

УДК 543.621:543.51:543.056:543.442.2:543.427.4:543.423.1:543.427.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ШЛАКА И ШЛАМА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© П. А. Жданов¹, И. Ф. Серегина¹, М. А. Большов^{1,2},
А. И. Волков³, А. Н. Серегин³

Статья поступила 13 февраля 2015 г.

Проведено комплексное исследование образцов техногенного сырья. Методами рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа установлен химический и фазовый состав обожженного шлака и шлама ванадиевого производства. Проведена последовательная экстракция соединений основных элементов по трехстадийной схеме, рекомендованной Европейской комиссией. Установлена их невысокая подвижность. Соединения ванадия и марганца в шлаке обладают большей подвижностью по сравнению с подвижностью в шламе. Железо и хром образуют прочные оксиды и силикаты, которые разрушаются только при действии HNO_3 . Методами атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) установлено валовое содержание V, Mn, Fe, Cr, Zn, Ni, Ba, Sr, Rb, Y, Ga, Ge, Mo, La и Ce в образцах шлака и шлама. Показано, что общая концентрация V, Mn, Cr существенно превышает значения предельно допустимых концентраций (ПДК) этих элементов, установленные для объектов с не менее сложной основой пробы — почв. Изучена возможность выщелачивания форм элементов из твердых образцов ванадиевых шлака и шлама 0,1 М раствором Na_2CO_3 и подвижной фазой для обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). В этих условиях извлекаются в основном соединения ванадия. Соединения марганца извлекаются на 1 – 10 %. Обнаружено несовпадение времен удерживания при хроматографическом разделении форм V и Fe в модельных смесях и растворах, полученных после химической обработки образцов ванадиевых шлака и шлама.

Ключевые слова: ванадиевый шлак; ванадиевый шлам; формы элементов; атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; метод последовательной экстракции; обращенно-фазовая жидкостная хроматография; ионная хроматография.

В результате расширяющейся антропогенной деятельности ежегодно образуются миллионы тонн отходов различных отраслей промышленности. В России накопилось свыше 10 млрд т техногенных образований, почти 80 % которых сконцентрировано на предприятиях горно-металлургического комплекса. Образующиеся в процессах металлургического и гидрометаллургического производств шлаки, шламы и золы накапливаются в отвалах и шламохранилищах, которые занимают городские и сельскохозяйственные земли и создают серьезную экологическую нагрузку. Поэтому в настоящее время при проведении экологических исследований необходимо анализировать не только традиционные объекты окружающей среды — почвы, воду, воздух, но и техногенные отходы.

Горно-металлургическое производство оказывает негативное воздействие на все составляющие окру-

жающей среды: происходят выбросы большого количества вредных веществ в атмосферу, загрязнение почв вследствие массового складирования отходов, а также сброс недостаточно очищенных производственных вод в естественные водоемы. В результате складирования шлаков в отвалах создаются новые формы рельефа, изменяются состав и свойства пород приповерхностного слоя, играющих главную роль в почвообразовании, происходит изменение генетических составляющих солевого баланса природных вод, вследствие чего усиливается вынос с территорий карбонатов, хлоридов, сульфатов, фторидов, кальция, натрия, калия. При различных атмосферных воздействиях из таких материалов могут вымываться потенциально опасные элементы.

С другой стороны, сталеплавильные шлаки можно использовать в качестве строительного материала (для дорожных покрытий, как добавку в бетон) [1, 2] и сорбентов для очистки вод [3]. Определение подвижных форм элементов, составляющих шлаки и шламы металлургических производств, является актуальной задачей ввиду возможности попадания этих элементов в окружающую среду.

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: pzhdanov@mail.ru

² Институт спектроскопии РАН, Москва, г. Троицк, Россия.

³ Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, Институт ферросплавов и техногенного сырья им. акад. Н. П. Лякишева, Москва, Россия.

Для металлургических предприятий также весьма актуальна проблема переработки техногенных образований. Отходы металлургического производства являются ценным источником вторичного сырья [4], поскольку для выработки одной тонны стали традиционным способом в производство вовлекается более трех тонн первичных природных сырьевых ресурсов. Необходимость разработки современных конкурентоспособных технологий производства ферросплавов предъявляет новые требования к аналитическому контролю исходного сырья. Нужно определять не только общее содержание элемента в исходном сырье, но и идентифицировать отдельные фазы и устанавливать их содержание. Например, требуется определять соединения V (III, IV, V), Cr (III, VI), Mn (II, III, IV) во вторичном техногенном сырье и бедных рудах. От валентного состояния этих элементов напрямую зависит выбор технологии переработки сырья.

Таким образом, проблема определения форм нахождения элементов в металлургических отходах и вторичном сырье имеет экологический и технологический аспекты.

Для проведения вещественного фазового анализа можно применять несколько подходов. Использование селективного химического растворения в сочетании с методами рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволило определить формы соединений в ферромагнетизальных минералах [5], железомарганцевых конкрециях [6] и хвостах горно-рудного производства [7]. Для разделения соединений ряда переходных элементов (V, Fe, Co, Ni) в различных степенях окисления применяют хроматографию с последующим спектроскопическим [8–15] и кондуктометрическим [16, 17] детектированием. Немногочисленные публикации посвящены использованию для этих целей капиллярного электрофореза [18], твердофазной экстракции [19–23] и некоторых других методов [24–26]. Объектами исследований являлись природные воды [12, 20, 21], почвы [13], нефть [8], мышечная ткань моллюсков и рыб [14], физиологические жидкости [23].

Работ по определению форм нахождения элементов в техногенном сырье также опубликовано не так много [27–30]. Большая часть этих исследований была проведена в середине 50-х годов прошлого века. Нарастающая антропогенная нагрузка на природу, рост объемов накапливающихся отходов, а также истощение богатых природных источников сырья требуют создания новых технологий как переработки отходов, так и использования более бедных ресурсов в металлургической промышленности. С другой стороны, стремительное развитие физико-химических методов анализа и расширение приборного парка создают благоприятные условия для разработки новых современных методов контроля на всех стадиях производства

продукции и переработки отходов. Все это определяет актуальность поставленных в данной работе задач.

Целью работы является изучение возможности определения форм полезных элементов рентгеновскими, хроматографическими методами и методами селективного извлечения, а также определение потенциально опасных элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства и оценка влияния этих аналитов на объекты окружающей среды.

