтор-4-(2-тиенил)-2,4-бутандионом [95], циркония с *N*-*n*-хлорфенилбензгидроксамовой кислотой и морином [96], гафния с 3-оксихромоном [97]. Для определения урана использована лазерная флуориметрия [98], хлора — низкотемпературная люминесценция комплексных соединений свинца и бромида [99].

Предложен новый кислородный датчик, в котором использованы хемилюминесцентные свойства 1,1,3,3-тетраэтил- $\Delta^{2,2'}$ -димидазолидина в присутствии O<sub>2</sub> [100]. Разработаны хемилюминесцентные методы определения меди с 4-диметиламинофталгидразидом [101], сульфид-ионов с гипобромитом [102], кобальта с гидразидом 4-диэтиламинофталево́й кислоты [103].

Таким образом, фотометрические и люминесцентные методы анализа развиваются главным образом за счет исследования и применения в анализе разнолигандных комплексов.

**Экстракция, концентрирование.** Рассчитано распределение электронной плотности и электростатического потенциала для молекул салицилальдоксима и соединений, моделирующих известный экстрагент (оксиксим) LIX 65N. Электронные структуры рассмотренных молекул подобны, они различаются тонкими деталями электронного строения [104]. На примере экстракции родамина В, комплексов Fe (II) с 1,10-фенантролином и V (V) с бензгидроксамовой кислотой изучено влияние физических свойств органических растворителей на экстракцию. Выведены уравнения зависимости степени экстракции от величины полярности, вязкости, плотности и диэлектрической постоянной органических растворителей [105]. Изучена экстракция при pH 5—6 ионных пар, образованных однозарядными анионами (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, бензолсульфонат-нафталинсульфонат-, октансульфонат-ионы) и катионами красителей (парарозанилин, кристаллический фиолетовый, этиловый фиолетовый,

метиловый синий), органическими растворителями (1,2-дихлорэтан  $\text{CHCl}_3$ , *o*-дихлорбензол, хлорбензол, бензол, толуол). Показана зависимость константы экстракции от свойств растворителя, катиона катиона и аниона [106]. С большими трудностями связано определение летучих компонентов, обуславливающих запах биологических объектов. В этом плане представляет интерес изучение полноты извлечения серосодержащих и карбонильных органических веществ из водного раствора, содержащего 1 млн. д. каждого компонента, парофазным методом с улавливанием летучих соединений на порпаке R, экстракция эфиром и адсорбцией на порпаке R из исходного водного раствора. Наибольшую полноту извлечения обеспечивают экстракция эфиром и адсорбция порпаком [107].

Влияние электролита-высаливателя на коэффициент распределения металла при экстракции внутрикомплексных соединений определяется двумя факторами: параметрами, характеризующими линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от концентрации высаливателя, и нелинейной составляющей — комплексообразованием металла с анионами высаливателей. Предложен способ оценки возможного концентрирования и разделения металлов при использовании в салывания [108]. Изучена возможность применения макроциклических соединений в качестве экстрагентов [109].

Разработаны способы разделения макроколичеств серебра и свинца, а также химико-спектрального определения 0,05—2 мкг серебра с помощью диантипирилметана [110]. Изучены [111] условия разделения La, Pг и Yb из водных тартратных растворов экстракцией хлорформными растворами 8-оксихинолина и хлорида тетра-*n*-гептиламина ( $\text{R}_4\text{NCl}$ ). Экстракция галогенидного ассоциата таллия с бриллиантовым зеленым использована для разработки беспламенного экстракционно-атомно-абсорбционного определения  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  % таллия осадочных породах [112]. Разработаны методики фотометрического определения тория ( $\geq 1 \cdot 10^{-4}$  %) в горных породах и рудах после экстракции его органическими кислотами ( $\text{C}_7$ — $\text{C}_9$ ). Метод позволяет определять микрограммовые количества тория от макроколичеств многих ионов [113]. Предложена методика экстракционно-фотометрического определения ванадия (IV) с использованием триоксифлуоронов [114]. Для определения селена в геологических материалах предложен экстракционно-атомно-абсорбционный метод [115]. Соединения Se (IV) 2,3-диаминонафталином экстрагируются бутилацетатом, метилизобутилатом или толуолом. С целью отделения Te (IV) от Sn, Pb и Fe и для определения теллура в железосодержащих материалах предложена экстракция теллура из растворов галогеноводородных кислот тетразамещенными алкилдиаминными: тетрабутилэтилендиамином, тетрагексилэтилендиамином, тетраоктилэтилендиамином [116]. Установлено, что родий в присутствии  $\text{SnCl}_2$  взаимодействует с 1-фенил-3-тиобензоилтиокарбамидом, образуя комплекс, который экстрагируется этилацетатом. Эта реакция рекомендована для экстракционно-спектрофотометрического определения родия [117]. Описан также метод экстракционно-атомно-абсорбционного определения платины и палладия в технологических производственных растворах после предварительной экстракции их в виде комплекса с гексилдантипирилметаном в  $\text{CHCl}_3$  [118].

Изучены вопросы количественного концентрирования следовых количеств ионов методом электродиализа [119]. Разработан химико-спектральный метод определения 0,25—5,0 мкг золота, позволяющий увеличить степень его концентрирования на 1—2 порядка [120]. Предложен атомно-абсорбционный метод определения золота после предварительного электрохимического концентрирования на Pt-электроде [121]. Описан метод инструментального аэрозольного концентрирования перед атомно-абсорбционным определением Pb, Cd и Zn с использованием электростатической улавливающей установки [122]. Разработан чувствительный и селективный метод определения следовых количеств  $\text{PO}_4^{3-}$ , основанный на концентрировании его в виде синего фос-

форномолибденового комплекса на ионообменной смоле и спектрофотометрическом измерении тонкого слоя смолы при 700 нм [123].

Были продолжены работы по кристаллизационному концентрированию микрокомпонентов. Изучены условия спектрофотометрического определения  $\text{ClO}_3^-$  в хлориде калия и ионов хлора в иодиде цезия с предварительным концентрированием [124].

**Кинетические методы.** Описана кинетическая модель струевой системы с градиентной камерой (работающей в режиме идсального перемешивания) и показана возможность использования этой системы для титриметрических определений [125]. Разработаны методы определения микроколичеств серебра, основанные на его каталитическом действии в реакции окисления торона и азокармина персульфатом [126], золота с использованием реакции окисления азина 2,2-дипиридилкетона [127], ртути с применением *n*-нитрозодифениламина в качестве входящего лиганда в реакцию замещения с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [128]. Предложены новые методы определения олова, основанные на ингибировании каталитического действия Fe (III) при окислении сульфата 4-амино-*N*, *N*-диэтиламина перекисью водорода [129], ванадия — на реакции окисления тайрона персульфатом аммония в фосфорнокислой среде [130], ванадия (IV) и (V) — на использовании каталитического действия ванадия (V) на реакцию окислительного сочетания *N*-фенил-*n*-фенилендиамина с *N,N*-диметиланилином в присутствии бромата и тартрата, действующих в качестве активаторов [131].

Разработан кинетический метод определения мышьяка, основанный на каталитическом действии его в реакции восстановления молибдата до молибденовой сини аскорбиновой кислотой [132]. Следовые количества селена ( $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  %) рекомендовано определять по его каталитическому действию на реакцию пикрата с сульфид-ионами [133]. Предложены индикаторные реакции для определения ионов бромидов с пределом обнаружения 0,06—0,1 мкг/мл, основанные на окислении *o*-фенилендиамина, 2,2,5-триметил-6-окси-1,2-дигидрохинолина, *o*-дианизида, дифенилкарбазида или *o*-толидина пероксидом водорода в сильнокислой среде [134]. Разработаны методы определения рутения по каталитическому действию в реакции окисления дифениламина периодатом калия [135], а также по индикаторной реакции окисления *N*-метилдифениламин-4-сульфокислоты ванадатом аммония [136] и селективный каталитический метод определения иридия на фоне суммы соединений платиновых металлов с использованием реакции окисления Hg (I) церием (IV) в качестве индикаторной [137].

**Хроматографические методы.** Строение летучих комплексов металлов, методы их исследования, разделения и определения приведены в монографии [138]. Анализируя пути развития аналитических методов разделения, авторы работы [139] отмечали, что будущее принадлежит жидкостной и газовой хроматографии, проточному фракционированию, термодиффузии, зональной седиментации по скоростям, изоэлектрическому фокусированию. Наряду со спектральными и электрохимическими хроматографические методы являются основными в химической и микробиологической промышленности [140]. Описано широкое использование Ag- и He-плазмы в качестве источников возбуждения при определении элементов в жидкостной и газовой колоночной хроматографии [141]. Аналитические, физико-химические и приборные аспекты хроматографии с использованием жидкокристаллических сорбентов детально обсуждаются в обзорах [142, 143].

Анализ сложных газовых смесей, содержащих NO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и органические соединения, может быть выполнен ГХ- и ГЖХ-методами [144]. Разработан метод количественного определения  $\text{NF}_4^+$ -иона в солях  $\text{NF}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$ ,  $\text{NF}_4\text{BiF}_6$ ,  $\text{NF}_4\text{SnF}_5$ , основанный на гидролизе и последующем газохроматографическом определении  $\text{NF}_3$  [145]. Показана возможность разделения и количественного определения Zr, Cu, Ni в виде их бис-(трифторэтил)-дитиокарбаминатов методом ГЖХ [146].

