

*Т.М. ДЕРКАЧ, Ф.А. ЧМИЛЕНКО, А.В. КРАЙНИКОВ*

ПЛАЗМА В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Днепропетровский национальный университет  
Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

РАЗРАБОТАНА НОВАЯ ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, В ПЕРВУЮ ОЧЕРЕДЬ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ, В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ РУД НА СТАДИИ ПОДГОТОВКИ ПРОБЫ К АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМУ АНАЛИЗУ. ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА НА ПРОБУ ПРОВЕДЕНЫ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ РУД НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ПРОБОПОДГОТОВКИ

**Введение**

((NiFe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) и халькопирита (CuFeS<sub>2</sub>), которые суммарно

До настоящего времени наиболее трудоемкой составляют до 80% необогащенной руды. Остальными стадией аналитического цикла остается составляющими являются различные соединения (в пробоподготовка, включающая такие длительные первую очередь оксиды, карбиды) железа, меди, никеля, операции, как сушка, разложение и концентрирование. кобальта. Платиновые металлы находятся в руде в виде Разложение проб интенсифицируют различными спо- металлических вкраплений. Содержание БМ и других собами, используя высоко-агрессивные агенты, основных элементов (Fe, Cu и Ni) предварительно катализаторы, повышая температуру и/или давление, устанавливали независимыми методами в разных воздействуя на вещество различными физическими лабораториях, в том числе — пламенным и полями, такими как ультразвук, электромагнитное электротермическим атомно-абсорбционными излучение [1,2]. Установлена близость характера методами после разложения проб с использованием воздействия физических полей на вещество: во многих плавиковой, соляной и азотной кислот [6]. Состав руд случаях имеет место образование свободных приведен в табл. 1.

радикалов, изменение структуры раствора и Для приготовления стандартных растворов при реакционной способности ионов, интенсификация атомно-абсорбционных определениях использовали массопереноса, разрыв полимерных цепей и т.д. [3]. стандартные растворы комплексных хлоридов Pt, Pd, Au,

В литературе описаны примеры применения Ag, а для кислотного растворения проб — микроволнового излучения для ускорения сушки и концентрированные HCl и HNO<sub>3</sub> (ос. ч.).

разложения проб [3,4]. Показано, что для интен- *Методики пробоподготовки.* Для достижения сификации разложения образцов также можно цели работы было проведено сравнительное использовать обработку низкотемпературной не- исследование результатов пробоподготовки по равновесной плазмой [3]. Однако природа воздействия такой плазмы на физико-химические процессы в пробе в литературе практически не обсуждается.

**Материалы и методы исследования**

*Материалы и реактивы.* Для разработки методики определения благородных металлов (БМ) с применением плазмохимической обработки использовали образцы сульфидных медно-никелевых руд Норильского месторождения (Россия) с различным содержанием благородных металлов. В природном состоянии данные руды являются смесью минералов пирротина (PFeS), пентландита

Таблица 1  
Состав обогащенных сульфидных медно-никелевых руд

№ образца	Содержание элементов, мас.%			Содержание элементов, г/т		
	Fe	Cu	Ni	Pt	Pd	Ag
I	26,70	5,30	2,88	47,58	116,10	19,10
II	29,27	13,80	2,10	41,70	131,16	81,00
III	21,50	5,70	2,00	-	96,20	60,50

Использованные схемы разложения геологических образцов

№	Объем кислоты в растворе пробы, мл	Время плазмообработки, мин	Время кипячения, мин			Примечание
			до плазмообработки	после плазмообработки	общее	
1	10	0	0	0	60	1, 3
2	10	10	0	50	50	2, 4
3	10	10	25	25	50	2, 4
4	10	10	50	0	50	2, 4
5	10	5	0	50	50	2, 4
6	10	15	0	50	50	2, 4
7	3	10	0	0	0	2, 5

двум различным методикам. С одной стороны, металлов применяли атомно-абсорбционный спектрометр «Сатурн-ЗП1». Все измерения проводили с другой — предлагаемая в работе методика, в интервале концентраций, соответствующем подразумевающей обработке пробы, находящейся в линейной зависимости абсорбционного сигнала от содержания элемента в растворе. Разложение проб по

Использованные режимы пробоподготовки каждой схеме, приведенной в табл. 2 и измерение представлены в табл. 2. Вариант разложения 1 аналитического сигнала (в растворе) повторяли 3 раза соответствует стандартной методике. Варианты 2—7 и усредняли.

