



УДК 543

Выбор органического реагента для динамического сорбционного концентрирования РЗЭ в обращенно-фазных системах

Архипова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 4.12.2013 г.

Аннотация

Изучена сорбция β -дикетонов (ацетилацетона, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она, теноилтрифторацетона, пивалоилтрифторацетона) – реагентов, образующих устойчивые комплексы с редкоземельными элементами (РЗЭ), – на неполярных сорбентах (гексадецилсиликагеле C_{16} , сверхсшитом полистироле, поливинилиденфториде Ф2М, активном угле, непористом графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) в динамических условиях. Рассчитаны эффективные коэффициенты распределения реагентов и динамические емкости сорбентов по каждому реагенту. Исследовано вымывание закрепленных реагентов с поверхности сорбентов. Проведена сравнительная оценка эффективности модифицированных сорбционным способом и импрегнированных сорбентов для концентрирования РЗЭ. Сформулированы методические рекомендации по выбору реагента для сорбционного концентрирования РЗЭ в обращенно-фазных системах.

Ключевые слова: сорбция комплексов РЗЭ, ацетилацетон, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он, теноилтрифторацетон, пивалоилтрифторацетон, гексадецилсиликагель C_{16} , сверхсшитый полистирол, поливинилиденфторид Ф2М, активный уголь, непористый углеродный сорбент ENVI-Carb.

The sorption of various beta-diketones (acetylacetone, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one, thenoyltrifluoroacetone, pivaloyltrifluoroacetone) – reagents forming stable complexes with rare earth elements (REE), – was studied on different low-polarity sorbents (hexadecylsilica, hyper cross-linked polystyrene, polyvinylidene difluoride, activated carbon, non-porous carbon) in dynamic conditions. Reagent distribution coefficients and dynamic capacity of sorbents for each reagent were evaluated. The elution of reagents was studied. The comparative evaluation of modified and impregnated sorbents was carried out. Recommendations on the choice of reagent for dynamic solid phase extraction of rare earth elements in reserved-phase system were given.

Keywords: sorption of REE complexes, acetylacetone, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one, thenoyltrifluoroacetone, pivaloyltrifluoroacetone, hexadecylsilica, hyper cross-linked polystyrene, polyvinylidene difluoride, activated carbon, non-porous carbon

Введение

Среди различных способов сорбционного концентрирования элементов перспективно сорбционное концентрирование с использованием обращенно-фазных систем [1]. В отличие от других сорбционных систем, основанных на ионообменных [2] или комплексообразующих [3] сорбентах, они имеют ряд преимуществ,

связанных с простотой получения и коммерческой доступностью сорбентов и реагентов, легкой возможностью «настройки» сорбционной системы для конкретной задачи за счет выбора реагента и сорбента, более широким выбором возможностей для десорбции аналита и т.д. Однако, в тоже время, выбирать оптимальные условия для концентрирования в этих системах сложнее, чем в системах с использованием комплексообразующих или ионообменных сорбентов.

Так, в большинстве работ, посвященных использованию обращено-фазных систем для концентрирования элементов, не определяли коэффициенты распределения реагента на стадиях подготовки (модифицирования) сорбента и концентрирования, не контролировали вымывание реагентов из модифицированных сорбентов в процессе сорбции элементов, не сопоставляли эффективность концентрирования элементов в обращено-фазных системах, включающих различные реагенты; почти нет работ, в которых систематически изучали сорбцию при использовании сорбентов различной полярности [4]. Это существенно затрудняет выбор эффективных сорбционных систем для концентрирования элементов.

Цель данной работы – разработать методические рекомендации по выбору органических реагентов для концентрирования элементов (на примере редкоземельных элементов (РЗЭ)) в гиде гидрофобных комплексов на неполярных сорбентах.

Как правило, уже известны функциональные группы реагентов, образующих устойчивые комплексы с теми или иными ионами элементов. Однако такие функциональные группы могут входить в состав различных гидрофобных реагентов, поэтому в задачи исследования входил выбор реагента из числа родственных соединений, характеризующихся разной гидрофобностью.

В качестве органических реагентов были выбраны β -дикетоны – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП), ацетилацетон (АА), теноилтрифторацетон (ТТФА) и пивалоилтрифторацетон (ПТФА), реагенты ранее применявшиеся для экстракционного концентрирования РЗЭ и других элементов [5–7]. Использовали неорганические (гексадецилсиликагель), органополимерные (сверхсшитый полистирол, поливинилиденфторид Ф2М) и углеродные (активный уголь, ENVI-Carb) сорбенты, часто применяемые для концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов [8 – 11].

