

УДК 543.421

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ПОСЛЕ ДИСПЕРСИОННОГО МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

© Н. В. Алемасова, Н. В. Бабенко, А. С. Алемасова¹*Статья поступила 25 декабря 2015 г.*

Для снижения предела обнаружения золота в железосодержащих материалах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) предложено дисперсионное микроэкстракционное извлечение хлороформом ионного ассоциата AuCl_4^- с катионом бриллиантового зеленого. Установлены оптимальные условия микроэкстракции, которые обеспечивают 96 %-ное извлечение золота. Разработана экстракционно-ЭТААС методика определения золота, которая была применена для анализа проб осадочной горной породы (колчеданного сланца) и окисленной (вторичной) полиметаллической руды, содержащих 7 и 37 % железа соответственно. Предел обнаружения составляет 0,0002 мг/кг (при навеске 500 г, объеме минерализата 1 л, дополнительном упаривании аликвоты минерализата в 4 раза и соотношении объемов водной и органической фаз при микроэкстракционном концентрировании 5 мл:0,12 мл); относительное стандартное отклонение не превышает 0,2.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия; золото; дисперсионная микроэкстракция; железосодержащие материалы.

Атомно-абсорбционную спектроскопию с электротермической атомизацией (ЭТААС) широко используют для определения микроколичеств золота в различных объектах [1]. При анализе железосодержащих объектов (руд и продуктов их переработки, магматических, метаморфических и осадочных пород, золы углей, лома драгметаллов, технологических растворов и др.) получение правильных результатов осложняется спектральными (наложение линий золота и железа [1–3]) помехами и влиянием основы пробы, которые не удается устранить использованием концепции температурно-стабилизированной печи с платформой [4]. Проблема решается либо существенной модернизацией серийной аппаратуры [5], либо применением предварительного разделения и концентрирования. В последнем случае используют сорбционные методы [6, 7], ионный обмен [8], электроосаждение [9] и др..

Экстракционное разделение позволяет снизить предел обнаружения элементов методом ЭТААС как за счет концентрирования, так и за счет сброса матрицы. В качестве экстрагентов золота с последующим атомно-абсорбционным определением обычно используют кетоны [1, 10–14]. С целью последующего спектрофотометрического определения золото извлекают в виде ионного ассоциата (с катионами красителей метиленового голубого и бриллиантового зеленого) или хелата — дитизоната [15, 16]. Перспективными являются системы микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента. Так,

предложены методики ЭТААС определения золота после дисперсионного микроэкстракционного концентрирования системами Виктория голубая R в хлорбензол [17], дициклогексиламином в хлороформ [18]. Однако не все известные экстракционные системы позволяют практически полностью выделять золото в присутствии больших количеств железа для последующего ЭТААС определения золота непосредственно в экстракте.

Целью данной работы являлся выбор наиболее эффективной микроэкстракционной системы и оптимальных условий ЭТААС определения следовых количеств золота в железосодержащих материалах.

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр «Сатурн-3» с электротермическим атомизатором «Графит-2» и дейтериевым корректором фона. Регистрацию интегрального значения аналитического сигнала золота проводили на резонансной длине волны 242,8 нм при ширине щели монохроматора 1,0 нм. Степень экстракции соединений золота (III) и железа (III) контролировали атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени ацетилен – воздух. При ЭТААС определении аликвоты проб ручным дозатором Р200 наносили на графитовую платформу с пиропокровом (г. Северодонецк, Украина). Нагрев атомизатора проводили по трехстадийной программе: сушка при температуре 100–110 °С в течение 25–35 с, пиролиз при плавном подъеме температуры до 700 °С в течение 75 с и атомизация при 2600 °С в течение 7 с. На стадии атомизации

¹ Донецкий национальный университет, г. Донецк, Украина; e-mail: alemasovaa@gmail.com

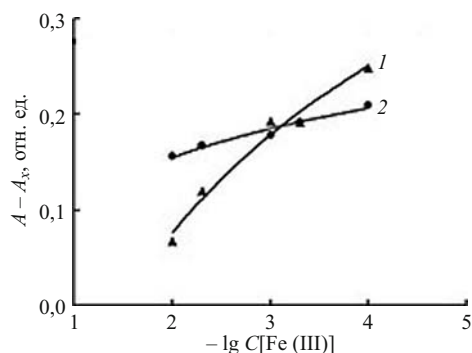


Рис. 1. Зависимость аналитического сигнала золота от концентрации Fe (III) в растворе (г/мл) в присутствии добавки: 1 — FeCl_3 ; 2 — $\text{Fe(NO}_3)_3$

останавливали поток аргона во внутренней полости графитовой печи.