В обзоре по разделению и определению металлов в виде хелатов при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии или жидкостной хроматографии высокого давления обсуждается поведение дитиокарбаминатов металлов, хелатов с лигандами, содержащими донорные атомы серы и азота,  $\beta$ -кетоиминатов,  $\beta$ -дикетонатов металлов и др. [147]. Жидкостная хроматография высокого давления использована также для разделения 8-оксихинолинов V, Mo, W, Co и Cr [148], дитизонатов металлов [149], для определения редких и редкоземельных элементов [150]. Методы, основанные на сочетании жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии [151—153], жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием [154], имеют некоторые преимущества.

**Электрохимические методы.** Эти методы широко представлены в аналитическом контроле. На развитие полярографии в предстоящем десятилетии определяющее влияние окажут два обстоятельства [155]: замена традиционного капаящего ртутного электрода на стационарную висющую ртутную каплю и широкое применение мини-ЭВМ. Стационарный электрод, благодаря постоянной площади его поверхности, позволяет шире применять нестационарные методы вольтамперометрии, а использование ЭВМ дает возможность автоматизировать процессы измерений, накоплений и обработку экспериментальных данных.

При рассмотрении новых направлений в развитии электроаналитических методов особое внимание уделяется созданию новых типов электродов, микроэлектродов, электрохимических детекторов [156]. В инверсионной вольтамперометрии и в амперометрическом титровании широкое распространение получил углеситаловый электрод [157], обладающий малой пористостью, высокой химической стойкостью, хорошей электропроводимостью. Некоторые преимущества имеет угольный пастовый электрод [158]. Опубликованы обзоры по методам амперометрического и кулонометрического определения платиновых металлов [159], по применению N-бензоилфенилгидроксиламина и его аналогов в электрохимических методах анализа [160].

Способность атомарного водорода, высвобождающегося при электрохимической декристаллизации металлического образца, взаимодействовать со стабильным свободным радикалом — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксидом — положена в основу анодно-титриметрического определения водорода в нержавеющей и углеродистых сталях [161]. Определение цианид-ионов при помощи импульсной или переменноточковой полярографии основано на их способности сдвигать потенциал окисления ртути в отрицательную область [162]. Теория прямой потенциометрии и потенциометрического титрования, конструкции и состав ион-селективных электродов (ИСЭ), проблемы их использования для определения следовых количеств ионов рассмотрены в обзорах [163—165].

Много работ посвящено изготовлению и изучению свойств ИСЭ. Для потенциометрического титрования металлов в 2- и 3-компонентных смесях, а также для определения галогенидов, тиолов и сульфоамидов предложен дитиокарбаминат-селективный электрод, приготовленный последовательным осаждением на графитовом стержне сульфида серебра и диэтилдитиокарбамината меди [166]. Электроды с жидкими мембранами на основе солей четвертичных аммониевых или фосфониевых оснований применяются для определения  $[B(C_6H_5)_4]^-$  [167],  $SCN^-$  [168], моно- и динитрофенолов [169], катионных и анионных ПАВ [170]. Изучены свойства пленочных электродов на основе солей кальция с моно- и диэфирами 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенилфосфорной кислоты [171]. Лучшими характеристиками обладают электроды на основе диэфиров: их теоретическая электродная функция по ионам  $Ca^{2+}$  сохраняется в интервале  $10^{-1}$ — $10^{-8}$  М.

Заслуживает внимания метод кондуктометрического титрования нитрат-ионов раствором фенантролината серебра в спиртово-водном растворе, основанный на образовании малорастворимого разнолиганд-

ного комплекса — ди-(1,10-фенантролин)серебро (I) нитрата [172]. Рассмотрены достоинства и ограничения метода кулонометрического титрования [173]. В данном методе исключаются ошибки оператора, сокращается продолжительность и увеличивается точность анализа. Метод легко поддается автоматизации и широкому применению компьютеров. Разработан кулонометрический метод определения Au (III) генерированным Fe (II) с потенциометрической и биамперометрической индикацией конечной точки [174]. Для электрогенерирования хлора, используемого в качестве кулонометрического титранта при определении органических и неорганических восстановителей, предложен стеклографитовый электрод [175].

**Атомно-абсорбционный, эмиссионный, спектральный и пламенно-фотометрический методы.** Опубликованы обзоры по спектроскопическим методам определения следовых количеств хрома [176], атомно-абсорбционным методам определения селена [177], атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным, атомно-флуоресцентным и другим инструментальным методам определения мышьяка [178]. Рассмотрены теоретические положения атомно-флуоресцентной спектрометрии [179], показаны ее преимущества перед атомно-абсорбционной спектрометрией.

На основании изучения механизма атомизации веществ в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии и анализа абсолютных скоростей процесса Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Sn отнесены к группе испаряющихся металлов, Ca, Cd, Mg, Mn, Zn, Al, Cr — к группе термически диссоциирующих оксидов, Mo и V — к группе термически диссоциирующих карбидов [180].

Возросло число работ, посвященных изучению влияния основы сопутствующих веществ, растворителей на атомное поглощение элементов и устранению этого влияния. Показано, что на атомное поглощение висмута не оказывают влияние  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , а  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  занижают его [181]. Отмечается влияние фосфатной основы при определении As, Sb, Se и Te, обусловленное наличием в парах молекул  $\text{P}_2$ , поглощающих излучение определяемых элементов [182]. Мешающее влияние многих элементов при определении Sb в виде  $\text{SbH}_3$  устраняется добавлением KI и гидроксилamina [183].

Главной причиной влияния органических растворителей на аналитический сигнал является неравномерность скорости и эффективности распыления [184], обусловленная изменением дисперсности аэрозоля и физических свойств вводимого в пламя раствора. Однако в случае соблюдения идентичных условий и применения растворителей одинакового состава при анализе стандартных и испытуемых растворов результаты характеризуются высокой надежностью. Экстракция органическими растворителями комплексных соединений с последующим атомно-абсорбциометрическим определением широко применяется в анализе. Так, золото извлекается в виде его комплекса с пиразолон-5-(4-азо-1'-2'-нафтолом) [185], кадмий [186], сурьма, мышьяк, селен [187] — с дитиокарбаминатами метилизо-бутилкетонем, теллур — с бромидом триоктилметиламмония бутилацетатом [188].

Методы молекулярной эмиссионной спектрометрии успешно применяются для определения многих неметаллов и некоторых металлов с низкими пределами (до  $1 \cdot 10^{-9}$  г) обнаружения [189]. Разработаны методики низкотемпературного изотопно-спектрального определения H, N, O и C в полупроводниковых материалах с пределами обнаружения  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  % [190].

**Рентгеноспектральные методы.** Расширяются исследования возможностей рентгеноспектрального анализа (РСА) с протонным возбуждением, отличающегося высокой чувствительностью, производительностью и экспрессностью [191—193]. Этот метод перспективен для элементного количественного анализа аэрозолей воздуха [191]. Для элементов с порядковыми номерами 20—35 пределы обнаружения составили  $5 \text{ нг/м}^3$ , для Pb, Cd, Si —  $10$ — $50 \text{ нг/м}^3$ . В одном измерении метод позволяет определять более 20 элементов. При анализе аэрозолей, фракциониро-



ванных по размерам, и при использовании тонких первичных пучков для 25 элементов достигнуты пределы обнаружения 0,01—0,6 нг/м<sup>3</sup> [192]. Метод РСА с протонным возбуждением применяется для анализа образцов, содержащих РЗЭ и позволяет определять РЗЭ при 100-кратном избытке одних относительно других с пределом обнаружения 0,5—5 млн д. и воспроизводимостью 3—5 % [193]. Этот метод используется также для послыонного анализа полупроводниковых материалов [194].

Продолжаются поиски наиболее оптимальных вариантов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Так, предложены два метода снижения пределов обнаружения элементов до нанограммовых количеств в РФА с фотонным возбуждением спектра [195]. Один базируется на получении линейно поляризованного монохроматического  $\gamma$ -пучка и подавлении образования рассеянных фотонов из пробы, другой — на применении рефлектора для полного отражения рентгеновских лучей, что способствует значительному снижению фона. Разработаны варианты РФА тяжелых элементов непосредственно в технологических растворах [2; 195]. Для возбуждения флуоресценции используется Pd-анод с мощностью  $\sim 3$  кВт. Пределы обнаружения U, Np, Pu, Th, Au, Pt, Bi составляют  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  % [2]. РФА применен также для контроля загрязнения атмосферы серой. Достигнут предел обнаружения серы — 0,004 мкг/мл. Отмечается перспективность использования в космических экспериментах РФА с применением <sup>109</sup>Cd-источника (22,2 кэВ) [196].

**Масс-спектрометрия.** Совершенствуются методы искровой масс-спектрометрии (МС), которые особенно удобны для определения примесей в металлах и сплавах благодаря малой зависимости от матрицы, высокой чувствительности (ниже млн д.) и отсутствию необходимости предварительной химической обработки образцов. Разработаны методики масс-спектрометрического анализа алюминия, ниобия, меди, РЗЭ [197, 198]. Сочетание искровой МС с полностью автоматизированной системой фоторегистрации позволило разработать удобный и быстрый метод определения 50 элементов в атмосфере с пределом обнаружения  $< 0,1$  млн д. [199].