Эксперимент

Растворы и реагенты. В работе использовали 65%-й раствор HNO_3 , 25%-й раствор NH_3 , 96%-ю CH_3COOH , 38%-ю HCl , 95%-й этанол («ч.д.а.», «ИРЕА 2000», Россия). Ацетатно-аммонийный буферный раствор (2 М, рН 4,00) готовили из ацетата аммония и уксусной кислоты. Для получения комплексов РЗЭ использовали АА, ФМБП, ТТФА и ПТФА («ч.», «Реахим», Россия). Исходный 5×10^{-3} М раствор ФМБП готовили растворением точной навески сухого вещества в небольшом количестве водного NH_3 , разбавлением дистиллированной водой и доведением рН до 4 раствором HNO_3 . Исходный 10^{-2} М раствор АА готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Исходные 10^{-2} М растворы ТТФА и ПТФА готовили растворением точной навески в этаноле. Исходный раствор лантана (1 мг/мл) готовили растворением точной навески $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.») в 0,1М HNO_3 . Рабочие растворы получали разбавлением исходных дистиллированной водой и ацетатно-аммонийным буферным раствором. Использовали следующие сорбенты: гексадецилсиликагель С16 ($\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$), сверхсшитый полистирол (ССПС)

(«БиоХимМак СТ», Россия), поливинилиден фторид Ф2М (ПВФ Ф2М) («Кирово-Чепецкий химический комбинат», Россия), активный уголь (БАУ-2) («НПП Сила», Россия), непористый графитированный углеродный сорбент (ENVI-Carb) («Sigma Aldrich», США). Для фотометрического определения лантана использовали раствор арсеназо III (0,1%-й) («ч.д.а.», «Реахим», Россия). Раствор получали растворением сухого вещества в 0,3 мМ HCl.

Оборудование. Отбор точных навесок веществ осуществляли, используя аналитические весы «Voyager» («ОНАУС», Швейцария). Для проведения сорбции в динамическом режиме использовали перистальтический насос «БПИ-Н» («НПО Химавтоматика», Россия). Использовали колонки из оргстекла (2×10 мм), заполненные сухим сорбентом. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра «СФ-103» («Аквилон», Россия). Для измерения pH использовали pH-метр «Эксперт-pH» («Эконикс ЭКСПЕРТ», Россия).

Методика сорбции реагента в динамических условиях. Навеску сорбента (0,010 – 0,015 г) помещали в колонку из оргстекла (2×10 мм) и кондиционировали последовательным пропусканием этанола ($V = 10$ мл) и дистиллированной воды ($V = 10$ мл). Растворы на всех стадиях пропускали со скоростью 0,5 мл/мин. Затем пропускали раствор реагента определенной концентрации ($c(\text{AA}) = 10^{-2}$ М, pH 4,00; $c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}$ М, pH 4,00; $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}$ М; $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}$ М.). Растворы AA и ФМБП - водные, ТТФА и ПТФА – водно-этанольные (5:1). Раствор на выходе из колонки собирали порциями ($V = 3$ мл) и определяли концентрацию реагента фотометрически по собственному светопоглощению при фиксированном значении длины волны (268, 310, 265 и 295 нм для AA, ФМБП, ТТФА и ПТФА, соответственно).

Методика получения импрегнированных сорбентов. Закрепление нерастворимых в воде реагентов (ТТФА, ПТФА) на поверхности сорбента проводили методом импрегнирования. Помещали в стеклянную пробирку, содержащую навеску сухого сорбента, аликвоту раствора бета-дикетона в этаноле и дожидались полного испарения этанола. Полученный сухой импрегнированный сорбент помещали в колонку из оргстекла и использовали для дальнейших исследований.

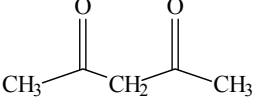
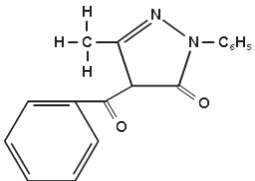
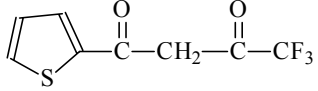
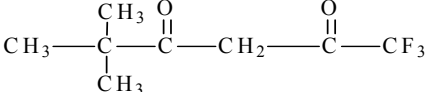
Методика сорбции лантана на модифицированных сорбентах. Через колонку, заполненную модифицированным сорбентом, пропускали раствор лантана ($c(\text{La}) = 1$ мкг/мл, pH 4,00). Раствор, полученный на выходе из колонки, собирали порциями ($V = 3$ мл), к каждой порции добавляли 0,01%-й раствор арсеназо III ($V = 0,12$ мл), доводили pH до 2 с помощью 1 М HCl, лантан определяли спектрофотометрически при 650 нм.