Все применяемые реактивы соответствовали квалификации чда и выше. Для приготовления рабочего раствора золота использовали стандартный образец состава раствора Au (III) с концентрацией 0,100 мг/мл, фон — 1,5 моль/л HCl (производство ФХИ с ОП НАН Украины, г. Одесса). Фоновые растворы хлорида и нитрата железа (III) с концентрацией 0,2 и 0,08 г/мл готовили растворением навесок шестиводного хлорида железа (III) и карбонила железа в соляной и азотной кислотах соответственно. В качестве экстракционных реагентов использовали водные растворы бриллиантового зеленого (0,2 %) и метиленового голубого (0,1 %), а также раствор дитизона в четыреххлористом углероде (300 мкмоль/л). Для дисперсионной микроэкстракции применяли органические растворители — четыреххлористый углерод и хлороформ, в качестве диспергатора использовали ацетон, этиловый спирт.

Исследовали влияние переменных количеств железа (III) на ЭТААС определение золота на модельных растворах, идентичных по составу анализируемым пробам при их кислотном вскрытии. Максимальная концентрация железа (III) составляла 0,04 г/мл, что соответствует 50 %-ному содержанию железа в анализируемой пробе при навеске 2 г и объеме минерализата 25 мл.

Аликвоту ($20,00 \pm 0,04$) мкл модельного раствора, содержащего золото (III) и железо (III) в виде нитрата или хлорида, дозировали на графитовую платформу и проводили нагрев атомизатора по трехстадийной программе, указанной выше. Учитывали значение контрольного опыта (A_k).

На рис. 1 представлена зависимость аналитического сигнала золота от концентрации хлорида и нитрата железа (III). Видно, что при увеличении содержания как хлорида, так и нитрата Fe (III) значение аналитического сигнала золота снижается, а форма ухудшается, причем депрессирующее влияние хлорида железа (III) выражено сильнее. ЭТААС определению золота мешает уже добавка 0,0001 г/мл Fe (III) (это соответствует 0,125 % при навеске 2 г, объеме раство-

ра пробы 25 мл). При концентрации Fe (III) 0,04 г/мл аналитический сигнал золота не проявляется.

Известно, что при определении микроколичеств золота в материалах на основе железа наблюдаются спектральные и химические помехи. Первые связаны с наложением линий железа и золота (Fe — 248,3 нм; Au — 242,8 нм), что подтверждают данные рис. 1. Одна из возможных причин снижения сигнала золота в присутствии солей железа — образование хлора по реакции $2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$ (500 °C) [19], который подавляет термодиссоциацию хлоридов золота и уменьшает степень атомизации аналита. Возможно, атомизация золота также затруднена из-за образования структур «золото – железо», таких как твердые растворы, интеркаляционные соединения и т.д., а также карбидов железа с включением золота.

Для микроэкстракционного концентрирования следовых количеств золота (III) с диспергированием экстрагента были исследованы системы, извлекающие золото в виде ионного ассоциата (с катионами красителей метиленового голубого и бриллиантового зеленого) и хелата — дитизоната. В качестве органических растворителей использовали четыреххлористый углерод ($\rho = 1,58$ г/мл, растворимость в воде — 0,077 г/100 г воды), хлороформ ($\rho = 1,480$ г/мл, растворимость в воде — 0,82 г/100 г воды), которые имеют низкую растворимость в воде и большую, по сравнению с водой, плотность [20 – 22].

В коническую пробирку отбирали аликвоту анализируемого раствора объемом 5,00 мл, добавляли 0,10 мл 0,2 %-ного водного раствора бриллиантового зеленого, перемешивали, затем впрыскивали с помощью шприца 1,00 мл раствора хлороформа в диспергаторе. Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием.

Специфичность выбранных систем при экстракционном отделении золота (III) от больших количеств железа (III) исследовали методом ААС с атомизацией в пламени. Степень извлечения (R , %) золота (III) и железа (III) различными экстракционными системами представлена на рис. 2.

Видно, что наиболее специфичной является экстракционная система бриллиантовый зеленый — хлороформ: микроэкстракционному концентрированию золота не мешает железо (III) с концентрацией 10 мг/мл (10^6 -кратный избыток).