Для элементного анализа растворов металлов Cu, Cd, Cr применен метод МС с плазменным ионным источником [200]. Достигнут предел обнаружения по Cd 2 млрд д.

Лазерный микрозондовый анализ (ЛАММА) широко применяется при анализе следов элементов в чистых металлах и сплавах и в исследованиях процессов их миграции в случае высоких температур [201], при анализе аэрозолей в биологии, медицине и метеорологии [202]. Сочетание ЛАММА с МС вторичных ионов и спектроскопией электронов Оже позволяет получить не только количественную информацию о наличии следов элементов (в том числе легких) в разных металлах и сплавах, но и профиль распределения их по глубине [203]. Ультравысокая чувствительность определения элементов в сочетании с высокой селективностью получена в результате комбинации спектроскопии резонансной ионизации с МС [204]. Так, возможно определение 1 атома Na в присутствии  $10^{12}$  атомов кремния.

**Радиоактивационные методы анализа.** Наиболее широко применяется нейтронно-активационный анализ (НАА). Описан ряд методик нейтронно-активационного определения следов РЗЭ в сталях [205], Na, Вг, Си в резисторах [206], Na, К, Mn, Ni и Си в металлическом ниобии [207], золота в рудах [208]. Часто применяется сочетание экстракционного выделения элементов с дальнейшим определением их методом НАА [209—211]. В [209] описана методика одновременного определения W, Mo, Re, Zr и Ta в геохимических объектах с радиохимическим выделением этих металлов из облученной пробы экстракцией с три-*n*-октиламинооксидом. Разработаны методики определения фосфора ( $5 \cdot 10^{-10}$  %) в Al, Fe, Mo с предварительным выделением его динитратами диалкилолова [210]. Предложена методика определения Sb и As с избирательной экстракцией их иодидов при различной кислотности

[211]. Созданы установки для неdestructивного НАА горных пород по мгновенному  $\gamma$ -излучению, позволяющие быстро и с высокой чувствительностью (млн д.) определять примеси В, Cd, Sm, Gd, K, F, Cl, V [212]. Разработаны методики многоэлементного количественного анализа с применением активации быстрыми нейтронами с энергией 14 МэВ и потоком  $10^{12}$  н/см<sup>2</sup>·с в сочетании с быстродействующей пневмопочтой и использованием многоканальных  $\gamma$ -спектрометров с Ge(Li)-детектором [213].

Циклическая активация применена в методе НАА с использованием короткоживущих изотопов, позволяющем производить быстрый анализ высокочистых металлов и биологических объектов для определения  $\sim 80$  элементов [214, 215].

Описан высокочувствительный и высокоизбирательный метод определения U в полупроводниковых материалах, основанный на регистрации треков осколков деления <sup>235</sup>U при помощи твердотельных детекторов [216]. Достигнут предел обнаружения  $U < 0,04$  млрд д.

В ряде методов применяется активация тяжелыми ионами (<sup>4</sup>He, <sup>18</sup>O, <sup>6</sup>Li, <sup>9</sup>Be, <sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N) [217, 218]. Разработаны методики неdestructивного активационного определения нанограммовых количеств В, Si, С с использованием пучка ионов <sup>18</sup>O<sup>n+</sup> с энергией 15—44 МэВ [217]. Активация <sup>3</sup>He и <sup>4</sup>He используется для микроопределения кислорода в сплавах золото — медь [218]. Использование пучка тяжелых ионов <sup>6</sup>Li, <sup>9</sup>Be, <sup>7</sup>Be, <sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N с энергией  $\sim 1$  МэВ позволило разработать очень чувствительные и избирательные методы определения элементов с атомными номерами  $\leq 8$  (N, Li, Be) в стекле, графите, минералах, металлургическом ниобии [219, 220]. Преимущество указанных методов в том, что тяжелые ионы индуцируют несколько ядерных реакций в определяемом элементе, что позволяет выбрать наиболее чувствительную и селективную для данного элемента.

Для промышленности благодаря экспрессности и экономичности представляют интерес  $\gamma$ -активационные методы. Разработаны методики определения 28 элементов в каменном угле [221], азота и фтора в атмосферных аэрозолях [222], золота в рудах [223].

#### **Методы ЭПР, ИКС, спектроскопии магнитооптического вращения.**

В общей массе физических методов анализа удельный вес методов ЭПР, ЯМР, ИКС и других невелик. Интересен бездисперсионный метод ИК-спектроскопии с применением в качестве источника излучения полупроводникового лазера ( $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ), позволяющий определять концентрации соединений с ОН-группами в водно-органических смесях (вода — диоксан, вода — ацетон, метанол — ацетон, этанол — циклогексан) [224]. Предложен метод определения  $10^{-4}$  % кислорода в селене высокой чистоты по ИК-полосам  $\text{SeO}_2$  [225]. Описан однолучевой ИК-спектрометр MIRAN-980, снабженный программируемым микропроцессором, позволяющий производить анализ 10 компонентных смесей меньше чем за 2 с [226]. Разработан комбинированный метод определения W [227], основанный на образовании парамагнитного комплекса  $\text{W}^{5+}$  с тиоцианатом в кислой среде с последующим анализом на спектрометре ЭПР Вариан V-4502 при температуре жидкого азота. Определению 0,5—400 мкг/мл W не мешает Mo. Сочетание метода ЭПР с экстракцией хелатов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  со спин-меченым иминоксидом позволяет определять  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  M концентрации этих комплексов [228].

Использованию спектроскопии магнитооптического вращения (эффект Фарадея) в комбинации с электротермической атомизацией для определения пикограммовых количеств Au, Mn, Co и Ni посвящена работа [229].

**Гравиметрический и титриметрический методы анализа.** Описан синтез тетракис(4-трет-бутилфенил)борат магния, который предложен в качестве реагента для гравиметрического определения натрия [230]. Гравиметрический метод используют для определения кремния в виде 12-молибдосиликата хинолина [231], палладия и платины с 2,4,6-трибромфенолом в виде  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4][\text{OC}_6\text{H}_2\text{Br}_3]_2$  [232].

Рассмотрены теория термометрического титрования и принципы устройства соответствующей аппаратуры [233]. Разработан метод комплексонометрического титрования кальция в присутствии магния с использованием бис(аминоэтил) гликолевого эфира N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты (ЭТМА) и палладиазо III в качестве индикатора [234]. Рассмотрено состояние ионов Zr (IV) в водных растворах, и разработаны методики комплексонометрического определения  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  М циркония с фотометрической индикацией конечной точки титрования и с использованием в качестве индикаторов семиксиленолового оранжевого (прямое титрование) и 4-(2-пиридилазо)-резорцина (обратное титрование) [235].

Изучена возможность использования некоторых индикаторов для комплексонометрического определения Fe (III) при низких значениях pH. Лучшими являются диантипирилметан при pH 1—1,3 и метилтимоловый синий при pH 1,4—1,6. Разработан комплексонометрический метод определения железа в металлическом марганце с метилтимоловым синим в качестве индикатора [236].

1. Развитие аналитической химии (обзор за 1980 год) / А. Т. Пилипенко, Ф. М. Тулюпа, А. И. Волкова и др.—Завод. лаб., 1982, 48, № 11, с. 4—17.
2. XII Менделеевский съезд по общей и прикл. химии.—Реф. докл. и сообщ. № 1, М., Наука, 1981, с. 227—332.
3. Достижения аналитической химии в СССР.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 2, с. 213—216.
4. Bates R. G. The modern meaning of pH.—CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 1981, 10, N 3, p. 247—278.
5. Мансуров Г. С. Автоматизация в аналитике за рубежом.—Цвет. металлургия, 1981, № 14, с. 26—29.
6. Кузьмин Н. М. Аналитическая химия в криминалистике.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 1, с. 5—8.
7. Bortman S. A. FBI investigates analytical chemistry.—Anal. Chem., 1981, 53, N 3, p. A421—A423.
8. Whcals B. B. Analytical pyrolysis techniques in forensic science.—J. Anal. Appl. Pyrol., 1981, 2, N 4, p. 277—292.
9. Карпов Ю. А., Кузнецов Л. Б., Беляев В. Н. Метод реакционной газовой экстракции в аналитической химии.—Завод. лаб., 1981, 47, № 3, с. 3—9.
10. Барсукова К. В., Мясоедов Б. Ф. Использование неорганических сорбентов для выделения, разделения и очистки трансплутониевых элементов.—Радиохимия, 1981, 23, № 4, с. 489—498.
11. Peisach M. Prompt nuclear analysis.—J. Radioanal. Chem., 1981, 61, N 1/2, p. 243—271.
12. McNally M. E., Grob R. L. Oxygen flask combustion technique.—Amer. Lab., 1981, 13, N 1, p. 31—32.
13. Козловская Т. М. Анализ благородных металлов и их сплавов.—Итоги науки и техники. ВИНТИ. Техн. анализ в металлургии, 1981, т. 4, с. 3—105.
14. Hirschfeld D., Ortner H. M. Nichtmetalle in Nichteisenmetallen.—Überlick über der Stand der Chemischen Analytic.—Metall (W.—Berlin), 1981, 35, N 5, S. 434—444.
15. Taketatsu T. Методы определения редкоземельных элементов — Bunseki, 1981, N 80, p. 557—563.
16. Dorner W. G. Nachweis von Quecksilber und seinen Verbindungen.—Lab. Prax, 1981, 5, N 5, S. 332—334.
17. Иванов Г., Коен Э. Прегляд на методите за определяне на селен във въздух и биоматериали.—Химия и индустрия (НРБ), 1981, № 1, с. 20—22.
18. Straub W. A., Hurwits J. K. Ferrous analysis.—Anal. Chem., 1981, 53, N 5, p. R44—R61.
19. Пилипенко А. Т., Терлецкая А. В. Развитие в 1980 г. методов анализа вод.—Химия и технол. воды, 1981, 3, № 6, с. 495—521.
20. Fishman M. J., Erdmann D. E., Steinheimer T. R. Water Analysis.—Anal. Chem., 1981, 53, N 5, p. 182R—214R.
21. Fox D. L., Jeffries H. E. Air Pollution.—Ibid., p. 1R—13R.
22. Moore C. B. Geological Inorganic Materials.—Ibid., p. 38R—44R.
23. Perlman I. Nondestructive Activation Analysis / Ed. Amiel Saadia.—Amsterdam : Elsevier, 1981.—369 p.
24. Золотов Ю. А. Определение микроэлементов в малых пробах природных минеральных объектов.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 11, с. 2236—2255.
25. Ориент И. М. Наукометрическое исследование связи аналитической химии с другими областями знаний.—Там же, № 3, с. 578—583.
26. Золотов Ю. А. VIII Международный микрохимический симпозиум. Грац, 24—30 августа, 1980 г.—Там же, № 4, с. 819—820.