Аппаратура, вспомогательное оборудование, посуда. Фазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO MRD (PANalytical, Нидерланды). В приборе установлена рентгеновская трубка с медным анодом, сила тока — 40 мА, напряжение — 50 кВ. Шаг сканирования — $0,02^\circ 2\theta$, время набора импульсов — 0,5 с.

Для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) образцов использовали волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Axiosmax Advanced (PANalytical, Нидерланды) с восемью кристаллами-анализаторами для определения элементов периодической системы от В до U. Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой SST-mAX50 мощностью 4 кВт, тремя коллиматорами, тремя детекторами, четырьмя коллиматорными масками и четырьмя фильтрами. Для прессования проб использовали автоматический пресс Vaneox 40 T (Fluxana, Германия). Пробу массой 4,0 г смешивали с 0,8 г целлюлозы с помощью вибросмесителя Finergr (Fluxana, Германия), затем полученную смесь прессовали с усилием 10 и 20 т по 10 с.

Хроматографическое разделение выполняли с помощью ВЭЖХ установки немецкой фирмы Knauer (колонка с сорбентом Диасфер-200-С18, $2,0 \times 250$ мм, размер пор — 5 мкм, скорость потока — 0,3 мл/мин, объем пробы — 20 мкл, $\lambda = 245$ нм, элюент: 0,05 моль/л гидроксида тетрабутиламмония (ТБА), 0,002 моль/л этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), 12 % CH_3CN), а также ионного хроматографа «Стайер» (Россия) (колонка с сорбентом на основе стирола и дивинилбензола, $4,6 \times 150$ мм, размер пор — 10 мкм, скорость потока — 1,5 мл/мин, объем пробы — 20 мкл, $\lambda = 245$ нм, элюент: 0,01 моль/л Na_2CO_3 , 0,01 моль/л NaHCO_3).

Кислотное растворение проб проводили с использованием микроволновой станции Ethos 1 (Milestone Inc., Италия). Параметры микроволнового разложения приведены ниже:

Мощность магнетронов, Вт	800
Давление, бар	20
Температура, $^\circ\text{C}$	210

Анализ растворов проводили с применением атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой Agilent MP-AES 4200 и квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500с (Япония). Характеристики атомно-эмиссионного спектрометра следующие:

Мощность генератора, Вт	1000
Скорость потоков газа, л/мин:	
плазмообразующего	20
вспомогательного	1,5
Спектральное разрешение, нм	0,05
Давление в распылителе, КПа	80 (для V, Mn, Fe) и 220 (для Cr)
Эмиссионные линии определяемых элементов, нм	437,923 (V); 425,433 (Cr); 403,076 (Mn); 373,713 (Fe)

Условия ИСП-МС определения элементов приведены ниже:

Мощность генератора, Вт	1500
Скорость потока плазмообразующего газа, л/мин	14
Разрешение, а.е.м.	0,7
Вакуум, торр:	
без плазмы	$4 \cdot 10^{-5}$
с плазмой	$4 \cdot 10^{-4}$
Скорость газа-носителя, л/мин	1,0
Режим измерения.	Режим непрерывной подачи пробы
Изотопы определяемых элементов	^9Be , ^{45}Sc , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{74}Ge , ^{75}As , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{85}Rb , ^{87}Rb , ^{86}Sr , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{91}Zr , ^{93}Nb , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{114}Cd , ^{118}Sn , ^{120}Sn , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{133}Cs , ^{135}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{184}W , ^{203}Tl , ^{205}Tl , ^{206}Pb , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U

Навески взвешивали на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью $\pm 0,1$ мг.

Для приготовления растворов использовали мерные колбы, мерные цилиндры, водяную и песчаную бани, дозаторы Eppendorf (Германия), Ленпипет Колор (Россия), LabMate (Польша), одноразовые наконечники VWR (США), полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл Greiner Bio-One GmbH (Германия), медицинские шприцы, поливинилиденфторидные мембранные фильтры (диаметр пор 0,45 мкм).

Для селективного выщелачивания использовали центрифугу лабораторную «ОПН-8» (Россия) и перемешивающее устройство «Экрос ПЭ-6500» (Россия).

Растворы и реагенты. Для приготовления стандартных растворов элементов использовали государственные стандартные образцы (ГСО), 1 г/л: ванадия (V) — ГСО 7267–96, марганца (II) — ГСО 7266–96, хрома (VI) — ГСО 7257–96, железа (III) — ГСО 7254–96, а также многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68 Solution A, 10 мг/л и ICP-MS-68 Solution B, 10 мг/л (High-Purity Standards, США). Растворы готовили с применением концентрированных кислот: 65 %-ной азотной, 25 %-ной соляной, 40 %-ной фтороводородной, 99 %-ной уксусной квалификации осч (Merck, Германия), 40 %-ного гидроксида тетрабутиламония хч (Tokyo Chemical Industry, Япония), ЭДТА чда (Merck, Германия), ацетонитрила «для вэжх» (Biosolve BV, Нидерланды), солянокислого гидроксиламина, ацетата аммония, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, сульфата ванадила,

ванадата аммония, сульфата железа (III) квалификации хч (Реахим, Россия).

Для приготовления растворов использовали получаемую с помощью установки Millipore Simplicity (Франция) деионизованную воду (18,2 МΩ/см).

Обоженный ванадиевый шлак и шлак от производства V_2O_5 были предоставлены ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» (Россия).

Химическая обработка образцов. Для последовательной экстракции соединений V, Mn, Cr, Fe и элементов-примесей из образцов шлака и шлама использовали стандартную методику [31], в соответствии с которой последовательное трехстадийное выщелачивание проводят растворами: а) 0,11 М CH_3COOH ; б) 0,5 М $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; в) 8,8 М H_2O_2 + 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

К 0,25 г исследуемого образца в пробирке объемом 50 мл прибавляли 20 мл 0,11 М раствора CH_3COOH и оставляли на 10 ч в перемешивающем устройстве, после чего центрифугировали образцы в течение 20 мин при скорости 3000 мин⁻¹ и декантировали раствор. Осадок промывали 10 мл H_2O , перемешивали и центрифугировали в течение 20 мин. К остатку прибавляли 20 мл 0,5 М раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, оставляли на 10 ч в перемешивающем устройстве и повторяли процедуру разделения фаз. К остатку прибавляли 5 мл 8,8 М раствора H_2O_2 , перемешивали в течение 1 ч. После этого помещали пробирку в баню с водой, нагретой до 80 °С. При уменьшении объема раствора на несколько миллилитров прибавляли еще 5 мл 8,8 М раствора H_2O_2 и выпаривали содержимое до сухого остатка. Остаток растворяли в 20 мл 1 М раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, после чего повторяли процедуру разделения фаз.