В качестве диспергирующих агентов применяли этиловый спирт и ацетон, хорошо смешивающиеся с водой и органическими растворителями [20]. Наибольшую эффективность в качестве диспергатора проявил ацетон, который использовали в дальнейших исследованиях. Оптимальный объем диспергатора составил 1 мл.

Критерием выбора оптимального объема экстрагента служил минимальный объем, который можно отобрать после разделения фаз для последующего ЭТААС анализа. Для этого исследовали влияние объе-

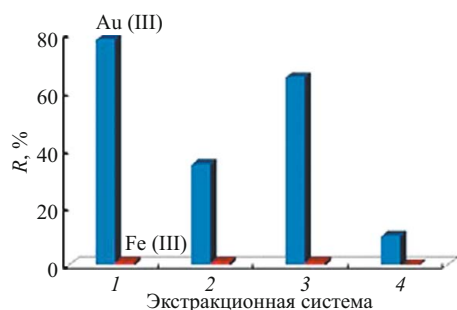


Рис. 2. Степень извлечения соединений Au (III) и Fe (III) различными экстракционными системами при однократной экстракции: 1 — бриллиантовый зеленый — хлороформ; 2 — бриллиантовый зеленый — CCl_4 ; 3 — дитизон — CCl_4 ; 4 — метиленовый голубой — CCl_4

ма хлороформа, вводимого вместе с диспергатором, на объем органического экстракта (рис. 3).

Видно, что объем экстракта не всегда соответствует объему вводимого хлороформа вместе с диспергатором. При объемах CHCl_3 менее 50 мкл объем экстракта меньше, что, по-видимому, можно объяснить частичным растворением хлороформа в водной фазе в присутствии ацетона. Увеличение объема органического экстракта при объемах вводимого хлороформа более 60 мкл можно объяснить частичным переходом в органический экстракт диспергатора (ацетона). В дальнейших исследованиях вводили 60 мкл хлороформа, при этом объем органического экстракта также составлял 60 мкл.

Для полного разделения фаз органического экстракта центрифугированием достаточно 2 мин при скорости вращения 1500 мин^{-1} .

Степень извлечения соединений золота (III) при однократной экстракции с использованием системы бриллиантовый зеленый — хлороформ недостаточна (80 %), поэтому осуществляли двукратное экстракционное концентрирование, при котором степень извлечения составляет 96 %.

ЭТААС определение золота после микроэкстракционного концентрирования проводили непосредственно в органическом экстракте методом градуировочного графика. В коническую пробирку вместимостью 10 мл вносили аликвоты раствора золота (III), добавляли 0,5 мл 12 М соляной кислоты (для уравнивания кислотности в градуировочных растворах и пробе), разбавляли до 3 мл дистиллированной водой, добавляли 0,10 мл раствора Fe (III) с концентрацией 0,7 г/мл (фоновый раствор), 0,20 мл 0,2 %-ного водного раствора бриллиантового зеленого, разбавляли дистиллированной водой до объема 5 мл и перемешивали. С помощью шприца впрыскивали 1 мл раствора хлороформа в ацетоне с концентрацией 0,06 мл/мл, центрифугировали в течение 2 мин со скоростью вращения 1500 мин^{-1} . Затем впрыскивали еще 1 мл раствора хлороформа в ацетоне (двукратная экстракция), встряхивали и центрифугировали в течение 2 мин. Через все стадии проводили контрольный

Рис. 3. Зависимость объема экстракта от объема хлороформа, вводимого в экстракционную систему

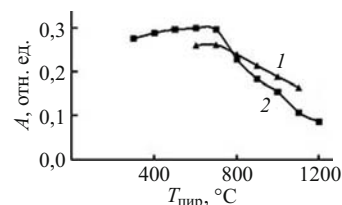
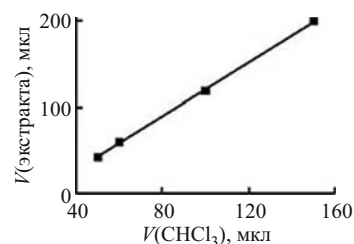


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала золота от температуры на стадии пиролиза при ЭТААС определении: 1 — хлороформный экстракт ионного ассоциата AuCl_4^- с катионом бриллиантового зеленого; 2 — водный раствор AuCl_4^-

опыт. Водную фазу над органическим экстрактом отделяли с помощью пластиковой пипетки, оставляя около 1 мл водной фазы над экстрактом для предотвращения его испарения.