представляют собой различные режимы плазменно-химической обработки. С целью их оптимизации проводили сравнение средних результатов оп- варьируется последовательность проводимых операций ределения содержания элемента в растворе после (варианты 2—4), длительность воздействия плазмы разложения пробы  $C_k$  с известным содержанием (варианты 2, 5, 6), количество и концентрация исследуемых образцов  $C_0$ . Близость отношений  $C_k/C_0$  к используемой при растворении смеси кислот (варианты единице определяла полноту перевода элемента в 2, 7).

**Аппаратура и методы исследования.** Обработку образцов геологических, проб плазмой пониженного давления осуществляли в лабораторном реакторе. Реактор представлял собой цилиндр из молибденового стекла с наружным водяным охлаждением. Стаканчик с пробой размещали в реакторе. Электроды устанавливали параллельно друг другу в патрубках съемной крышки так, что нижняя часть анода погружалась в обрабатываемую пробу, а нижняя часть катода располагалась над ее поверхностью. Анод был изготовлен из платиновой проволоки, запаянной в стеклянную трубку, катод — из нержавеющей стали в виде стержня. К патрубку для откачки, газовой фазы подсоединяли вакуумный насос. Такая конструкция позволяла проводить обработку порошковых, вязких, смоченных небольшим количеством жидкости; возможно перемешивание пробы и использование агрессивных сред.

Особенности протекания химических реакций в растворе в процессе плазменной обработки, в частности, образование пероксида, исследовано спектрофотометрическим методом (по образованию комплексного соединения  $[Ti-H_2O_2]^{2+}$  [7]). Морфология индивидуальных частиц была изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование химического состава поверхности этих частиц проведено методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Оже-анализ выполнен в сверхвысоковакуумной (вакуум —  $10^{-7}$ — $5 \times 10^{-8}$  Па) камере оже микронзонда JAMP-10S, JEOL. Образцы крепились к медной подложке с помощью углерод содержащего токопроводящего клея. Ускоряющее напряжение и ток первичного электронного пучка составляли 10 кВ и 10 нА, соответственно. Диаметр зонда — около 1 микрона. Спектры регистрировались в дифференциальном виде

Эффективность разложения геологических образцов зависит от параметров плазмы, таких как энергетический потенциал типа «цилиндрическое зеркало», давление и сила тока. Оптимальная область давлений, Разрешение по энергии,  $\Delta E/E$ , составляло около 0,6%, которые и были использованы в данных экспериментах, Все спектры записаны с шагом 1 эВ в интервале составляет  $(0,5—1,0) \times 10^4$  Па. Оптимальный диапазон энергий 50—1000 эВ.

Токи составляют 40-50 мА. Напряжения горения плазмы было практически неизменно (750-900 В) и зависело, в интенсивности пиков Fe (серии LMM), C (KLL) O (KLL), S (LMM), Ni (LMM), Cu (LMM), Cl (LMM), Si (LMM). Химический состав оценивался по формуле:

Для определения содержания благородных

формуле:

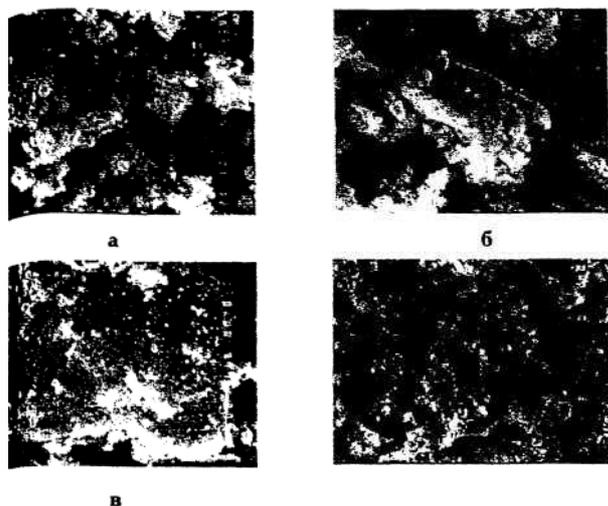


Рис. 1. Микроструктуры индивидуальных частиц концентрата сульфидной медно-никелевой руды состава 1 (увеличение  $\times 1000$ ): а — в исходном состоянии; б - после отжига в течение 1,5 ч при  $700^{\circ}\text{C}$ ; в — после кипячения в смеси кислот; г — после обработки плазмой

$$C_i = \frac{I_i S_i}{\sum I_j S_j} \quad (1)$$

где  $I$  и  $S$  интенсивность и относительный фактор чувствительности [8] элемента  $i$ . Очевидно, что приведенная упрощенная формула количественного анализа, которая не учитывает влияние матричных эффектов, вклад обратного рассеяния, а также возможную химическую неоднородность в слое, соизмеримом с глубиной выхода оже-электронов, позволила делать только полуколичественные оценки состава поверхности частиц.

Для каждого вида пробы исследовали 15—20 частиц, что достаточно для проведения их классификации по типам с точки зрения наблюдаемых различий в составе.

#### Результаты и обсуждение

*Атомно-абсорбционный и спектрофотометрический анализ.* Сравнение данных, полученных после применения различных схем плазмохимического разложения проб, позволило сделать вывод о том, что наиболее эффективной является схема 7 (табл. 2). Разложение проб в ней идет в небольшом объеме смеси кислот под действием плазмы с силой тока 50 мА и при давлении  $10^4$  Па в течение 10 мин с последующим добавлением соляной кислоты, выпариванием раствора, отделением осадка фильтрованием и атомно-абсорбционным определением содержания элементов. Положительный эффект плазменного воздействия позволил добиться 100% степени вскрытия образцов, при этом сократились время (с 5—7 до 0,7 ч) и количество операций при разложении проб в сравнении со стандартной методикой, а также расход реактивов.

Поскольку изучаемая система являлась трех-

фазной: воздух—электролит—твердый образец, было предположено, что увеличение скорости растворения металлов может быть связано как с процессами, происходящими в растворе, так и с прямым воздействием плазмы на твердый образец. Для изучения механизма действия плазменного разряда на раствор, холостой раствор смеси кислот был обработан плазмой по режимам, описанным в табл. 2. В обработанном растворе методом спектрофотометрии было обнаружено образование пероксида водорода. Известно, что под действием низкотемпературной неравновесной плазмы на растворы электролитов происходит образование сольватированных электронов, различных радикалов (среди них  $\text{H}^{\cdot}$  и  $\text{OH}^{\cdot}$ ) [9—11]. Как следствие их рекомбинации, формируется пероксид водорода. Образующийся  $\text{H}_2\text{O}_2$  принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах в растворе. В нашем случае он может являться дополнительным окислителем (наряду с азотной кислотой в сочетании с комплексобразователем  $\text{HCl}$ ) и участвовать в растворении  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Ag}$ .

Во время пребывания кристаллических частиц в газовой плазме в результате нагрева, фазовых превращений и сопутствующих им деформационных явлений происходит изменение их микроструктуры и состава поверхностного слоя, на котором образуются дополнительные реакционноспособные центры. Предполагая подобные изменения поверхности геологических образцов, осуществили оже-спектроскопические исследования проб состава 1 (табл. 1) на основных этапах пробоподготовки, а именно:

- истертая в порошок и просеянная через сито проба сульфидной медно-никелевой руды в исходном состоянии;
- исходная проба после отжига на воздухе (1,5 ч,  $700^{\circ}\text{C}$ );
- отоженная проба после кислотного разложения по стандартной (вариант 1, табл. 2) методике;
- отоженная проба после разложения с использованием плазмохимической (вариант 7) обработки.