Выщелачивание 0,1 М раствором Na_2CO_3 и подвижной фазой для ВЭЖХ проводили следующим образом. К 0,25 г образцов прибавляли по 25 мл соответствующего раствора и нагревали на песчаной бане в течение 25 мин, после чего смесь оставляли на 48 ч.

Полученные после каждой стадии выщелачивания растворы отфильтровывали с помощью мембранного фильтра (диаметр пор 0,45 мкм) и хранили при 4 °С до проведения измерений.

Кислотное растворение проб проводили в микроволновой печи в смеси плавиковой, азотной и соляной кислот. Ранее эту смесь использовали для растворения металлургических шлаков других типов [31, 32]. Ввиду неполного растворения образцов в менее жестких условиях были выбраны максимальные температура и мощность рабочего диапазона прибора. К 0,05 г образцов в герметично закрывающихся сосудах с контрольной мембраной дозатором последовательно прибавляли по 2,5 мл концентрированной HF , 3 мл концентрированной HNO_3 и 3 мл концентрированной HCl , затем осуществляли микроволновый нагрев образцов при 210 °С в течение 2 ч. После охлаждения сосудов переносили полученные растворы в мерные

колбы объемом 50 мл, доводили растворы до метки деионированной водой.

Перед МП-АЭС и ИСП-МС анализом растворы разбавляли деионированной водой в 10 и 100 раз соответственно. Использование двух многоэлементных методов анализа позволяет избежать погрешностей измерений, связанных с разбавлением. Так, для определения основных элементов методом ИСП-МС понадобилось бы разбавление в сотни тысяч раз. В качестве контрольных проб использовали деионированную воду, а также соответствующие разбавленные выщелачивающие растворы. В случае микроволнового растворения контрольной пробой являлся разбавленный раствор смеси концентрированных HF , HNO_3 и HCl . Кислотность градуировочных и контрольных растворов составляла 1 % об. HNO_3 .

Для хроматографического анализа к 1 мл анализируемых растворов солей металлов с концентрацией 10 мг/л или их смесей в пробирке объемом 10 мл прибавляли 9 мл раствора подвижной фазы в случае ОФ ВЭЖХ или 9 мл 0,002 М раствора ЭДТА в случае ИХ и оставляли на 30 мин при комнатной температуре.

Состав изучаемых образцов. Химический состав исследуемых образцов, установленный с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра методом фундаментальных параметров, представлен в табл. 1.

Правильность метода РФА контролировали с помощью ГСО ванадиевого шлака Ш9в и гипса (основы ванадиевого шлака) DC 60114 и GBW 03109а. Относительная погрешность определения ванадия, железа, оксида марганца составила 0,96; 0,39; 1,14 % отн. соответственно.

Как видно из табл. 1, содержание железа и марганца в шлаке и шламе практически одинаково, а содержание ванадия в шлаке заметно выше. Это связано с тем, что при гидрометаллургическом переделе ванадий извлекается наиболее полно.

Согласно данным рентгенофазового анализа в шлаке содержится около 32 % гематита (Fe_2O_3), по 10 % кальций-ванадиевого феррограната ($\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,5}\text{V}_{1,5}\text{O}_{12}$), силиката магния (MgSiO_3), псевдобрукита (Fe_2TiO_5) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), а также около 20 % рентгеноаморфной фазы. В шламе преоблада-

ющими фазами являются гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — 55 % и гематит (Fe_2O_3) — 30 %, также присутствуют биксбиит (Mn_2O_3) в количестве 5 – 7 %, псевдобрукит (Fe_2TiO_5) — 5 %, не более 3 % карелианита [$(\text{Cr}, \text{V})_2\text{O}_3$] и около 8 % рентгеноаморфной фазы.

Таким образом, изучаемые образцы являются смесями устойчивых смешанных оксидов, силикатов и рентгеноаморфной фазы.

Сопоставление фазового и химического состава показывает, что большая часть ванадия находится в аморфной фазе.

Селективная экстракция. Для изучения подвижности (способности переходить из твердых фаз в жидкую) элементов, составляющих шлак и шлам, предпочтительным представляется последовательное экстрагирование по трехстадийной схеме, рекомендованной Европейской комиссией (программа Стандартов и измерений [33]). Методику многоступенчатого выщелачивания в основном используют для почв и донных отложений. Этот подход можно применять и для изучаемых нами объектов, поскольку почва и исследуемые образцы шлака и шлама являются смесями устойчивых смешанных оксидов и силикатов, фазовый состав которых представляет смесь первичных и вторичных измененных минералов. В числе фаз-носителей тяжелых металлов как в случае почв, так и в случае техногенных объектов, присутствуют оксиды, гидроксиды и карбонаты, при этом в состав исследуемых нами образцов не входят гумусовые кислоты, нередко реадсорбирующие выщелоченные из других фаз металлы и, таким образом, влияющие на их истинную степень извлечения на этапах, предшествующих окислительному.

Поскольку концентрации микро- и макроэлементов в анализируемых растворах различаются более чем в 100 раз, ванадий, железо, марганец и хром определяли методом МП-АЭС. Основным достоинством МП-АЭС является существенно меньшая стоимость самого прибора и его эксплуатации по сравнению с ИСП-МС с аргоновой плазмой. Представлялось интересным сравнить аналитические возможности двух методов. Кроме того, при проведении селективного выщелачивания используют существенно большие навески (0,25 г) образцов, чем при микроволновом растворении (0,05 г), поэтому методом ИСП-МС невозможно одновременно определить все аналиты в одном растворе. Приходится готовить две и более серий растворов для элементов с высокой и низкой концентрацией, что усложняет анализ. С нашей точки зрения оптимальным решением является использование двух методов определения: ИСП-МС для концентраций на уровне 1 – 100 мкг/л и МП-АЭС для концентраций 1 – 1000 мг/л.