27. *Ориент И. М.* Всесоюзная конференция по автоматизации анализа химического состава вещества.— Завод. лаб., 1981, 47, № 10, с. 89—90.
28. *Аналитическая химия ванадия*/В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин, И. Я. Безруков.— М.: Наука, 1981.—216 с.
29. *Драго Р. С.* Физические методы в химии.— М.: Мир, 1981.— Т. 1, 422 с.; т. 2, 456 с.
30. *Проблемы современной аналитической химии*/Под ред. К. П. Столярова.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1981.— Т. 3. 225 с.
31. *Minszewski J., Chwastowska J., Dybszynski R.* Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis.— New York: Wiley, 1981.—550 p.
32. *Rusicka J., Hansen E. H.* Flew injection analysis.— New York: Wiley, 1981.—260 p.
33. *Quantitative chemical analysis. A laboratory annual*/R. Belcher, A. Muttlen, R. Chalmers, M. Cresser.—New York: Wiley, 1981.—420 p.
34. *Шаевич А. Б.* Аналитическая служба как система.— М.: Химия, 1981.—264 с.
35. *Данцер К., Тан Э., Мольх Д.* Аналитика/Пер. с нем. под ред. Ю. А. Клячко.— М.: Химия, 1981.—281 с.
36. *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография.— М.: Мир, 1981.— Т. 1, 616 с.; т. 2, 616 с.
37. *Geissler M.* Polarographische Analyse.— Weinheim: Chemic, 1981.—260 S.
38. *Современные методы химико-аналитического контроля в машиностроении: Материалы семинара*/Под ред. Г. М. Ябурова.— М.: Моск. дом. научн.-техн. пропаганды, 1981.—157 с.
39. *Юделевиц И. Г., Старцева Е. А.* Атомно-абсорбционное определение благородных металлов.— Новосибирск: Наука, 1981.—159 с.
40. *Основные жидкостной экстракции*/Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов и др.— М.: Химия, 1981.—400 с.
41. *Ионный обмен*/Под ред. М. М. Сенявина.— М.: Наука, 1981.—270 с.
42. *Грунвальд Э., Дивер Д., Кин Ф.* Мощная инфракрасная лазерохимия/Пер. с англ. А. А. Соловьянова.— М.: Мир, 1981.—135 с.
43. *Ушакова Н. П., Николаева Е. Р., Моросанова С. А.* Пособие по аналитической химии.— М.: Изд-во МГУ, 1981.—150 с.
44. *Столярова И. А., Филатова М. П.* Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья.— Л.: Недра, 1981.—152 с.
45. *Александров В. В.* Кислотность неводных растворов.— Харьков: Вища школа, 1981.—152 с.
46. *Другов Ю. С., Березкин В. Г.* Газохроматографический анализ загрязненного воздуха.— М.: Химия, 1981.—256 с.
47. *Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C.* Spectrometric identification of organic compounds.— New York: Wiley, 1981.—442 p.
48. *Burgess C., Knowles S.* Standards of absorption spectrometry: ultraviolet spectrometry group.— New York: Methuen, 1981.—142 p.
49. *Instrumental methods of analysis*/Ed. H. H. Willard—6-th ed. London: Van Nostrand, 1981.—1050 p.
50. *Jeffery P. G., Hutchison D.* Chemical methods of rock analysis.— 3-rd. New York: Pergamon Press, 1981.—379 p.
51. *Kumar V.* Experimental techniques in quantitative chemical analysis.— Boston: Boston Univ. Press Amer., 1981.—169 p.
52. *Робертс Т.* Радиохроматография/Пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского.— М.: Мир, 1981.—259 с.
53. *Kateman G., Pijpers F.* Quality control in analytical chemistry.— New York: Wiley, 1981.—255 p.
54. *Lasers in chemical analysis*/Ed. G. M. Niefteje.— Clisston: Human press, 1981.—310 p.
55. *Treatise on analytical chemistry*/Ed. I. M. Kolthoff.—2-nd ed. Pt. 1. Theory and practise.— New York: Wiley, 1981.— V. 7. 760 p.
56. *Thin-layer chromatography*/Ed. Haloem J. Issac.— New York: Dekker, 1981.—1120 p.
57. *II Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применению: Тез. докл./Под ред. Е. В. Смирновой и Д. М. Волковой.*— Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1981.—214 с.
58. *Столяров К. П.* Руководство по микрохимическим методам анализа.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1981.—248 с.
59. *Zander M.* Fluorimetrie.— Berlin: Springer, 1981.—127 S.
60. *Сапо Рабон J. M.* Analytical applications of N-phenylthiosemicarbazones.— Microchem. J., 1981, 26, N 2, p. 155—163.
61. *Савоськина Л. Н., Немодрук А. А., Оскотская Э. Р.* Спектрофотометрическое исследование моно- и биспирокатехинилазопроизводных бифенила в качестве аналитических реагентов.— Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 8, с. 1483—1489.
62. *Capitán F., Jiménez Ruedas M., Prieto T.* Sintesis, identificación, espectros de absorción y reaccionabilidad de la 1-picolídenamino-2-naftol.— Afinidad, 1981, 38, N 373, p. 261—265.
63. *Немодрук А. А., Клейменова О. К., Гибало И. М.* Применение N-окисей третичных аминов и азоксисоединений в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 3, с. 552—577.