Аликвоту ($10,00 \pm 0,02$) мкл органического экстракта ручным дозатором наносили на графитовую платформу с пиролитическим покрытием. Для уменьшения потерь пробы при дозировании вследствие ее вытекания наконечник дозатора предварительно промывали ацетоном. Экстракт анализировали при оптимальных условиях нагрева атомизатора, как было описано выше. Оптимальную температуру на стадии пиролиза устанавливали из кривой пиролиза экстракта (рис. 4). Видно, то эта температура незначительно отличается от температуры для водного раствора Au (III) и составляет $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Метрологические характеристики (чувствительность и сходимости измерения аналитического сигнала) ЭТААС определения золота в сравнении с аналогичными характеристиками для водного раствора представлены в табл. 1. Чувствительность определения методом ЭТААС принято оценивать по значению характеристической массы $m_{\text{хар}}$ (в пг). Это масса элемента, вызывающая аналитический сигнал 0,0044, которую вычисляют по формуле: $m_{\text{хар}} = 0,0044CV/Q_A$, где C — концентрация аналита; V — объем вводимой в атомизатор пробы; Q_A — интегральное значение поглощательной способности (аналитический сигнал).

Видно, что чувствительность в экстракте снижается в 3 раза, что согласуется с данными работы [24]. Сходимость измерения аналитического сигнала в экстракте также несколько хуже по сравнению с анализом водных растворов.

Методика экстракционно-ЭТААС определения микроколичеств золота в осадочной горной породе и полиметаллической руде. Проведенные исследования стали основой разработанной экстракционно-ЭТААС

Таблица 1. Характеристики чувствительности ($m_{\text{хар}}$) и сходимости результатов ЭТААС определения золота

Анализируемый раствор	$m_{\text{хар}}$, пг	S_r
Водный раствор AuCl_4^-	6,9*	0,09
Хлороформный экстракт ионного ассоциата AuCl_4^- с катионом бриллиантового зеленого	20	0,15

* Теоретически рассчитанная $m_{\text{хар}}$ составляет 6,7 пг [23].

методики определения следовых количеств золота (III) в осадочной горной породе (колчеданном сланце) и окисленной (вторичной) полиметаллической руде, содержащих 7 и 37 % железа соответственно.

Известно, что основной проблемой при разработке методики определения следов золота в подобных объектах является обеспечение представительности навески [5, 25].

При анализе полиметаллической руды и колчеданного сланца навеску пробы массой ($500 \pm 0,01$) г, растворяли в 5 л смеси концентрированных HCl и HNO_3 (3:1), упаривали и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляли концентрированной HCl и перемешивали. Затем отбирали аликвоту 100 мл, упаривали и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Далее отбирали аликвоту полученного раствора объемом 5 мл и проводили микроэкстракционное отделение золота (III) в условиях, описанных выше.

Проверку правильности результатов проводили с использованием стандартного образца и методом «введено — найдено». Для этого навеску стандартного образца состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений СГХМ-3 (ГСО 3485–86), содержащего 7,4 % железа, массой ($1 \pm 0,0001$) г растворяли в 20 мл смеси концентрированных HCl и HNO_3 (3:1), выпаривали до влажных солей, добавляли 2,5 мл концентрированной HCl , количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Отбирали аликвоту раствора пробы объемом 5 мл, проводили микроэкстракционное концентрирование по методике, описанной выше. Золото определяли методом ЭТААС непосредственно в экстракте в оптимальных условиях (табл. 2).

Предел обнаружения разработанной экстракционно-ЭТААС методики определения золота составляет

0,0002 мг/кг или $2 \cdot 10^{-8}$ % (при массе навески 500 г, объеме минерализата 1 л, дополнительном упаривании аликвоты раствора минерализата объемом 100 мл до 25 мл и соотношении объемов водной и органической фаз при микроэкстракционном концентрировании 5 мл: 0,12 мл) в пробах, содержащих 10^6 -кратный избыток железа (III) по отношению к золоту. Достигнутый предел обнаружения в 40 раз ниже, чем в методике с двухстадийной зондовой атомизацией [5], к тому же не требуется модернизации существующего оборудования.