В последнем случае пробы отбирали из той части образцов, которая находилась непосредственно под плазменным столбом. Перед помещением обработанных в кислоте образцов в оже-микросонд порошки высушивали.

*Электронно-микроскопические исследования.* Сравнение морфологии частиц сульфидной медно-никелевой руды на различных стадиях пробоподготовки показало, что после плазмохимического воздействия увеличивается удельная поверхность частиц пробы. Это иллюстрируют фотографии микроструктуры индивидуальных частиц (рис. 1).

Как видно из рис. 1,а, проба в исходном со-

стоянии существует в виде достаточно мелких частиц ставляет 5—7 микрон. Таким образом, если рас- (средний диаметр — около 16 микрон) с хорошо сматривать средний размер вновь образованных развитой поверхностью. Такая морфология обусловлена фрагментов в качестве эффективного размера частиц особенностями структуры и механических свойств руды, руды, то можно говорить об уменьшений эффективного которые проявляются при размол. Исследуемая руда размера в результате плазменной обработки примерно в представляет собой сложный конгломерат частиц 7—10 раз, что эквивалентно увеличению эффективной природных минералов (в основном оксидов и удельной поверхности порошинок руды, в 50—100 раз. сульфидов), обладающих достаточной прочностью и Таким образом, одним из возможных механизмов высокой хрупкостью с вкраплениями благородных влияния плазменной обработки на скорость протекания металлов. Размол, в первую очередь, приводит к физико-химических процессов (таких как растворение, разрушению менее прочных сочленений между диффузия, адсорбция-десорбция и т.п.) поверхности минеральными частицами и, во вторую очередь, можно частиц руды является значительно (до 100 раз) ожидать разрушения (измельчения) самих минералов. В увеличение эффективной поверхности раздела проба — результате формируется характерная морфология жидкость.

размолотых порошинок с острыми углами и гранями и хорошо разветвленной поверхностью.

Отжиг пробы при 700°C приводит к увеличению среднего размера частиц до 47 микрон. Очевидно, что их удельная поверхность при этом уменьшается (рис. 1,б). Это происходит из-за спекания отдельных мелких частичек в более крупные конгломераты. Легкоплавкие фазы (в первую очередь, сульфиды) разрушаются при такой обработке, а содержание серы в образце резко снижается. Оплавление или размягчение легкоплавких фаз способствует округлению конгломератов, рудных частиц, что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 1,б).

Как кратковременное, так и длительное кипение в смеси соляной и азотной кислот по стандартной методике [5] не вызывает существенных изменений в среднем размере частиц, а также их морфологии (рис. 1,в). Частицы остаются достаточно крупными и округлыми.

В отличие от стандартного кислотного разложения, обработка плазмой существенно меняет тонкую структуру отдельных порошинок. Многие из них, сохраняя свой средний размер неизменным, подвергаются фрагментации. На рис. 1,г хорошо видны многочисленные трещины и поры, которые формируются внутри индивидуальных порошинок, разбивая их на более мелкие фрагменты, которые, тем не менее, не разделяются, а сохраняются в виде как бы изъеденных трещинами цельных частиц.

Фрагментация под воздействием плазмы является либо результатом вскрытия ранее закрытых внутренних полостей или дефектов, либо следствием формирования новых поверхностей раздела. В первом случае вскрываться могут, например, межчастичные поверхности, образовавшиеся в процессе спекания мелких частиц в более крупные агломераты на стадии предварительного отжига. Новые поверхности могут быть результатом селективного испарения или растворения под действием плазмы отдельных нестойких фаз.

Характерный размер таких фрагментов со-

### *Оже-спектроскопические исследования частиц рудных проб на разных стадиях пробоподготовки*

*Образцы в исходном состоянии.* Кроме изменения удельной поверхности существенную эволюцию в процессе пробоподготовки претерпевает состав поверхности рудных порошинок, что, очевидно, должно влиять на взаимодействия границ раздела твердая фаза — растворитель. Данные о составе поверхности получены методом ОЭС.