После полного микроволнового растворения образцов были рассчитаны характеризующие подвижность степени извлечения (R , % = $A \cdot 100/N$, где A — количество извлеченного компонента; N — общее

Таблица 1. Состав изучаемых образцов, % ($n = 4$; $P = 0,95$)

Компонент	Шлак	Шлам
MgO	2,0 ± 0,1	0,32 ± 0,05
Al ₂ O ₃	3,8 ± 0,2	1,1 ± 0,1
SiO ₂	11,3 ± 0,5	6,2 ± 0,6
Na ₂ O	1,0 ± 0,1	0,12 ± 0,04
SO ₃	0,13 ± 0,03	24 ± 1
CaO	14,2 ± 0,6	15,3 ± 0,6
TiO ₂	5,2 ± 0,2	6,6 ± 0,2
V ₂ O ₅	22,0 ± 0,2	3,39 ± 0,05
Cr ₂ O ₃	5,6 ± 0,3	3,3 ± 0,1
MnO	3,1 ± 0,2	5,2 ± 0,4
Fe ₂ O ₃	31,3 ± 0,6	35 ± 1

количество компонента в пробе после микроволнового растворения) элементов из исследуемых образцов методом последовательной экстракции растворами CH_3COOH , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и $8,8 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{COONH}_4$. Значения степеней извлечения ванадия и марганца для разных сред представлены на рис. 1.

Из шлака соединения ванадия извлекаются раствором CH_3COOH на 15 %, а марганца — на 10 %. Известно, что CH_3COOH извлекает водорастворимые и кислоторастворимые соединения. Поскольку по данным рентгенофазового анализа подобных соединений не обнаружено, вероятно, CH_3COOH извлекает соединения рентгеноаморфной фазы. Сделать какие-либо выводы о степени окисления ванадия и марганца в аморфной фазе не представляется возможным. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ извлекает оксиды и восстанавливаемые формы элементов. По степени извлечения ванадия (10 %) раствором $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (см. рис. 1, а) можно предположить, что в раствор извлекается V (V) из кальций-ванадиевого феррограната $\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,5}\text{V}_{1,5}\text{O}_{12}$. Раствор, содержащий смесь $8,8 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{COONH}_4$, экстрагирует окисляемые формы элементов. Рентгенофазовый анализ не показал в образце шлака наличия соединений ванадия в низших степенях окисления. Несмотря на это с помощью раствора $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ извлекается около 12 % ванадия. Из литературных источников также известно, что основной составляющей ванадиевых шлаков являются шпинелиды, в состав которых ванадий входит в виде V (III) [34]. Вероятность извлечения данным раствором именно V (III) подтверждается значениями стандартных электродных потенциалов (E^0): E^0 пары $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$ (1,77 В) выше, чем для пар $2\text{VO}_4^{3-}/\text{V}_2\text{O}_3$ (1,24 В); $\text{V}_2\text{O}_4/2\text{VO}^+$ (0,25 В); $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$ (0,34 В); $\text{VO}^{2+}/\text{VOH}^{2+}$ (0,16 В) [35]. Возможно, в случае исследуемого нами образца V (III, IV) не образует кристаллических фаз либо они не идентифицируются стандартной программой для обработки дифрактограмм. Возможно также, что происходит модификация фаз в процессе подготовки проб к анализу. Степень извлечения марганца из образца шлака в ацетатный буферный раствор составляет около 4 %, т.е. практически весь марганец извлекается уже на первых двух стадиях.

В шламе ванадий преимущественно находится в форме устойчивого V_2O_5 , а марганец — в виде Mn_2O_3 . Содержания этих соединений колеблются в диапазоне 3 – 5 %. Эти данные хорошо согласуются со значениями степени извлечения ванадия и марганца на первой и третьей стадиях выщелачивания. Неожиданно высокая степень извлечения ванадия раствором $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (см. рис. 1, б) позволяет предположить, что рентгенофазовый анализ не обнаружил соединения V (IV) и V (V) в шламе. Возможно, они присутствуют в виде ванадата кальция или сульфата ванадила, но интенсивный пик гипса не позволяет иден-

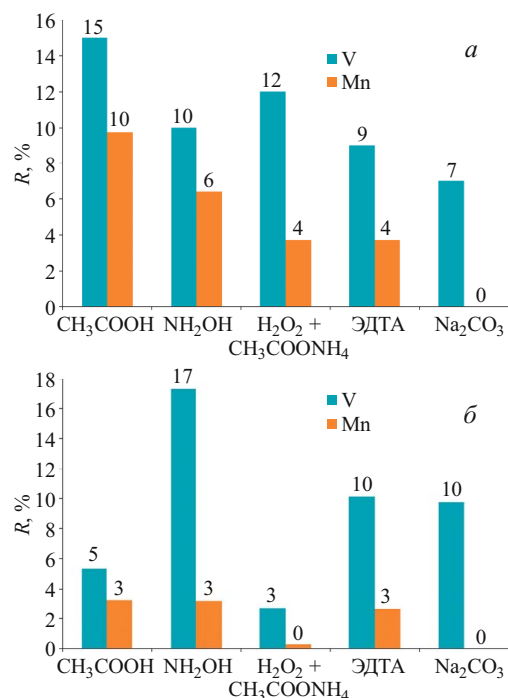


Рис. 1. Степени извлечения ванадия и марганца из образцов шлака (а) и шлама (б)

тифицировать эти фазы методом рентгенофазового анализа.

Соединения железа и хрома выбранными растворителями из образцов шлака и шлама практически не извлекаются. Железо и хром образуют устойчивые оксиды и силикаты, которые разрушаются только при действии кислот-окислителей.

Таким образом, проведенные эксперименты по трехстадийному выщелачиванию подтвердили роль отдельных компонентов использованных смесей, что позволило уточнить и дополнить данные рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Определение элементов-примесей и общая оценка влияния образцов на объекты окружающей среды. Для того, чтобы оценить опасность воздействия исследуемого нами техногенного сырья на почву при его длительном хранении, кроме целевых элементов, определили также элементы-примеси, входящие в состав шлака и шлама. Содержание микроэлементов в вытяжках, полученных в результате применения процедуры последовательной экстракции к исследуемым образцам, а также в растворах, полученных после микроволнового растворения проб шлака и шлама, определяли методом ИСП-МС. Было показано, что и валовое содержание, и содержание подвижных форм элементов I класса опасности (Be, Tl), II класса (As, Se, Cd, Sb, Pb, U), III – IV класса (Ag, Sn, Cs, Hf, Ta, Bi, Th, Sc, Zr, Co, Cu, Nb, W) находится на уровне пределов обнаружения ($C_{\text{мин}}$). Значения $C_{\text{мин}}$ в пересчете на твердую пробу составляли 1 – 10 мкг/кг для элементов I класса опасности и 1 – 100 мкг/кг для элементов II – IV классов. В вытяжках из шлака и шлама содер-

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в образцах шлака и шлама, мг/кг ($n = 4$; $P = 0,95$)