Таким образом, для повышения селективности ЭТААС определения золота в железосодержащих пробах предложено микроэкстракционное концентрирование золота (III) в виде ионного ассоциата AuCl_4^- с катионом бриллиантового зеленого в хлороформе. Разработанная методика позволяет определять следовые количества золота в присутствии больших количеств железа (10^6 -кратного избытка или до 10 мг/мл); предел обнаружения составляет 0,0002 мг/кг. Экстракционное концентрирование не предусматривает использования больших объемов органических растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Takushi Yokoyama, Tetsuya Yokota, Shu Hayashi, Eiji Izawa. Determination of trace gold in rock samples by a combination of two-stage solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry: the problem of iron interference and its solution / *Geochem. J.* 1996. Vol. 30. N 3. P. 175 – 181.
2. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
3. Юделевич И. Г., Старцева Е. А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. — Новосибирск: Наука, 1981. — 159 с.
4. Slavin W., Manning D. C., Carnrick G. R. The stabilized temperature platform furnace / *At. Spectrosc.* 1981. Vol. 2. N 5. P. 137 – 145.
5. Захаров Ю. А., Окунев Р. В., Хасанова С. И. и др. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 4. С. 414 – 422.
6. Моходоева О. Б., Никулин А. В., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В. Новый комбинированный метод ЭТААС определения следов платины, палладия и золота в природных объектах / *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 6. С. 589 – 592.
7. Богачева Л. В., Ковалев И. А., Цизин Г. И. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота в растворах, содержащих гетерополиоксиды молибдена / *Вестн. МГУ.* 1999. Т. 40. № 3. С. 165 – 168.
8. Matsubara I., Takeda Y., Ishida K. Simple and rapid determination of trace amounts of gold (III), palladium (II), and platinum (IV) in industrial waste solutions after recovery of noble metals by combined use of GFAAS and anion-exchange separation / *Anal. Sci.* 2003. Vol. 19. N 10. P. 1427 – 1430.

Таблица 2. Результаты экстракционно-ЭТААС определения золота ($n = 4$; $P = 0,95$)

Проба	Масса навески, г	Введено золота, %	Найдено золота, %	
			$\bar{C} \pm \delta$, %	S_r
Осадочная горная порода (колчеданный сланец)	500	—	$(4,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	0,15
Полиметаллическая руда	500	—	$(3,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	0,17
		$2,00 \cdot 10^{-5}$	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	0,14
Стандартный образец состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений СГХМ-3 (ГСО 3485–86)*	1	—	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,14

* Аттестованное содержание Au ($1,3 \pm 0,1$) мг/кг или $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ %.