Типичные составы индивидуальных частиц руд в исходном состоянии проиллюстрированы в табл. 3.

Характерной особенностью частиц халькопирита и пентландита является близость отношений концентраций Cu/Fe и Ni/Fe к стехиометрическим, то есть поверхностное обогащение или обеднение вышеуказанных элементов отсутствует. Обычно на поверхности порошинок этих минералов, впрочем, как и в пирротине, обнаруживается кислород. В сочетании с серой кислород может привести к формированию сложных оксисульфидов. Концентрация серы, как правило, превышает ожидаемую из стехиометрической формулы величину для FeS. Это обстоятельство, с одной стороны, свидетельствует о наличии в руде кроме пирротина также пирита (FeS<sub>2</sub>), а, другой стороны, дает основание говорить о возможном обогащении приповерхностных слоев серой и кислородом.

Для всех частиц типичным является очень высокий уровень содержания на поверхности углерода. Оцененная по (1), концентрация углерод изменяется от 30 до 70%. Из анализа тонкой структуры пика углерода формирования новых поверхностей раздела. В первом случае (рис. 2) ясно, что на поверхности пробы в исходном состоянии углерод находится либо в виде элементарного углерода, либо в виде адсорбированного углерода из воздуха. Более точная идентификация межатомных связей, формируемых углеродом на поверхности, затруднена из-за недостаточной разрешающей способности по энергии используемого анализатора оже-электронов (цилинд-

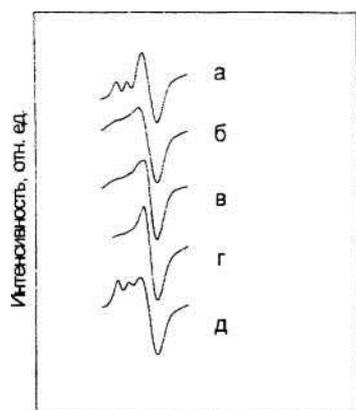


Рис. 2. Тонкая структура пика C KLL 272 эВ в соединениях: а — углерод в карбиде железа; б — углерод в графите; в — углерод в углеводородных органических соединениях; г — углерод на поверхности пробы в исходном состоянии; д — углерод на поверхности частиц руды, обработанных плазмой

рическое зеркало). Очевидно, что интенсивное измельчение рудных частиц в процессе размола приводит к вскрытию новых поверхностей, формированию большого числа оборванных связей с высокой реакционной способностью, которые быстро насыщаются атомами углерода и кислорода из окружающей среды.

*Образцы в отожженном состоянии.* Отжиг приводит к резкому снижению концентрации углерода и практически к полному удалению серы с поверхности. Типичный состав поверхности после отжига приведен в табл. 3 (порошинка 5). На поверхности доминируют атомы железа и кислорода, что позволяет говорить о поверхностном окислении порошинок в процессе отжига. Сигналы от никеля и

меди не обнаруживаются при анализе порошинок в отожженной пробе. Вероятно, это обстоятельство связано с особенностями кинетики окисления частиц, когда рост окисленного слоя происходит как путем диффузии атомов кислорода вглубь пробы, так и путем встречной диффузии атомов железа. В результате, на поверхности частиц формируется слой, состоящий главным образом из окислов железа. По соотношению концентраций железа и кислорода можно судить о типе формирующихся окислов. Для разных частиц наблюдается состав как магнетита ( $Fe_3O_4$ ), так и гематита ( $Fe_2O_3$ ), а также присутствие смеси обоих окислов.