64. *Ceba M. R., Nevado J. J., Mansilla A. E.* Analytical properties of pyridine-2-aldehyde guanlylhydrazone.—*Talanta*, 1981, **28**, N 2, p. 134—136.
65. *О структуре и ионном состоянии некоторых моноазосоединений на основе пирогаллола / И. Н. Маров, Д. Г. Гамбаров, А. Г. Гусейнов, А. Б. Соколова.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 8, с. 1649—1652.
66. *Singh Nepal, Gupta C. S.* 2'-Carboxy maleianilic acid as analytical reagent for the determination and separation of Zr(IV) and Th(IV).—*J. Indian Chem. Soc.*, 1981, **58**, N 4, p. 357—359.
67. *Gupta C. P., Sharma K. G., Mehta R. R.* O-(N-d-pyrrolideneimino) benzene sulphonic acid as an analytical reagents for estimation of V(V).—*Ibid.*, N 9, p. 929—930.
68. *О взаимодействии неионных поверхностно-активных веществ с фенолкарболовыми кислотами трифенилметанового ряда / С. Б. Саввин, И. Н. Маров, Р. К. Чернова, и др.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 3, с. 1461—1470.
69. *Об одном варианте метода первой производной в спектрофотометрии / Ю. К. Квадрацели, В. А. Пчелкин, Ю. В. Демин, Г. Р. Кукушкин.*—*Там же*, № 10, с. 2054—2058.
70. *Marczenko Z.* Spectrophotometric determination of trace elements.—*CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1981, **11**, N 3, p. 195—260.
71. *Spectrophotometric determination sodium by ion-pair extraction with crown ether complexes and monoanionic dyest / M. Takagi, H. Nakamura, Y. Sanui, K. Ueno.*—*Anal. chim. acta*, 1981, **126**, N 1, p. 185—190.
72. *Экстракционно-фотометрическое определение калия в виде разнолигандного комплекса с дибензо-18-крауном и тропеолином / А. Ю. Назаренко, И. В. Пятницкий, Т. А. Столярчук.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 9, с. 1692—1695.
73. *Тараля В. М., Микаэлян Дж. А.* Экстракционно-адсорбционное определение золота акридиновым желтым.—*Арм. хим. журн.*, 1981, **34**, № 7, с. 545—549.
74. *Kaneko K., Ioshida M., Ozawa T.* Solvent extraction of microgram amounts of magnesium with 8-quinolinol and tetrabutylammonium iodide followed by spectrophotometry with chlorophosphonazo-III.—*Anal. chim. acta*, 1981, **132**, N 2, p. 165—173.
75. *Демченко В. Я., Пилипенко А. Т.* Пиразолон-5-(4-азо-1)-2, 3-оксинафтойная кислота как аналитический реагент на кальций.—*Укр. хим. журн.*, 1981, **47**, № 4, с. 361—365.
76. *Гладилович Д. Б., Столяров К. П.* Современное состояние спектрофотометрических и люминесцентных методов определения бериллия.—*Завод. лаб.*, 1981, **47**, № 5, с. 3—6.
77. *Chlorophosphonazo-m-NO<sub>2</sub>*, a new reagent for the spectrophotometric determination of cerium sub-group rare earth elements in the presence of yttrium sub-group elements / Chung-Gin Hsu, Chao-Sheng Hu, Xi-Ping Ja, Jiao-Mai Pan.—*Anal. chim. acta*, 1981, **124**, N 1, p. 177—183.
78. *Wyganowski C.* Spectrophotometric determination of aluminium and gallium with pyrogallol red and cetyltrimethyl-ammonium ions.—*Microchem. J.*, 1981, **26**, N 1, p. 45—50.
79. *Gregorowicz Z., Ciba J., Kowaleczyk B.* Studies on spectrophotometric methods of thallium determination.—*Talanta*, 1981, **28**, N 11, p. 805—808.
80. *Kosh S., Ackermann G., Scholze V.* Untersuchungen zur Anwendung ternärer komplexe in der Photometrie, II. Die Bestimmung des Titanium (IV) mit Tiron in gegenwert von — Iminodiessigsäure, Nitrioltriessigsäure bsw. Diethyltriamin-pentaessigsäure.—*Ibid.*, p. 915—918.
81. *Нгуен Хьен В. И., Иванов В. М.* Фотометрическое определение титана тиазолил-пирокатехинами и диантипирилметаном.—*Журн. анал. химии*, 1981, **36**, № 10, с. 1953—1960.
82. *Machhacec V., Malat M.* A new extraction method for the spectrophotometric determination of phosphates.—*Microchem. J.*, 1981, **26**, N 3, p. 307—315.
83. *Einaga H., Iwasaki I.* Spectrophotometric study of reaction of zirconium with chromaeazuro S and fluoride.—*Talanta*, 1981, **28**, N 12, p. 889—900.
84. *Экстракционно-фотометрическое определение рутения (V) / Ю. И. Усатенко, Н. Г. Федорова, Л. Ф. Дрюк, В. Л. Дубина.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 10, с. 1977—1981.
85. *Хваткова Э. М., Шпет М. Л., Головина В. В.* Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств палладия с применением бриллиантового зеленого.—*Там же*, № 12, с. 2367—2372.
86. *Miller J. N.* Room temperature phosphorimetry—a promising trace analysis method.—*TRAC. Trends Anal. Chem.*, 1981, **1**, N 1, p. 31—34.
87. *Зельцер Л. Е., Талипов Ш. Т., Морозова Л. А.* Исследование и аналитическое применение люминесценции полиоксифлавонов.—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 8, с. 1477—1482.
88. *Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н.* О механизме влияния поверхностно-активных веществ на флуоресцентные реакции.—*Там же*, № 11, с. 2097—2105.
89. *Love L. J. C., Habarta J. G., Skrilec M.* Influence of analyte-heavy atom micelle dynamics on room-temperature phosphorescence lifetimes and spectra.—*Anal. Chem.*, 1981, **53**, N 3, p. 437—444.
90. *Sanz-Medel A., Gomis D. B., Alvares J. R.* Ion-pair extraction and fluorimetric determination of potassium with 18-crown-6 and eosin.—*Talanta*, 1981, **28**, N 7A, p. 425—430.

91. *Новый реагент для определения магния люминесцентным методом* / Г. С. Божевольнов, А. М. Лукин, Л. Ф. Федорова и др.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 9, с. 1734—1737.
92. *Laserna J. J., Navas A., Sánchez Garcia F.* Spectrofluorimetric determination of nanogram amounts of cadmium with benzyl-2-pyridylketone 2-pyridylhydrazone.—Anal. Lett., 1981, A14, N 11, p. 833—840.
93. *Комплексообразование ионов лантаноидов с 1- $\alpha$ -метил- $\beta$ -(3, 4-диоксифенил)-аланином и его аналитическое применение* / Т. Б. Кравченко, С. В. Бельтюкова, Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 11, с. 2138—2143.
94. *Johnston M. V., Wright J. C.* Selective laser excitation of probe ion luminescence from associated clusters in precipitates.—Anal. Chem., 1981, 53, N 7, p. 1054—1060.
95. *Highly sensitive laser fluorimetry of europium (III) with 1, 1, 1-trifluoro-4-(2-thienyl)-2,4-butanedione* / S. Yamada, F. Miyoshi, J. Kano, T. Ogawa—Anal. chim. acta, 1981, 127, N 1, p. 195—198.
96. *Agrawal Y. K., Patel S. A.* Extraction and spectrophotometric determination of zirconium with N-p-chlorophenylbenzohydroxamic acid and morin.—Bull. Soc. chim. belg., 1981, 90, N 10, p. 1039—1044.
97. *Ito T., Murata A.* Spectrofluorimetric determination of hafnium with 3-hydroxychromone.—Anal. chim. acta, 1981, 125, N 1, p. 155—159.
98. *Direct determination of uranyl ion by nanosecond dye-laser spectroscopy* / G. A. Kenney-Wallace, J. P. Wilson, J. F. Farrell, B. K. Gupta.—Talanta, 1981, 28, N 2, p. 107—113.
99. *Низкотемпературный люминесцентный метод определения галогенидов* / Е. А. Соловьев, Е. Н. Васильев, Л. Н. Костяшина, Е. А. Божевольнов.—Тр. ВНИИ химреактивов и особо чист. хим. веществ, 1981, № 43, с. 69—72.
100. *Freeman T. M., Seltz W. R.* Oxygen probe based on tetrakis(alkyl — amino)ethylene chemiluminescence.—Anal. Chem., 1981, 53, N 1, p. 98—102.
101. *Дубовенко Л. И., Пилипенко Л. А., Цыдровская О. С.* Исследование кислотно-основных свойств 4-диметил-аминофталгидразида и применение его в анализе.—Укр. хим. журн., 1981, 47, № 7, с. 755—760.
102. *Teckentrup J., Klockow D.* Investigation and analytical application of the sulphide-hypobromite chemiluminescence reaction.—Talanta, 1981, 28, N 9, p. 653—663.
103. *Дубовенко Л. И., Пилипенко Л. А., Стеблина Л. М.* Кислотно-основные свойства 4-диэтиламинофталгидразида и его применение для хемилюминесцентного определения кобальта.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 4, с. 695—700.
104. *Казанова Н. Н., Грибов Л. А., Золотов Ю. А.* Распределение электронной плотности и электростатического поля в молекулах салицилальдоксима и соединений, моделирующих экстрагент LIX65N.—Там же, № 11, с. 2124—2131.
105. *Raut M. K., Meloan C. E.* Some correlation between chelate extraction distribution ratios, bond types and solvent physical properties, Anal. Lett., 1981, A14, N 12, p. 995—1001.
106. *Motomizu S., Fujiwara S., Tsei K.* Liquid-liquid distribution behavior of ion-pairs of triphenylmethane dye cations and their analytical applications.—Anal. chim. acta, 1981, 128, N 1, p. 185—194.
107. *Головня Р. В., Мишарина Т. А., Селина Л. А.* Оценка полноты извлечения серосодержащих соединений из разбавленных водных растворов экстракцией, адсорбцией и парофазным методом.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 5, с. 933—940.
108. *Ионов В. П., Чичерина Н. Ю.* Влияние высаливателей на концентрирование и разделение элементов при экстракции внутрикомплексных соединений.—Там же, № 2, с. 236—241.
109. *Азотсодержащие макроциклические соединения как экстрагенты для избирательно-го выделения меди* / Ю. А. Золотов, Г. А. Ларикова, В. А. Бодня и др.—Докл. АН СССР, 1981, 258, № 4, с. 889—892.
110. *Петров Б. И., Дегтев М. И., Магнев Ю. А.* Производные антипирина как экстрагенты галогенидных и роданидных комплексов серебра.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 9, с. 1722—1729.
111. *Kawashima M., Freiser H.* Mixed ligand chelate extraction of lanthanides in 8-quinolinol-tetra-*n*-heptylammonium chloride systems.—Anal. Chem., 1981, 53, N 2, p. 284—286.
112. *Воскресенская Н. Т., Пчелинцева Н. Ф., Цехоня Т. И.* Экстракционно-атомно-абсорбционное определение таллия в осадочных породах.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 4, с. 667—671.
113. *Галкина Л. Л.* Исследование условий определения тория в минеральном сырье с экстракцией жирными кислотами C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>.—Завод. лаб., 1981, 47, № 8, с. 15—16.
114. *Экстрагирующиеся триоксифлуоронаты ванадия* / В. А. Назаренко, Ю. П. Чухрий, В. П. Антопович, Н. Н. Голик.—Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 7, с. 1351—1357.
115. *Экстракционно-атомно-абсорбционное определение селена в геологических материалах* / Н. Л. Фишкова, И. И. Назаренко, В. А. Виленкин, З. А. Петракова.—Там же, № 1, с. 115—120.
116. *Экстракция галогенидных комплексов теллура тетразамещенными алкилдиамминами* / И. И. Торочешникова, И. М. Гибало, С. Г. Дмитриенко, Н. А. Пасекова.—Там же, № 3, с. 478—482.