Образец	Ni	Zn	Ga	Ge	Sr	Rb
Шлак	900 ± 50	4300 ± 100	110 ± 5	110 ± 5	900 ± 50	230 ± 12
Шлам	160 ± 10	810 ± 30	170 ± 8	120 ± 6	270 ± 15	70 ± 3
Образец	Y	La	Ba	Mo	Ce	
Шлак	270 ± 15	160 ± 7	1900 ± 200	150 ± 10	260 ± 15	
Шлам	70 ± 3	4 ± 0,1	150 ± 20	<0,1	<0,1	

Таблица 3. Содержание основных элементов в образцах шлака и шлама, г/кг ($n = 4$; $P = 0,95$)

Образец	V	Mn	Fe	Cr
Шлак	120 ± 2	25 ± 0,3	240 ± 3	10 ± 0,2
Шлам	20 ± 0,3	35 ± 0,4	220 ± 3	25 ± 0,3
ПДК [29]	0,15	1,5	—	0,006 — Cr (III) 0,00005 — Cr (VI)

жание Zn, Ni, Ba, Sr, Rb, Y, Ga, Ge, Mo, La и Ce также не превышает уровня $C_{\text{мин}}$ (0,01 – 1 мг/кг в пересчете на твердую пробу). Значения ПДК As, Sb, Pb, установленные для почв (объектов, имеющих не менее сложную основу пробы по сравнению с изучаемыми нами), составляют 2, 4,5 и 32 мг/кг соответственно [36]. Результаты определения указанных аналитов в исследованных образцах шлака и шлама показывают, что эти техногенные объекты не являются источниками загрязнения почв мышьяком, сурьмой и свинцом. В образце шлама определены валовые содержания Zn, Ni, Ba, Sr, Rb, Y, Ga, Ge и La, а в образце шлака найдены, помимо перечисленных, Mo и Ce. В табл. 2 представлены результаты определения общего содержания элементов-примесей в образцах после их количественного перевода в раствор. Для всех найденных элементов на сегодняшний день значения ПДК отсутствуют. Это затрудняет оценку экологической опасности данных объектов.

В табл. 3 представлены результаты определения основных элементов методом МП-АЭС после растворения образцов под действием микроволнового поля. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами рентгенофлуоресцентного анализа твердых образцов методом фундаментальных параметров без использования внешней градуировки (см. табл. 1).

Содержания основных элементов — ванадия, марганца и хрома — превышают предельно допустимые концентрации этих элементов в почвах в десятки и сотни раз [36]. В целом в шлаке найдены более высокие концентрации потенциально опасных элементов по сравнению со шламом.

Даже несмотря на невысокую подвижность соединений ванадия, марганца и хрома, входящих в состав исследуемых образцов, можно утверждать, что существует серьезная экологическая проблема длительного хранения шлаков и шламов ванадиевого производства, что, в свою очередь, указывает на необходимость разработки таких комплексных технологий переработки

шлаков и шламов, которые позволят извлекать полезные элементы и снижать токсичность отходов.

Хроматографическое разделение соединений ванадия, марганца и железа в растворах выщелачивания. Для разделения соединений ванадия, марганца и железа необходима их предварительная дериватизация (как правило, путем комплексообразования). В качестве комплексообразователей ввиду большей доступности по сравнению с другими органическими реагентами чаще всего используют ЭДТА и 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР). Разделение полученных анионных комплексов осуществляют на ионообменных колонках с последующим кондуктометрическим или спектрофотометрическим детектированием или на колонках с обращенно-фазовыми сорбентами в tandem с ион-парными реагентами при использовании подвижных фаз различного состава [9 – 17]. Исследования, описанные в литературе, в основном проводили на модельных растворах. Авторам работ [12, 14] удалось определить соединения V (IV, V) в природной воде, почвах и раковинах моллюсков после обработки образцов раствором ЭДТА.

Мы предприняли попытку разделить соединения ванадия, марганца и железа в растворах выщелачивания методами ОФ ВЭЖХ и ИХ. Выщелачивание проводили раствором, совпадающими по составу с подвижной фазой для ОФ ВЭЖХ, и раствором Na_2CO_3 . Подвижная фаза для ОФ ВЭЖХ обеспечивает растворение около 10 % ванадия и всего лишь около 3 % марганца. 0,1 М раствором Na_2CO_3 селективно извлекаются соединения V со степенью извлечения около 7 % (см. рис. 1).

Модельные смеси ионов V (IV, V), Mn (II) и Fe (III) обрабатывали растворами подвижных фаз для ОФ ВЭЖХ или 0,002 М раствором ЭДТА (в случае ИХ) и образующиеся комплексы хроматографировали. Устойчивый комплекс марганца в условиях экспериментов получить не удалось. Комплекс Fe (III) с ЭДТА устойчив при $\text{pH} < 4,5$, поэтому в случае ИХ (pH элюента 9) хроматографировали только смесь хелатов ванадия. Хроматограммы модельной смеси комплексов V (IV), Fe (III), V (V) и модельной смеси комплексов V (IV) и V (V) с ЭДТА, полученные методами ОФ ВЭЖХ и ИХ соответственно, изображены на рис. 2 и 3.

Аналогичной процедуре подвергали и растворы, полученные в результате извлечения элементов из шлака и шлама подвижной фазой для ОФ ВЭЖХ и

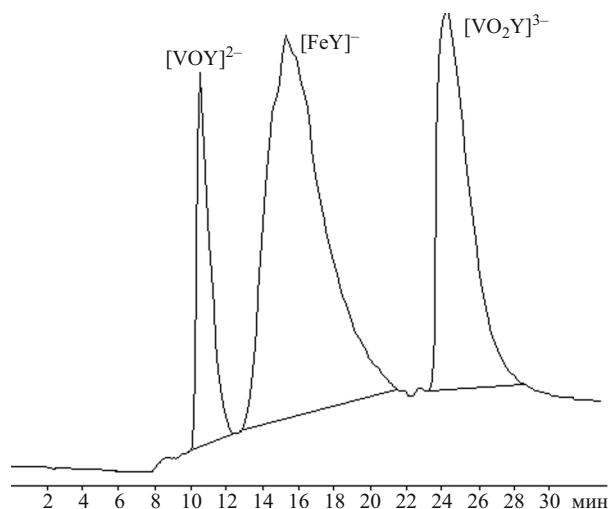


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси (по 1 ммоль/л) комплексов V(IV), Fe(III), V(V) с ЭДТА ($[VOY]^{2-}$, $[FeY]^{-}$ и $[VO_2Y]^{3-}$ соответственно), полученная методом ОФ ВЭЖХ

0,1 М раствором Na_2CO_3 . Как в случае ванадиевого шлака, так и в случае ванадиевого шлама на хроматограммах обнаруживался один хроматографический пик со временем удерживания 23 мин, идентифицировать который не представляется возможным.