*Образцы после обработки в кислоте по стандартной методике.* После кислотного разложения на поверхности продолжают доминировать железо и кислород. Что касается других элементов, наблюдаются значительные изменения. Вновь обнаруживаются порошинки, содержащие медь и никель. Типичные составы частиц после кислотной обработки приведены в табл. 3 (частицы 6—8). Углерод и сера, как правило, не обнаруживаются. Для большинства проб после кипячения в кислотах в течение 30 мин на поверхности зарегистрирован кальций (5 — 13%) и хлор (обычно 1—2%, но может быть до 10%). Если наиболее вероятный источник кальция — это фазы, содержащиеся в самих порошинках и вскрытые в результате растворения, то наиболее вероятный источник хлора — осаждение ионов этого элемента из раствора кислот. Из-за осаждения на поверхности концентрация хлора в растворе уменьшается, что снижает эффективность растворения пробы. Можно предположить, что данный эффект является одним из существенных факторов, которые ограничивают эффективность растворения

Таблица 3

Химический состав (атомн.%) поверхности трех основных минералов на различных стадиях пробоподготовки по данным ОЭС

№	Минерал	Fe	Cu	Ni	S	O	C	Cl	Ca
Исходное состояние									
1	Пентландит	7,6	-	7,3	15,3	7,5	62,3		
2	Халькопирит	15,2	13,6	—	34,9	6,6	29,4		
3	Пирротин	10,6	-	-	7,9	11,4	70,0		
4 *	Пирротин	10,8	-	-	23,9	7,9	57,3		
После отжига									
5	Пирротин	33,2	-	-	-	46,6	20,1		
После кислотной обработки									
6	Пентландит	33,1	-	13,7	-	51,1	-	2,0	-
7	Халькопирит	29,5	12,4	—	-	50,2	-	1,6	6,1
8	Пирротин	35,3	-	—	-	46,6	-	2,0	15,9
После плазмохимической обработки									
9	Пентландит	30,8	-	11,2	-	44,9	-	-	12,9
10	Халькопирит	27,1	7,6	-	-	46,5	18,6	—	-
11	Пирротин	35,9	—	-	-	38,6	25,4	—	-
12	Пирротин	27,9	-	-	2,6	27,6	41,6	-	-

металлов при длительном кипячении в растворе кислот. (соляной кислоты) способствует интенсификации растворения пробы.

*Образцы после плазмохимической обработки.* Характерные составы частиц, наблюдаемых после плазмохимической обработки, также приведены в табл. 3 (частицы 9—12). По-прежнему их состав соответствует составу окислов со стехиометрией  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  или их смеси. Хлор и кальций, наблюдавшиеся после длительной кислотной обработки, как правило, не обнаруживаются. Углерод, удаленный в процессе предварительного отжига, вновь регистрируется на поверхности многих частиц пробы, обработанной плазмой, и он уже не удаляется в процессе последующего кипячения. Если проанализировать тонкую структуру оже-спектра углерода (рис. 2,д), то оказывается, что он представляет собой смешанный сигнал от карбида (наиболее вероятно — карбида железа, рис. 2,а) и адсорбированного углерода (рис. 2,б). Таким образом, можно утверждать, что действие плазмы способствует формированию карбидов на поверхности рудных частиц.

Таким образом, еще один возможный механизм действия плазмы на частички руды связан с активизацией атомных связей на поверхности. Плазма всегда способствует первоначальной очистке поверхности за счет удаления адсорбированных атомов, а также атомов из приповерхностных слоев. Освободившиеся атомные связи чрезвычайно реакционно активны [15]. Они не могут долгое время быть свободными и стремятся к образованию новых межатомных связей путем притяжения к себе каких-либо атомов. Оже-эксперименты показали, что такими атомами являются атомы углерода. Углерод осаждается на поверхность и нейтрализует оборванные межатомные связи, что препятствует осаждению хлора из кислоты, и, как следствие, предохраняет раствор от обеднения.

Резюмируя, можно сказать, что плазма влияет на пробу как минимум двумя путями. Первый механизм связан с увеличением удельной поверхности пробы за счет фрагментации отдельных ее частиц и интенсификацией последующего растворения элементов. Этот вывод основан на данных электронной микроскопии. Он хорошо согласуется с известным фактом — измельчение пробы [14], как правило, облегчает процесс ее разложения.