117. *Uttarwar R. M., Joshi A. P.* Solvent extraction and spectrophotometric determination of rhodium with 1-phenyl-3-thiobenzoyl thiocarbamide.—*J. Ind. Chem. Soc.*, 1981, 58, N 9, p. 898—906.
118. *Маргулис В. Б., Петров Б. И., Винецкая Т. Н.* Экстракционно-атомно-адсорбционное определение платины и палладия в производственных растворах.—*Завод. лаб.*, 1981, 47, № 2, с. 17—21.
119. *Cox J., Carlson R.* Quantitative enrichment of trace levels of ions by electrodiagnosis.—*Anal. chim. acta*, 1981, 130, N 2, p. 313—321.
120. *Использование солей диантипирилканов для золота (III) и таллия (III) / Б. И. Петров, К. Г. Чолинова, В. П. Живописцев, Ю. А. Щуров—Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 10, с. 1918—1921.
121. *Méndez J. H., Martínez R. C., Hernandez P. H.* Preconcentración electroquímica de trazas de oro y posterior determinación por espectrometría de absorción atómica.—*Afinidad*, 1981, 38, N 371, p. 28—32.
122. *Michalik P. A., Stephens R.* An instrumental method of solution preconcentration.—*Talanta*, 1981, 28, N 1, p. 37—41.
123. *Matsuhisa K., Ohzeki K., Kambara T.* An improved ion-exchanger colorimetry for the determination of a trace amount of phosphate.—*Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1981, 54, N 9, p. 2675—2677.
124. *Кристаллизационное аналитическое концентрирование микрокомпонентов / А. Б. Бланк, Л. П. Эксперандова, Л. С. Манжелей, Л. И. Городилова.—Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 3, с. 437—440.
125. *Pardue H. L., Fields V.* Kinetic treatment of unsegmented flow systems. Part 1. Subjective and semiquantitative evaluations of flow-injection systems with gradient chamber.—*Anal. chim. acta*, 1981, 124, N 1, p. 39—79.
126. *Каволюнене И. Ю., Бартус П. И., Ясинскене Э. И.* Кинетические методы определения микроколичеств серебра.—*Научн. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технология*, 1981, 23, с. 8—12.
127. *Determination fluorimétrique cinétique de traces de Au (III) avec l'azine de la dipyrídyl-2,2-cétoine / F. Grases, J. M. Estela, F. Garcia-Sanches, M. Valcarcel-Analisis*. 1981, 9, N 1 / 2, p. 66—69.
128. *Phull M., Bajaj H. C., Nigam P. C.* Trace element determination in environmental pollution: a kinetic method for mercury estimation.—*Talanta*, 1981, 28, N 8, p. 610—612.
129. *Igov R. P., Miletić G. Z.* Kinetic determination of ultramicro amounts of Sn (II).—*Microchim. acta*, 1981, 1, N 5—6, p. 355—360.
130. *Пилипенко А. Т., Бакал Г. Ф., Лисецкая Г. С.* Кинетический метод определения ванадия по реакции окисления тайрона персульфатом аммония.—*Укр. хим. журн.*, 1981, 47, № 9, с. 975—978.
131. *A kinetic determination of nanogram amounts of vanadium by its catalytic effect / S. Nakano, E. Kasahara, M. Tanaka, T. Kawashima.—Chem. Lett.*, 1981, N 5, p. 597—600.
132. *Rosolowski S.* Zastosowanie reakcji redukcji molibdenianów kwasem askorbinowym do kinetycznego oznaczenia mikroilości arsenu (V).—*Chem. anal.*, 1981, 26, N 2, p. 287—296.
133. *Diamandis E. P., Hadjiioanou T. P.* Catalytic determination of selenium with a picrate—selective electrode.—*Anal. chim. acta*, 1981, 123, N 1, p. 143—150.
134. *Определение бромидов по реакциям окисления некоторых субстратов пероксидом водорода в сильнокислой среде / С. У. Крейнгольд, Л. В. Лаврешавили, И. М. Нелень, Е. М. Юталь.—Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 2, с. 303—307.
135. *Морозова Р. П., Нищенкова Л. П., Блинова Л. Н.* Кинетическое определение сульфатных комплексов рутения в растворах концентрированной серной кислоты.—*Там же*, № 12, с. 2356—2360.
136. *Гусакова Н. Н., Муштакова С. П.* Определение рутения (IV) по индикаторной реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты ванадатом аммония.—*Там же*, № 2, с. 317—320.
137. *Повышение селективности кинетического метода определения иридия / Л. П. Тихонова, В. П. Гончарик, И. П. Сварковская и др.—Там же*, № 10, с. 1982—1985.
138. *Соколов Д. Н.* Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М.: Наука, 1981.—123 с.
139. *Giddings J. C.* Future pathways for analytical separations.—*Anal. Chem.*, 1981, 53, N 8, p. A945—A952.
140. *Состояние и перспективы развития хроматографических методов анализа на предприятиях химической и микробиологической промышленности / К. И. Сакодынский, В. Ю. Зельвенский, Л. Д. Глазунова, В. В. Помазанов.—Хим. промышленность*, 1981, № 11, с. 702—704.
141. *Carnahan J. W., Mulligan K. J., Caruso J. A.* Element-selective detection for chromatography by plasma emission spectrometry.—*Anal. chim. acta*, 1981, 130, N 2, p. 227—241.
142. *Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В.* Хроматография в системе газ—жидкий кристалл.—*Успехи химии*, 1981, 50, № 5, с. 943—972.
143. *Alexander G.* Die Herstellung von Glas-Kapillarsäulen für die Gas-Chromatographie.—*Chromatographia*, 1981, 14, N 1, p. 55—66.
144. *Hecker W. C., Bell A. T.* Gas chromatographic determination of gases formed in catalytic reduction of nitric oxide.—*Anal. Chem.*, 1981, 53, N 6, p. 817—820.

145. *Determination of nitrogen trifluoride in perfluoroammonium cation containing complex fluoro anion salts*/R. Rushworth, C. J. Schack, W. W. Wilson, K. O. Christie—*Ibid.*, p. 845—846.
146. *Häring N., Zell M., Ballschmiter K. Chromatographie von Metallchelaten. X. Capillar—Gas—Chromatographie von fluorierten Metall—dithiocarbamaten im 10—30 pg—Bereich.*—*Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, **305**, N 4, S. 285—286.
147. *Тимербаев А. Р., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Разделение и определение металлов в виде хелатов методом жидкостной хроматографии высокого давления.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 6, с. 1160—1164.
148. *Wenclawiak B. Trennung der 8-Hydroxychinolate von V, Mo, W, Co und Cr durch HPLC.*—*Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, **308**, N 2, S. 120—122.
149. *Henderson D. E., Chaffee R., Nowak F. P. The use of polar modifiers and glass lined columns for HPLC separation of divalent metal dithizonates.*—*J. Chromatogr. Sci.*, 1981, **19**, N 2, p. 79—83.
150. *Determination of rare earths in monazite sand and rare-earth impurities in high-purity rare-earth oxides by high-performance liquid chromatography*/J. M. Hwang, J. S. Shin, Y. C. Veh, Wu Shaw-Chii.—*Analyst*, 1981, **106**, N 1265, p. 869—873.
151. *Liquid chromatograph/mass spectrometer interface with continuous sample pre-concentration*/R. G. Christensen, H. S. Hertz, S. Meiselman, Y. E. White.—*Anal. Chem.*, 1981, **53**, N 2, p. 171—174.
152. *Smith R. D., Johnson A. L. Deposition method for moving ribbon liquid chromatograph-mass.*—*Ibid.*, N 7, p. 1120—1122.
153. *Martin T. I., Haas W. E. Analysis of liquid crystal mixtures.*—*Ibid.*, N 4, p. A593—A596.
154. *Beckett J. R., Nelson D. A. Trace metal determinations by liquid chromatography and fluorescence detection.*—*Ibid.*, N 6, p. 909—911.
155. *Bond A. M. Development in polarographic (voltammetric) analysis in the 1980.*—*J. Electroanal. Chem.*, 1981, **118**, N 3, p. 381—394.
156. *Borman S. A. New directions in analytical chemistry.*—*Anal. Chem.*, 1981, **53**, N 6, p. A703—A706.
157. *Кабанова О. Л. Углеродистый электрод в аналитической химии.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 7, с. 1421—1428.
158. *Brajinina Kh. Z., Vydevich M. B. Stripping analysis of solids.*—*J. Electroanal. Chem.*, 1981, **121**, N 1, p. 1—28.
159. *Езерская Н. А. Амперометрические и кулонометрические методы определения платиновых металлов.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 10, с. 2025—2053.
160. *Галлай З. А., Шведене Н. В., Шеина Н. М. N-бензофенилгидроксиламин и его аналоги в электрохимических методах анализа.*—*Там же*, № 9, с. 1828—1846.
161. *Анодно-титриметрический метод определения водорода в сталях*/Ю. А. Клячко, В. А. Квазава, О. Д. Ларина, Е. Г. Пахомова.—*Завод. лаб.*, 1981, **47**, № 1, с. 15—16.
162. *Kirowa-Eisner E., Talmor D. Normal pulse voltammetric oxidation of mercury in the presence of cyanide.*—*Anal. Chem.*, 1981, **53**, N 4, p. 581—583.
163. *Oehme F. Direct-potentiometrische Konzentrationsmessungen mit ionenselektiven Elektroden von Prozesslösungen.*—*Galvanotechnik*, 1981, **72**, N 4, p. 373—384.
164. *Thomas J. D. Direct potentiometry for trace and ultra-trace analysis.*—*Anal. Proc.*, 1981, **18**, N 8, p. 350—353.
165. *Midgley D. Detection limits of ion-selective electrodes.*—*Ion-Selecc. Electrode Rev.*, 1981, **3**, N 1, p. 43—104.
166. *Hassan S. S., Habib M. M. Diethyldithiocarbamate-sensitive electrode for the simultaneous determination of metals.*—*Anal. Chem.*, 1981, **53**, N 3, p. 508—512.
167. *Coetzee C. J., Basson A. J. Liquid membrane electrodes based on quaternary ammonium tetrakis (m-trifluoromethylphenyl) borates.*—*Anal. chim. acta*, 1981, **126**, N 2, p. 217—220.
168. *Старобинец Т. Л., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов.*—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 7, с. 1305—1310.
169. *Разработка и исследование мембранных селективных электродов. Сообщ. 16. Ион-селективные пленочные электроды для определения мононитрофенолов и некоторых динитрофенолов*/И. В. Федотова, В. А. Дроздов, А. В. Эбралидзе, А. В. Гордиевский.—*Там же*, № 5, с. 955—960.
170. *Vitras K., Dajkova M., Mach V. Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation. Part 2. Determination of Ionic Surfactants.*—*Anal. chim. acta*, 1981, **127**, N 1, p. 165—172.
171. *Lakshminarayanaiah N. Calcium ion-selective membrane electrode.*—*J. Membr. Sci.*, 1981, **8**, p. 255—271.
172. *Nayashida I., Taga M., Yoshida H. Conductometric titration of nitrate by formation of silver-1, 10-phenanthroline-nitrate ternary complex.*—*Talanta*, 1981, **28**, N 6, p. 349—352.
173. *Ewing G. W. Titrates with electrons.*—*Amer. Lab.*, 1981, **13**, N 6, p. 16—22.
174. *Кулонометрическое определение золота генерированным железом (II)*/Л. Б. Оганесян, М. Б. Огарева, Н. Ф. Конькова, Э. Н. Авдеева.—*Журн. аналит. химии*, 1981, **36**, № 2, с. 262—265.
175. *Bishop E., Cofre P. Study of kinetic parameters and current efficiencies by rotating disc electrode voltammetry. Generation of chlorine at glassy carbon.*—*Analyst*, 1981, **106**, N 1261, p. 433—438.