В данных условиях добиться разделения форм целевых элементов в растворах выщелачивания из образцов шлака и шлама в виде анионных комплексов с ЭДТА не удалось, что представляет интерес для дальнейших исследований.

Таким образом, рентгенофлуоресцентным, рентгенофазовым методами и методом последовательной экстракции показано, что V, Mn, Fe, Cr в ванадиевых шлаке и шламе преимущественно находятся в виде сложных оксидов. Установлено, что наибольшей подвижностью обладают соединения V и Mn. При этом формы этих элементов в шлаке обладают большей подвижностью по сравнению со шламом. Значительная часть ванадия входит в состав рентгеноаморфной фазы шлака в виде кислотоизвлекаемых соединений. Раствором $NH_2OH \cdot HCl$ извлекается 10 – 20 % ванадия в шлаке и шламе, что подтверждает наличие в образцах соединений V(IV, V). Согласно данным рентгенофазового анализа в шламе присутствует карелианит — минерал ванадия V(III). Железо и хром образуют прочные оксиды и силикаты, которые разрушаются только при действии HNO_3 . Кроме того, определено содержание элементов-примесей в образцах шлака и шлама. В целом в шлаке по сравнению со шламом найдены более высокие концентрации потенциально опасных элементов (в первую очередь V, Mn, Cr), которые могут оказывать негативное влияние на объекты окружающей среды и здоровье человека.

Подобраны условия хроматографического разделения смеси ионов V(IV), V(V), Fe(III) в виде анионных комплексов с ЭДТА в модельных растворах, но

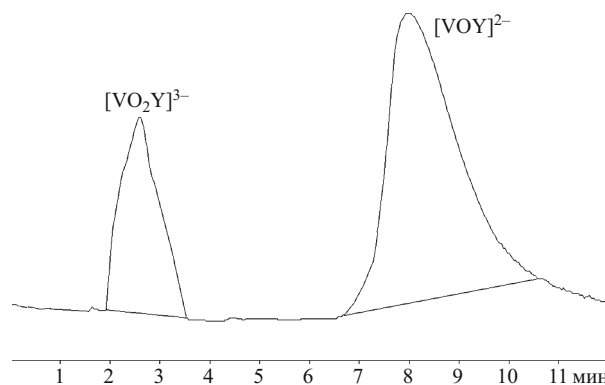


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси (по 1 ммоль/л) комплексов V(V) и V(IV) с ЭДТА ($[VO_2Y]^{3-}$ и $[VOY]^{2-}$ соответственно), полученная методом ИХ

осуществить хроматографическое разделение смеси ионов, извлеченных из техногенных проб, не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыщик П. А., Науменко А. И. Укрепление дорожных грунтов шлаковыми добавками / Труды БГТУ. 2012. Т. 2. С. 70 – 72.
2. Губанова Л. Н., Пушкарская О. Ю., Алимова Л. А., Акчурун Т. К. Отходы ферросплавного производства — добавки высоконаполненных цементных бетонов / Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы VI Международной научно-технической конференции. 2011. С. 137 – 141.
3. Дашенко В. В., Грайворонская И. В., Хоботова Э. Б., Баумер В. Н. Изучение химического и минералогического составов шлаков производства ферросплавов / Наукові праці Донецького національного технічного університету. Хімія і хімічна технологія. 2010. Т. 14. С. 132 – 142.
4. Рыгвин В. М., Гильварг С. И., Игнатенко В. Г., Федоров Ю. О., Шемякин В. С., Скопов С. В. Рентгенорадиометрическое разделение минеральных и металлических фаз шлаков отвала «Ключевской обогатительной фабрики» / Материалы III Международной научно-технической конференции «Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных отходов». 2007. С. 30 – 37.
5. Ryan P. C., Hillier S., Wall A. J. Stepwise effects of the BCR sequential chemical extraction procedure on dissolution and metal release from common ferromagnesian clay minerals: A combined solution chemistry and x-ray powder diffraction study / Sci. Total Environ. 2008. Vol. 407. P. 603 – 614.
6. Neaman A., Martínez C. E., Trolard F., Bourrié G. Trace element associations with Fe- and Mn-oxides in soil nodules: Comparison of selective dissolution with electron probe microanalysis / Appl. Geochem. 2008. Vol. 23. P. 778 – 782.
7. Favas P. J. C., Pratas J., Gomes M. E. P., Cala V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications / J. Geochem. Expl. 2011. Vol. 111. P. 160 – 171.
8. De Waal W. A. J., Kuiper C. C. H. M., Maessen F. J. M. J., Kraak J. C., Wijnands R., Jonker R. J. Selection of conditions for the molecular size speciation of vanadium and nickel complexes in oil by size-exclusion chromatography coupled with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / J. Chromatogr. A. 1989. Vol. 462. P. 115 – 135.
9. Ming X. Y., Wu Y. H., Schwedt G. HPLC analysis of V, Co, Fe and Ni by 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and H_2O_2 and studies on complex properties influencing retention / Fresenius J. Anal. Chem. 1992. Vol. 342. P. 556 – 559.