9. **Konečná M., Komárek J.** Utilization of electrodeposition for electrothermal atomic absorption spectrometry determination of gold / *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 2007. Vol. 62. N 3. P. 283 – 287.
10. **Raju P. V. S.** Comparison of different extraction methods to determine gold in geological samples / *J. Sci. Ind. Res.* 2006. Vol. 65. P. 65 – 67.
11. **Branch C. H., Hutchison D.** Comparison between isobutyl methyl ketone and diisobutyl ketone for the solvent extraction of gold and its determination in geological materials using atomic absorption spectrometry / *Analyst.* 1986. Vol. 111. P. 231 – 233.
12. **Tetsuo Uchida, Chuzo Iida, Norimasa Yasuhara, Masashi Nakagawa.** Determination of Gold in Biological Materials by Atomic Absorption Spectroscopy / *Anal. Lett.* 1971. Vol. 4. N 9. P. 555 – 562.
13. **Monteiro M. I. C., Lavatori M. P. A., De Oliveira N. M. M.** Determination of Gold in Ores by Isobutyl Methyl Ketone Extraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: A Stability Study of the Metal in Organic Media / *Geostandards Newsletter.* 2003. Vol. 27. N 3. P. 245 – 249.
14. **Balaram V., Mathur R., Satyanarayanan M., et al.** Rapid Method for the Determination of Gold in Rocks, Ores and Other Geological Materials by F-AAS and GF-AAS After Separation and Preconcentration by DIBK Extraction for Prospecting Studies / *MAPAN — Journal Metrology Society of India.* 2012. Vol. 27. N 2. P. 87 – 95.
15. **Хольцбехер З., Дивши Л., Шуца Л., Влчил Ф.** Органические реагенты в неорганическом анализе / пер. с чешск. — М.: Мир, 1979. — 746 с.
16. **Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К.** Экстракция галогенидных комплексов металлов. — М.: Наука, 1973. — 325 с.
17. **Shamsipur M., Ramezani M.** Selective determination of ultra trace amounts of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction / *Talanta.* 2008. Vol. 75. N 15. P. 294 – 300.
18. **Kagaya S., Takata D., Yoshimori T., et al.** A sensitive and selective method for determination of gold (III) based on electrothermal atomic absorption spectrometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction using dicyclohexylamine / *Talanta.* 2010. Vol. 80. N 3. P. 1364 – 1370.
19. **Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.** Химические свойства неорганических веществ. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
20. **Крылов В. А., Крылов А. В., Мосягин П. В., Маткивская Ю. О.** Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 4. С. 341 – 360.
21. **Kokosa J. M., Pryjazny A., Jeannot M. A.** Solvent microextraction: theory and practice. — New Jersey: J. Wiley & Sons, 2009. — 324 p.
22. *Handbook of organic solvent properties* / ed. I. M. Smallwood. — New York: J. Wiley & Sons, 1996. — 306 p.
23. **Львов Б. В., Николаев В. Г., Норманн Е. А. и др.** Теоретический расчет чувствительности измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии с температурно-стабилизированной печью с платформой / *Журн. аналит. химии.* 1989. Т. 44. № 5. С. 802 – 809.
24. **Volynsky A. B., Spivacov B. Yu., Zolotov Yu. A.** Solvent extraction-electrothermal atomic-absorption analysis / *Talanta.* 1984. Vol. 31. N 6. P. 449 – 458.
25. **Высоцкий И. В., Ковалев С. Г.** Проблема достоверности определений благородных металлов / *Геологический сборник. Информационные материалы.* 2009. № 8. С. 145 – 153.
6. **Mokhodoeva O. B., Nikulin A. V., Myasoedova G. V., Kubrakov I. V.** Novyi kombinirovannyi metod ÉTAAS opredeleniya sledov platiny, palladiya i zolota v prirodnykh ob'ektakh [A new combined ETAAS method for the determination of platinum, palladium, and gold traces in natural samples] / *Zh. Analit. Khimii.* 2012. Vol. 67. N 6. P. 589 – 592. doi: 10.1134/S1061934812060093 [in Russian].
7. **Bogacheva L. V., Kovalev I. A., Tsizin G. I.** Sorbtionno-atomno-absorbtsionnoe opredelenie zolota v rastvorakh, soderzhashchikh geteropolikisloty molibdena [Sorption atomic absorption determination of gold in solutions containing molybdenum heteropolyacids] / *Vestnik MGU. Ser. 2. Khimiya.* 1999. Vol. 40. N 3. P. 165 – 168 [in Russian].
8. **Matsubara I., Takeda Y., Ishida K.** Simple and rapid determination of trace amounts of gold (III), palladium (II), and platinum (IV) in industrial waste solutions after recovery of noble metals by combined use of GFAAS and anion-exchange separation / *Anal. Sci.* 2003. Vol. 19. N 10. P. 1427 – 1430.
9. **Konečná M., Komárek J.** Utilization of electrodeposition for electrothermal atomic absorption spectrometry determination of gold / *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 2007. Vol. 62. N 3. P. 283 – 287.
10. **Raju P. V. S.** Comparison of different extraction methods to determine gold in geological samples / *J. Sci. Ind. Res.* 2006. Vol. 65. P. 65 – 67.
11. **Branch C. H., Hutchison D.** Comparison between isobutyl methyl ketone and diisobutyl ketone for the solvent extraction of gold and its determination in geological materials using atomic absorption spectrometry / *Analyst.* 1986. Vol. 111. P. 231 – 233.
12. **Tetsuo Uchida, Chuzo Iida, Norimasa Yasuhara, Masashi Nakagawa.** Determination of Gold in Biological Materials by Atomic Absorption Spectroscopy / *Anal. Lett.* 1971. Vol. 4. N 9. P. 555 – 562.
13. **Monteiro M. I. C., Lavatori M. P. A., De Oliveira N. M. M.** Determination of Gold in Ores by Isobutyl Methyl Ketone Extraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: A Stability Study of the Metal in Organic Media / *Geostandards Newsletter.* 2003. Vol. 27. N 3. P. 245 – 249.
14. **Balaram V., Mathur R., Satyanarayanan M., et al.** Rapid Method for the Determination of Gold in Rocks, Ores and Other Geological Materials by F-AAS and GF-AAS After Separation and Preconcentration by DIBK Extraction for Prospecting Studies / *MAPAN — Journal Metrology Society of India.* 2012. Vol. 27. N 2. P. 87 – 95.
15. **Holzbecher Z., Divši L., Šucha L., Vlačil F.** Organicheskie reagenty v neorganicheskom analize [Organic reagents in inorganic analysis]. — Moscow: Mir, 1979. — 746 p. [Russian translation]
16. **Zolotov Yu. A., Iofa B. Z., Chuchalin L. K.** Ékstraktsiya galogenidnykh kompleksov metallov [Extraction of metal halide complexes]. — Moscow: Nauka, 1973. — 325 p. [in Russian].
17. **Shamsipur M., Ramezani M.** Selective determination of ultra trace amounts of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction / *Talanta.* 2008. Vol. 75. N 15. P. 294 – 300.
18. **Kagaya S., Takata D., Yoshimori T., et al.** A sensitive and selective method for determination of gold (III) based on electrothermal atomic absorption spectrometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction using dicyclohexylamine / *Talanta.* 2010. Vol. 80. N 3. P. 1364 – 1370.
19. **Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L.** Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv [The chemical properties of inorganic substances]. — Moscow: Khimiya, 2000. — 480 p. [in Russian].
20. **Krylov V. A., Krylov A. V., Mosyagin P. V., Matkivskaya Yu. O.** Zhidkofaznoe mikroékstraktsionnoe konsentrirovaniye primesei [Liquid-Phase Microextraction Preconcentration of Impurities] / *Zh. Analit. Khimii.* 2011. Vol. 66. N 4. P. 341 – 360. doi: 10.1134/S1061934811040101 [in Russian].
21. **Kokosa J. M., Pryjazny A., Jeannot M. A.** Solvent microextraction: theory and practice. — New Jersey: J. Wiley & Sons, 2009. — 324 p.
22. *Handbook of organic solvent properties* / ed. I. M. Smallwood. — New York: J. Wiley & Sons, 1996. — 306 p.
23. **L'vov B. V., Nikolaev V. G., Normann E. A., et al.** Teoreticheskii raschet chuvstvitel'nosti izmerenii v atomno-absorbtsionnoi spektroskopii s temperaturno-stabilizirovannoi pech'yu s platformoi [Theoretical calculation of measurement sensitivity in atomic absorption spectrometry using a temperature-stabilized furnace with a platform] / *Zh. Analit. Khimii.* 1989. Vol. 44. N 5. P. 802 – 809 [in Russian].
24. **Volynsky A. B., Spivacov B. Yu., Zolotov Yu. A.** Solvent extraction-electrothermal atomic-absorption analysis / *Talanta.* 1984. Vol. 31. N 6. P. 449 – 458.
25. **Vysotskii I. V., Kovalev S. G.** Problema dostovernosti opredelenii blagorodnykh metallov [The problem of reliability at noble metals determinations] / *Geol. Sb.* 2009. N 8. P. 145 – 153. [in Russian].