176. *Slavin Waller*. Determination of chromium in the environment and in the work place.—*Atom. Spectrosc.*, 1981, 2, N 1, p. 8—12.
177. *Verlinden M., Ircelstra H., Adriaenssens E.* The determination of selenium by atomic-absorption spectrometry: a review.—*Talanta*, 1981, 28, N 4, p. 637—646.
178. *Brooks R. R., Ryan D. E., Zhang H.* Atomic absorption spectrometry and other instrumental methods for quantitative measurements of arsenic.—*Anal. chim. acta*, 1981, 131, N 1, p. 1—16.
179. *Van Loon Jon C.* Atomic fluorescences spectrometry present status and futur prospects.—*Anal. Chem.*, 1981, 53, N 2, p. A332—A361.
180. *Львов Б. В., Рябчук Г. Н.* Исследование механизма атомизации веществ в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии на основе анализа абсолютных скоростей процесса. Кислородсодержащие соединения.—*Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 11, с. 2085—2096.
181. *Пашаджанов А. М., Морейская Л. В., Немодрук А. А.* О влиянии различных веществ на атомное поглощение висмута в методе атомноабсорбционной спектрометрии.—*Там же*, № 7, с. 1343—1346.
182. *Saeed K., Thomassen Y.* Spectral interferences from phosphate matrices in the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry.—*Anal. chim. acta*, 1981, 130, N 2, p. 281—287.
183. *Masking effect of potassium iodide on the interferences in the atomic-absorption spectrophotometric determination by antimony utilising stibile generation by sodium borohydride tablet reduction / M. Yamamoto, T. Shohji, T. Kumamaru, Y. Yamamoto* — *Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, 305, N 1, p. 11—14.
184. *Szivos K.* The application of organic solvents in atomic—absorption spectrometry.—*Period. polytechn. Chem. eng.*, 1981, 25, N 2, p. 121—132.
185. *Демченко В. Я., Прищеп Н. Н., Пилюшенко А. Т.* Применение пиразолол-5-(4-азо-1)-2-нафтола для экстракционно-атомно-абсорбционного определения золота (III).—*Завод. лаб.*, 1981, 47, № 7, с. 5—7.
186. *Taddia M.* Atomic absorption spectrometry of cadmium after solvent extraction with zinc dibenzylidithiocarbamate.—*Microchem. J.*, 1981, 26, N 3, p. 340—343.
187. *Subramanian K. S., Meranger J. C.* Determination of As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Se(IV) and Se(VI) by extraction with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate-methyl isobutyl ketone and electrothermal atomic absorption spectrometry.—*Anal. chim. acta*, 1981, 124, N 1, p. 131—142.
188. *Tsukahara I., Yamamoto T.* Determination of tellurium in copper lead and selenium by atomic-absorption spectrometry after extraction of the triethylmethylammonium-tellurium bromide complex.—*Talanta*, 1981, 28, N 8, p. 585—589.
189. *Юделевич И. Г., Бахтурова Л. Ф., Чучалина Л. С.* Метод молекулярной эмиссионной спектрометрии с использованием нагретой кюветы.—*Завод. лаб.*, 1981, 47, № 4, с. 25—31.
190. *Изотопно-спектральное определение водорода, азота, кислорода в полупроводниковых материалах / Г. К. Дудич, В. А. Еремеев, В. Н. Ли, В. М. Немец* — *Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 9, с. 1712—1718.
191. *Kemp K., Tscherning M.* A two-stage «discrete streaker» compatible with high-volume samplers. Particle Induced X-ray Emission and its Applications. Proc. 2-nd Int. Conf., Lund, June 9—12, 1980.—*Nucl. Instrum. and Meth.*, 1981, 181, N 1/3, p. 481—485.
192. *PIXE analysis of aerosil samples collected over the Atlantic Ocean from a sailboat. Particle Induced X-ray emission and its analytical applications. Proc. 2-nd Int. Conf., Lund, June, 9—12, 1980 / W. Maenhaut, A. Selen, P. Espen et al.*—*Ibid.*, p. 399—405.
193. *Garten R. P. H., Groeneveld K. O., König K. H.* Proton induced X-ray emission (PIXE) analysis on thick samples exemplified on the rare earth elements. I. Experimental determination of calibration curves, precision and matrix effects.—*Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, 307, N 2, S. 97—104.
194. *Микрорентгеноспектральный послойный анализ пленок / А. Я. Рояк, Л. И. Чернявский, А. П. Дорохов и др.*—*Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1981, № 7/3, с. 118—123.
195. *Aiginger H., Wobrauschek P.* X-ray fluorescence analysis in the nanogram region with a total reflected and a Bragg polarized primary beam.—*J. Radioanal. Chem.*, 1981, 61, N 1/2, p. 181—193.
196. *Чесноков В. И.* О методике определения содержания некоторых элементов при проведении анализа химического состава вещества рентгеновским флуоресцентным методом.—*Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1981, 45, № 7, с. 1327—1329.
197. *Purity control of metals and their alloys in solid state physics by spark source mass spectrometry / H. E. Beske, I. M. Welter, G. Frerichs, F. G. Melchers* — *Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, 309, N 4, S. 269—273.
198. *Winkler P.* Use of spark source mass spectrometry for the analysis of copper cathodes.—*Ibid.*, S. 266—268.
199. *Pilate A., Adams F.* Analysis of air particulate matter and fly ash by spark source mass spectrometry.—*Ibid.*, S. 295—299.
200. *Douglas D. I., French I. B.* Elemental analysis with a microwaveinduced plasma / quadrupole mass spectrometer system.—*Anal. Chem.*, 1981, 53, N 1, p. 37—41.
201. *Conzemtus R. I., Schmidt F. A., Soec H. I.* Scanning laser mass spectrometry for trace level solute concentration profiles.—*Ibid.*, N 12, p. 1899—1902.