10. **Jen H.-F., Yang S.-M.** Simultaneous speciation determination of vanadium (IV) and vanadium (V) as EDTA complexes by liquid chromatography with UV detection / *Anal. Chim. Acta.* 1994. Vol. 289. P. 97 – 104.
11. **Jane Tsai S.-J., Hsu S.-J.** Speciation of vanadium (V) and vanadium (IV) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol by using high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection / *Analyst.* 1994. Vol. 119. P. 403 – 407.
12. **Wann C.-C., Jiang S.-J.** Determination of vanadium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 357. P. 211 – 218.
13. **Poledniok J., Buhl F.** Speciation of vanadium in soil / *Talanta.* 2003. Vol. 59. P. 1 – 8.
14. **Colina M., Gardiner P. H. E., Rivas Z., Troncone F.** Determination of vanadium species in sediment, mussel and fish muscle tissue samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 538. P. 107 – 115.
15. **Genc F., Gavazov K. B., Turkyilmaz M.** Ternary complexes of vanadium (IV) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and ditetrazolium chlorides / *Cent. Eur. J. Chem.* 2010. Vol. 8. P. 461 – 467.
16. **Комарова Т. В., Обрезков О. Н., Шпигун О. А.** Ионхроматографическое определение ванадия (IV) и (V) в виде комплексов с ЭДТА / *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46. С. 1991 – 1996.
17. **Tengku Azmi T. S. M., Mohd. Yusoff A. R., Abdul Karim K. J.** Determination of vanadium (IV) and vanadium (V) in Benfield samples by IEC with conductivity detection / *Chromatographia.* 2010. Vol. 72. P. 141 – 144.
18. **Yeh C.-F., Jiang S.-J.** Speciation of V, Cr and Fe by capillary electrophoresis-bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2004. Vol. 1029. P. 255 – 261.
19. **Soldi T., Pesavento M., Alberti G.** Separation of vanadium (V) and (IV) by sorption on an iminodiacetic chelating resin / *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol. 323. P. 27 – 37.
20. **Fan Z., Hu B., Jiang Z.** Speciation analysis of vanadium in natural water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectroscopy after separation/preconcentration with theonoyltrifluoroacetone immobilized on microcrystalline naphthalene / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2005. Vol. 60. P. 65 – 71.
21. **Pyrzynska K., Wierzbicki T.** Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands / *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 540. P. 91 – 94.
22. **Veschetti E., Maresca D., Lucentini L., Ferretti E., Citti G., Ottaviani M.** Monitoring of V(IV) and V(V) in Etrian drinking-water distribution systems by solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry / *Microchem. J.* 2007. Vol. 85. P. 80 – 87.
23. **Pacheco P. H., Olsina R. A., Smichowski P., Martinez L. D.** On-line preconcentration and speciation analysis of inorganic vanadium in urine using L-methionine immobilized on controlled pore glass / *Talanta.* 2008. Vol. 74. P. 593 – 598.
24. **Mandiwana K. L., Panichev N.** Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of vanadium (V) in soil after leaching Na_2CO_3 / *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 517. P. 201 – 206.
25. **Oguma K., Yoshioka O., Noro J., Sakurai H.** Simultaneous determination of vanadium (IV) and vanadium (V) by flow injection analysis using kinetic spectrophotometry with Xylenol Orange / *Talanta.* 2012. Vol. 96. P. 44 – 49.
26. **Chaurand P., Rose J., Domas J., Bottero J.-Y.** Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions / *J. Geochem. Expl.* 2006. Vol. 88. P. 10 – 14.
27. **Уманский Я. С., Санчук Я. Э., Поляков А. Ю.** Рентгеновское исследование ванадистых шлаков / *Сталь.* 1951. Т. 2. С. 99 – 103.
28. **Руднева А. В.** Минералогический состав передельных ванадиевых шлаков с высоким содержанием фосфора / *Изв. вузов. Черная металлургия.* 1959. Т. 2. С. 7 – 12.
29. **Слотвинский-Сидак Н. П., Колпакова В. И.** Структура ванадиевых шлаков и извлечение из них ванадия / *Изв. вузов. Черная металлургия.* 1961. Т. 8. С. 37 – 42.
30. **Фоменко А. И.** Золошламонакопители предприятий черной металлургии: технологические и геоэкологические аспекты / *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2005. Т. 7. С. 61 – 64.
31. **Дьячкова А. В., Малютин Т. М., Алексеева Т. Ю., Карпов Ю. А.** Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2011. Т. 77. С. 3 – 9.
32. **Кириченко А. С., Серегин А. Н., Федюнина Н. Н., Серегина И. Ф., Волков А. И.** О некоторых методах определения содержания металлов платиновой группы в отработанных автомобильных катализаторах и продуктах их переработки / *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* 2014. С. 73 – 78.
33. **Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.** Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the Improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities / *Int. J. Env. Anal. Chem.* 1993. Vol. 51. P. 135 – 151.
34. **Ватолин Н. А., Молева Н. Г., Волкова П. И., Сапожникова Т. В.** Окисление ванадиевых шлаков. — М.: Наука, 1978. — 153 с.
35. **Алимарин И. П., Ушакова Н. Н.** Справочное пособие по аналитической химии. — М.: Московский университет, 1977. — 104 с.
36. **ГН 2.1.7.2041–06.** Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. — М.: Роспотребнадзор, 2006. — 8 с.

REFERENCES

1. **Lyshchik P. A., Naumenko A. I.** Ukreplenie dorozhnykh grunтов shlakovymi dobavkami / *Trudy BGTU.* 2012. Vol. 2. P. 70 – 72 [in Russian].
2. **Gubanova L. N., Pushkarskaya O. Yu., Alimova L. A., Akchurin T. K.** Otkhody ferrosplavnogo proizvodstva — dobavki vysokonaplnennykh tsementnykh betonov / *Proc. VI Int. Sci-Tech. Conf. “The reliability and durability of building materials, structures and foundation bases.”* 2011. P. 137 – 141 [in Russian].
3. **Datsenko V. V., Graivoronskaya I. V., Khobotova É. B., Baumer V. N.** Izuchenie khimicheskogo i mineralogicheskogo sostavov shlakov proizvodstva ferrosplavov / *Naukovi pratsi Donets. Nats. Tekhn. Univ. Khim. Kh³m. Tekhnol.* 2010. Vol. 14. P. 132 – 142 [in Ukrainian????].
4. **Rytvin V. M., Gil'varg S. I., Ignatenko V. G., Fedorov Yu. O., Shemyakin V. S., Skopov S. V.** Rentgenoradiometricheskoe razdelenie mineral'nykh i metallicheskiykh faz shlakov otvala «Klyuchevskoi obogatitel'noi fabriki» / *Proc. III Int. Sci.-Tech. Conf. «X-ray radiometric separation of mineral raw materials and industrial waste».* 2007. P. 30 – 37 [in Russian].
5. **Ryan P. C., Hillier S., Wall A. J.** Stepwise effects of the BCR sequential chemical extraction procedure on dissolution and metal release from common ferromagnesian clay minerals: A combined solution chemistry and x-ray powder diffraction study / *Sci. Total Environ.* 2008. Vol. 407. P. 603 – 614.
6. **Neaman A., Martínez C. E., Trolard F., Bourrié G.** Trace element associations with Fe- and Mn-oxides in soil nodules: Comparison of selective dissolution with electron probe microanalysis / *Appl. Geochem.* 2008. Vol. 23. P. 778 – 782.