Второй эффект связан с модификацией под действием плазмы атомных связей на поверхности, что в конечном счете препятствует вымыванию хлора из раствора и способствует поддержанию высокой скорости растворения.

Плазменный разряд оказывает также прямое действие на раствор кислот и происходящие в нем химические реакции. Прямым следствием плазменного разряда является формирование в растворе пероксида водорода, который выступает в качестве дополнительного окислителя вместе с ионами азотной кислоты и при наличии комплексообразователя

### Выводы

Использование плазмохимического воздействия позволяет упростить разложение проб сульфидных медно-никелевых руд и получение рабочего раствора для последующего атомно-абсорбционного анализа.

Разработанная методика пробоподготовки с использованием плазмохимической обработки обеспечивает количественный перевод в раствор Pt, Pd и Ag. По сравнению с известными методами кислотного разложения предлагаемый в работе метод характеризуется меньшими трудозатратами и сокращает расход реактивов.

Методами спектрофотометрии, оже-электронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии установлено, что действие неравновесной низкотемпературной плазмы на растворы кислот и находящиеся в них пробы руды приводит к:

- образованию в растворе сильного дополнительного окислителя — пероксида водорода, интенсифицирующего растворение Pt, Pd и Ag;
- резкому (до 100 раз) увеличению удельной поверхности порошинок руды, что способствует ускорению физико-химических процессов на границе раздела раствор—проба;
- активизации атомных связей на поверхности твердой пробы, вследствие чего меняется ее адсорбционная способность.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин Н.М. Пробоподготовка при анализе объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. — 1996. Т.51. - № 2. - С.202-210.
2. Использование ультразвука в химическом анализе / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, Л.П. Сидорова, Ю.М. Пискун // Журн. аналит. химии. — 1994. — Т.49. — № 6. С.550-556.
3. СВЧ-излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ железомарганцевых конкреций / Н.М. Кузьмин, И.В. Кубракова, А.В. Дементьев, Т.Ф. Кудинова // Журн. аналит. химии. — 1990. — Т.45. — № 10. — С. 1888-1894.
4. *Introduction to Sample Preparation: Theory Practice* // Ed. Kingston H.M., Jassie L.B. — Washington: ACS, 1988. - 263 p.
5. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Смитюк А.В. Интенсификация разложения сульфидных медно-никелевых руд с использованием низкотемпературной плазмы // Журн. аналит. химии. — 2000. — Т.55. — № 4. — С.366-370.
6. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И., Едерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. — М.: Наука. 1972. - 616 с.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 501 с.

8. *Sekine T., Nagasawa Y., Kudoh M.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. — Tokyo: JEOL Ltd., 1982. — 189 p.
9. *Кутенов А.И., Захаров АТ., Максимов А.И.* Физико-химические проблемы технологических применений процессов, инициируемых газовым разрядом в растворах // Вестник Харьковского университета. — Химия. — 1999. — Вып.4127. - № 454. - С.6-21.
10. *Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arge, W.C. Finney // Journal of Hazardous Materials. — 1995. — Vol.41. - P.3-30.*
11. *Davies R.A., Hickling A.* Glow-discharge electrolysis. Part 1. The anode formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes // J. Chem. Soc. — 1952. — P.3595.
12. *Madden H.H.* Chemical information from Auger electron spectroscopy // J. Vac Sci. Technol. — 1981. — Vol.16. - № 3. - P.677-689.
13. *Remaker D.* The past, present and future of Auger line shape analysis // Crit. Revs. in Solid State and Mater. Sci. - 1991. - Vol.17. - № 3. - P.211-276.
14. *Пробоотбирание и анализ благородных металлов.* Справочное руководство для лабораторий под редакцией Н.Ф. Барышникова. — М.: Металлургия, 1968. — 411 с.
15. *Absorption on metal surfaces / Ed. J. Benard.* — Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1983. — 333 p.

Поступила в редакцию 30.04.2001