202. Wieser P., Wurster R., Haas U. Application of LAMMA in aerosol research.— *Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, 308, N 3, S. 260—269.
203. LAMMA- and SIMS/AES-measurements on Fe—Ti—alloys / E. Hamer, W. Gerhard, C. Plog, R. Kaufmann — *Ibid.*, S. 287—289.
204. Hurst G. S. Resonance ionization spectroscopy.— *Anal. Chem.*, 1981, 53, N 13, p. A1448—A1456.
205. *Quantitative Bestimmung von Spuren seltener Erdmetalle als Leitelemente im Stahl* / I. Huber, F. Ludewig, L. Röese und and.— *Berg. und Hüttenmann. Monatsch.*, 1981, 126, N 1, S. 12—18.
206. Fujinaga K. Determination of Na, Br and Cu in resists by neutron activation analysis.— *Radioisotopes*, 1981, 30, N 6, p. 325—327.
207. Faix W. G., Galetka R., Krivan V. Bestimmung extrem kleiner Gehalte von Na, K, Mn, Ni and Cu in Niob durch radiochemische Neutronen—Aktivierungsanalyse.— *Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1981, 307, N 5, S. 409—410.
208. Бурмистенко Ю. Н., Замятин Ю. С., Тетерев Ю. Г. Установка для нейтронно-активационного анализа с мощным сурьмяно-берилловым источником нейтронов.— *Объедин. ин-т ядер. исслед. Дубна. Сообщ.*, 1981, № 18-81-171, 7 с.
209. *Одновременное нейтронно-активационное определение вольфрама, молибдена и рения, циркония и тантала в геохимических объектах с радиохимическим выделением экстракцией три-*n*-октиламинооксидом* / Э. Н. Гильберт, В. А. Трунова, В. Г. Торгов и др.— *Завод. лаб.*, 1981, 47, № 5, с. 6—11.
210. Яковлев Ю. В., Кологов Б. П. Нейтронно-активационное определение фосфора с использованием экстракционного выделения фосфат-иона с динитратами диалкилолово.— *Журн. аналит. химии*, 1981, 33, № 8, с. 1534—1540.
211. Раковский Э. Е., Крылова Т. Д., Фролова А. Ю. Радиоактивационное определение сурьмы и мышьяка с использованием экстракции их нодидов.— *Там же*, № 6, с. 1085—1089.
212. Hanna A. G., Brugger R. M., Glascock M. D. The prompt gamma neutron activation analysis facility at MURR.— *Nucl. Instrum. and Meth.*, 1981, 188, N 3, p. 619—627.
213. Williams R. E., Hopke P. K., Meyer R. A. Trace multielement analysis using high-flux fast-neutron activation.— *J. Radioanal. Chem.*, 1981, 63, N 1, p. 187—199.
214. Fanger H. U., Pepelnik R., Michaelis W. Fast-neutron activation analysis with short-lived nuclides.— *Ibid.*, p. 147—163.
215. *Cyclic neutron activation analysis of biological and metallurgical samples* / A. Chatt, K. N. Desilva, J. Holzbecher et al.— *Can. J. Chem.*, 1981, 59, N 1, p. 1660—1664.
216. Riley J. E. Analysis of ceramic semiconductor packages for trace uranium by fission track counting.— *Anal. Chem.*, 1981, 53, N 3, p. 407—411.
217. Friedli C., Rousseau M., Lerch P. Trace determination of boron, silicon and sulphur with oxygen-18 ion bombardment.— *J. Radioanal. Chem.*, 1981, 64, N 1/2, p. 239—247.
218. Trace determination of oxygen in cold-copper alloys and in high purity gold using <sup>3</sup>He and <sup>4</sup>He activation analysis / P. Debefre, H. P. Do, C. Friedli, P. Lerch.— *Ibid.*, p. 213—223.
219. Lass B. D., Schweikert E. A. Activation analysis with 1MeV/AMU heavy ions beams. Proceedings of the Sixth Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry.— *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1981, 28, N 2, p. 1672—1674.
220. Sastri Ch. S., Krivan W. Determination of nitrogen by charged particle activation with beryllium-7 as the indicator radionuclide.— *Anal. Chem.*, 1981, 53, N 14, p. 2242—2244.
221. Galatanu V., Engelmann Ch. Determination de quelques elements traces dans le charbon, d'une maniere non destructive, par photoactivation nucleaire.— *J. Radioanal. Chem.*, 1981, 67, N 1, p. 143—163.
222. Schmitt B. F., Dudzus Th., Fusban H. U. Determination of nitrogen and fluorine in air-dust samples by photon activation.— *Microchim. acta*, 1981, N 1/2, p. 57—61.
223. Горенко А. Ф., Кривоносов Г. А., Сторишко В. Е. Возможности гаммаактивационного определения золота.— *Вопр. атом. науки и техники. Общ. и ядерная физика.* (Харьков), 1981, № 2/16, с. 75—76.
224. Wenzel M. Photometrie mit Laser-Dioden: Bestimmung von D<sub>2</sub>O und Verbindungen mit OH-Gruppen.— *Angew. Chem.*, 1981, 93, N 9, S. 793.
225. Voigt B., Dressler G. Bestimmung und Abtrennung von sauerstoff—verunreinigungen in reinst-selen.— *Anal. chim. acta*, 1981, 127, N 1, p. 87—92.
226. Truett W. L., Furlong M. B. An infrared spectrometer for multicomponent quantitative analysis.— *Amer. Lab.*, 1981, 13, N 2, p. 87—92.
227. Krishnamurthu M. V. The determination of tungsten by electron paramagnetic resonance spectrometry.— *Anal. chim. acta*, 1981, 124, N 1, p. 211—213.
228. Stable free-radical complexing reagents in applications of electron spin resonance to the determination of metals. Part 2. Spin-labelled iminoxime / V. Yu. Nagy, M. V. Evstiferov, O. M. Petrukhin et al.— *Ibid.*, 128, p. 85—99.
229. Kitagawa K., Aoi N., Tsuge Sh. Применение спектроскопии магнито-оптического вращения к определению следов золота, марганца, кобальта и никеля.— *Nippon kagaku kaishi*, *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.*, 1981, N 1, p. 40—47.
230. Pacey G. E., Moore C. E. The synthesis and reagent properties of magnesium tetrakis (4-tert. butylphenyl) borate.— *Talanta*, 1981, 28, N 4, p. 688—690.

231. *Hernandis V., Louvrier J., Voinovitch I. A.* Dosage de la silice des silicates, apres distillation, par gravimetrie du molybdosilicate de quinoleine.—*Anal. chim. acta*, 1981, 129, N 2, p. 213—220.
232. *Волков В. Е., Волкова Г. В., Роголева В. Г.* Гравиметрическое определение палладия и платины 2,4,6-трибромфенолом.—*Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 9, с. 1853—1856.
233. *Hogarth A. J., Stutts J. D.* Thermometric titrimetry: principles and instrumentation.—*Amer. Lab.*, 1981, 13, N 1, p. 18—29.
234. *Neuva* determinación de Ca(II) en presencia de Mg(II) y de Ca(II) + Mg(II) con AEGT utilizando paladiazó como indicador metalocrómico y de adsorción/M. D. Alvarez Iimenez, E. Maroto, A. R. Gallego, J. A. Perez-Bustamante.—*Afinidad*, 1981, 38, N 373, p. 257—259.
235. *Kragton J., Parczewski A.* Photometric complex-formation titration of submicro-molar amount of zirconium.—*Talanta*, 1981, 28, N 3, p. 149—155.
236. *Тихонов В. Н.* Индикаторы для прямого комплексонометрического титрования железа при низких значениях pH.—*Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 3, с. 504—512.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила  
23 декабря 1982 г.

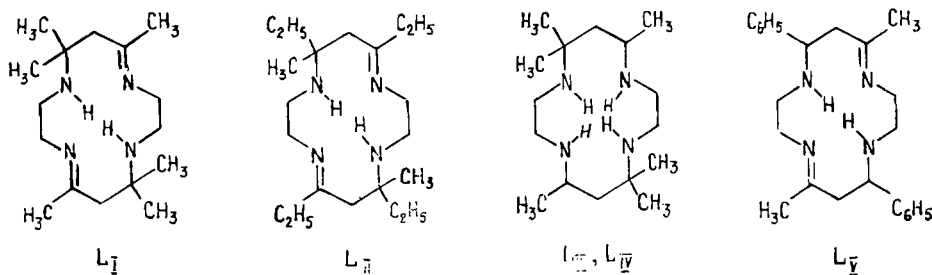
УДК 546.56

## ЭКСТРАКЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С 14-ЧЛЕННЫМИ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И РОДАНИДОМ (ПЕРХЛОРАТОМ)

А. Ю. Назаренко, Т. А. Титаренко

Тетраазамакроциклические лиганды образуют весьма прочные соединения с катионами 3d-переходных металлов [1, 2]. Фотометрическое определение меди в виде комплекса с макроциклическим полиамином L<sub>I</sub> — 5,7,7,12,14, 14-гексаметил-1,4,8, 11-тетраазаацетилтетрадека-4, 11-диеном описано в работе [3]. Некоторые азотсодержащие макроциклы были применены для экстракции меди в присутствии пикрата [4], β-дикетонатов [5]; показана возможность экстракции комплексов меди с L<sub>I</sub> и рядом анионов [6]. Необходимо было более детально исследовать возможность экстракции комплексов меди с различными 14-членными макроциклическими полиаминами и неорганическими анионами — роданидом и перхлоратом.

Препараты 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазаацетилтетрадека-4,11-диена (L<sub>I</sub>), 7,14-диметил-5,7,12,14-тетраэтил-1,4,8,11-тетраазаацетилтетрадека-4,11-диена (L<sub>II</sub>) в виде диперхлоратов, 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазаацетилтетрадекана (рац-форма L<sub>III</sub> и мезо-форма L<sub>IV</sub>) получены по методикам [2]. 5,12-Диметил-7,14-дифенил-1,4,8,11-тетраазаацетилтетрадека-4,11-диен (L<sub>V</sub>) синтезирован по [7].



Комплексы меди со всеми этими лигандами легко образуются в водных (с L<sub>I</sub>, L<sub>III</sub>, L<sub>IV</sub>) либо спиртовых (с L<sub>II</sub> и L<sub>V</sub>) растворах и могут быть выделены в виде перхлоратов [2]. Полученные таким способом препараты очищали перекристаллизацией из воды; исходные водные растворы ( $\approx 10^{-3}$  моль/л) готовили растворением навесок. Ввиду высо-