REFERENCES

1. **Takushi Yokoyama, Tetsuya Yokota, Shu Hayashi, Eiji Izawa.** Determination of trace gold in rock samples by a combination of two-stage solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry: The problem of iron interference and its solution / *Geochem. J.* 1996. Vol. 30. N 3. P. 175 – 181.
2. **Khavezov I., Tsalev D.** Atomno-absorbtsionnyi analiz [Atomic absorption analysis]. — Leningrad: Khimiya, 1983. — 144 p. [in Russian].
3. **Yudelevich I. G., Startseva E. A.** Atomno-absorbtsionnoe opredelenie blagorodnykh metallov [Atomic absorption determination of noble metals]. — Novosibirsk: Nauka, 1981. — 159 p. [in Russian].
4. **Slavin W., Manning D. C., Carnrick G. R.** The stabilized temperature platform furnace / *At. Spectrosc.* 1981. Vol. 2. N 5. P. 137 – 145.
5. **Zakharov Yu. A., Okunev R. V., Khasanova S. I., et al.** Atomno-absorbtsionnoe opredelenie zolota i srebra v porodakh i rudakh s pomoshch'yu dvukhstadiinnoi zondovoi atomizatsii v grafitovoi pechi [Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace] / *Analitika Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 4. P. 414 – 422 [in Russian].