7. Favas P. J. C., Pratas J., Gomes M. E. P., Cala V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications / *J. Geochem. Expl.* 2011. Vol. 111. P. 160 – 171.
8. De Waal W. A. J., Kuiper C. C. H. M., Maessen F. J. M. J., Kraak J. C., Wijnands R., Jonker R. J. Selection of conditions for the molecular size speciation of vanadium and nickel complexes in oil by size-exclusion chromatography coupled with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 1989. Vol. 462. P. 115 – 135.
9. Ming X. Y., Wu Y. H., Schwedt G. HPLC analysis of V, Co, Fe and Ni by 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and H_2O_2 and studies on complex properties influencing retention / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992. Vol. 342. P. 556 – 559.
10. Jen H.-F., Yang S.-M. Simultaneous speciation determination of vanadium (IV) and vanadium (V) as EDTA complexes by liquid chromatography with UV detection / *Anal. Chim. Acta.* 1994. Vol. 289. P. 97 – 104.
11. Jane Tsai S.-J., Hsu S.-J. Speciation of vanadium (V) and vanadium (IV) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol by using high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection / *Analyst.* 1994. Vol. 119. P. 403 – 407.
12. Wann C.-C., Jiang S.-J. Determination of vanadium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 357. P. 107 – 115.
13. Poledniok J., Buhl F. Speciation of vanadium in soil / *Talanta.* 2003. Vol. 59. P. 1 – 8.
14. Colina M., Gardiner P. H. E., Rivas Z., Troncone F. Determination of vanadium species in sediment, mussel and fish muscle tissue samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 538. P. 107 – 115.
15. Genc F., Gavazov K. B., Turkyilmaz M. Ternary complexes of vanadium (IV) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and ditetrazolium chlorides / *Cent. Eur. J. Chem.* 2010. Vol. 8. P. 461 – 467.
16. Komarova T. V., Obrezkov O. N., Shpigun O. A. Ionokhromatograficheskoe opredelenie vanadiya (IV) i (V) v vide kompleksov s EDTA / *Zh. Analit. Khimii.* 1991. Vol. 46. P. 1991 – 1996 [in Russian].
17. Tengku Azmi T. S. M., Mohd. Yusoff A. R., Abdul Karim K. J. Determination of vanadium (IV) and vanadium (V) in Benfield samples by IEC with conductivity detection / *Chromatographia.* 2010. Vol. 72. P. 141 – 144.
18. Yeh C.-F., Jiang S.-J. Speciation of V, Cr and Fe by capillary electrophoresis-bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2004. Vol. 1029. P. 255 – 261.
19. Soldi T., Pesavento M., Alberti G. Separation of vanadium (V) and (IV) by sorption on an iminodiacetic chelating resin / *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol. 323. P. 27 – 37.
20. Fan Z., Hu B., Jiang Z. Speciation analysis of vanadium in natural water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectroscopy after separation/preconcentration with theonoyltrifluoroacetone immobilized on microcrystalline naphthalene / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2005. Vol. 60. P. 65 – 71.
21. Pyrzynska K., Wierzbicki T. Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands / *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 540. P. 91 – 94.
22. Veschetti E., Maresca D., Lucentini L., Ferretti E., Citti G., Ottaviani M. Monitoring of V(IV) and V(V) in Etnean drinking-water distribution systems by solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry / *Microchem. J.* 2007. Vol. 85. P. 80 – 87.
23. Pacheco P. H., Olsina R. A., Smichowski P., Martinez L. D. On-line preconcentration and speciation analysis of inorganic vanadium in urine using L-methionine immobilized on controlled pore glass / *Talanta.* 2008. Vol. 74. P. 593 – 598.
24. Mandiwana K. L., Panichev N. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of vanadium (V) in soil after leaching Na_2CO_3 / *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 517. P. 201 – 206.
25. Oguma K., Yoshioka O., Noro J., Sakurai H. Simultaneous determination of vanadium (IV) and vanadium (V) by flow injection analysis using kinetic spectrophotometry with Xylenol Orange / *Talanta.* 2012. Vol. 96. P. 44 – 49.
26. Chaurand P., Rose J., Domas J., Bottero J.-Y. Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions / *J. Geochem. Expl.* 2006. Vol. 88. P. 10 – 14.
27. Umanskii Ya. S., Sanchuk Ya. É., Polyakov A. Yu. Rentgenovskoe issledovanie vanadistyykh shlakov / *Stal'.* 1951. Vol. 2. P. 99 – 103 [in Russian].
28. Rudneva A. V. Mineralogicheskii sostav peredel'nykh vanadievyykh shlakov s vysokim soderzhaniiem fosfora / *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya.* 1959. Vol. 2. P. 7 – 12 [in Russian].
29. Slotvinskii-Sidak N. P., Kolpakova V. I. Struktura vanadievyykh shlakov i izvlechenie iz nikh vanadiya / *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya.* 1961. Vol. 8. P. 37 – 42 [in Russian].
30. Fomenko A. I. Zoloshlamonakopiteli predpriyatii chernoi metallurgii: tekhnologicheskie i geoekologicheskie aspekty / *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya.* 2005. Vol. 7. P. 61 – 64 [in Russian].
31. D'yachkova A. V., Malyutina T. M., Alekseeva T. Yu., Karpov Yu. A. Khimicheskaya podgotovka prob otrabotannykh avtomobil'nykh katalizatorov dlya posleduyushchego opredeleniya platiny, palladiya i rodiya metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2011. Vol. 77. P. 3 – 9 [in Russian].
32. Kirichenko A. S., Seregin A. N., Fedyunina N. N., Seregina I. F., Volkov A. I. O nekotorykh metodakh opredeleniya soderzhaniya metallov platinovoi gruppy v otrabotannykh avtomobil'nykh katalizatorakh i produktakh ikh pererabotki / *Probl. Chernoi Metallurg. Materialoved.* 2014. P. 73 – 78 [in Russian].
33. Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the Improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities / *Int. J. Env. Anal. Chem.* 1993. Vol. 51. P. 135 – 151.
34. Vatolin N. A., Moleva N. G., Volkova P. I., Sapozhnikova T. V. Okislenie vanadievyykh shlakov. — Moscow: Nauka, 1978. — 153 p. [in Russian].
35. Alimarin I. P., Ushakova N. N. Spravochnoe posobie po analiticheskoi khimii. — Moscow: Izd. MGU, 1977. — 104 p. [in Russian].
36. GN 2.1.7.2041–06. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve. — Moscow: Izd. Rospotrebnadzor, 2006. — 8 p. [in Russian].