Обсуждение результатов

Получение и свойства модифицированных сорбентов. Одним из главных параметров, влияющих на сорбцию реагентов на неполярных сорбентах, является их гидрофобность. В настоящей работе использовали β -дикетоны, существенно различающиеся по своей гидрофобности (табл. 1). Извлечение реагентов, характеризующихся малой гидрофобностью, осуществляли из водных растворов в динамических условиях, так как возможно получить достаточно концентрированные водные растворы этих веществ. При использовании сильногидрофобных реагентов получали импрегнированные сорбенты, а также изучали возможность извлечения реагентов из водно-этанольной среды в динамических условиях. Соотношение вода-

этанол (5:1) было подобрано экспериментально для получения достаточно концентрированных растворов реагентов.

Таблица 1. Характеристики реагентов

Название	Структурная формула	logP
Ацетилацетон (АА)		0.33
1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП)		1.53
Теноилтрифторацетон (ТТФА)		2.80
Пивалоилтрифторацетон (ПТФА)		3.26

Для изучения сорбции в динамических условиях получали так называемые динамические выходные кривые (ДВК), представляющие собой зависимость отношения концентрации реагента на выходе из колонки к исходной концентрации от объема пропущенного раствора (рис.1). Для получения ДВК использовали процедуру, описанную в разделе «Экспериментальная часть».

Для большинства сорбентов и реагентов полученные ДВК имеют классический S-образный вид. Для некоторых сильногидрофобных реагентов вид кривой сильно отличался от S-образного (рис. 1, ДВК ПТФА). По нашему предположению это может быть связано с дополнительной сорбцией реагента на внутренних стенках капилляров и шлангов перистальтического насоса. В связи с этим, данные по сорбции ПТФА носят оценочный характер.

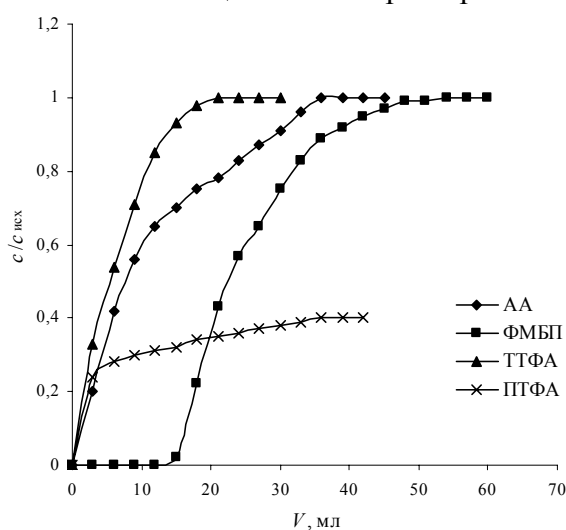


Рис. 1. Динамические выходные кривые реагентов на ССПС.

Концентрация АА 10^{-2} М, рН 4,00. Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Концентрация ТТФА 10^{-4} М. Концентрация ПТФА $3,3 \times 10^{-4}$ М. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Растворы АА и ФМБП - водные, ТТФА и ПТФА - водно-этанольные (5:1).

Аналогичные кривые были получены не только при использовании ССПС, но и других сорбентов, используемых в работе.

На основании ДВК были рассчитаны эффективные динамические емкости сорбентов по каждому реагенту и коэффициенты распределения реагентов на сорбентах. Для каждой i -ой аликвоты рассчитывали количество реагента, сорбированное в ходе эксперимента: $v_i(\text{сорб}) = (c_{\text{исх}} - c_i) \times V_{\text{порции}}$. Эффективный коэффициент распределения рассчитывали по формуле: $K_d = V_r / m_{\text{сорбента}}$, где V_r – объем пропущенного раствора, соответствующий $c_i = 0,5 \times c_{\text{исх}}$. Рассчитывали динамическую емкость каждого сорбента по каждому реагенту: $Q = \sum v_i(\text{сорб}) / m_{\text{сорбента}}$. Полученные величины представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Эффективные коэффициенты распределения реагентов на неполярных сорбентах ($c(\text{AA}) = 10^{-2}$ М, pH 4,00; $c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}$ М, pH 4,00; $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}$ М; $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}$ М; $v = 0,5$ мл/мин). Растворы AA и ФМБП - водные, ТТФА и ПТФА - водно-этанольные (5:1).

Сорбент	Эффективный коэффициент распределения реагента, мл/г			
	Реагент			
	AA	ФМБП	ТТФА	ПТФА
SiO ₂ -C ₁₆	-*	770	150	200
ССПС	200	2000	500	300
ПВФ Ф2М	-*	430	150	-**
БАУ-2	175	562	278	-**
ENVI-Carb	-*	342	200	-**

* - на поверхности SiO₂-C₁₆, ПВФ Ф2М и ENVI-Carb ацетилацетон значимо не извлекается; ** - сорбцию ПТФА на поверхности ПВФ Ф2М, БАУ-2 и ENVI-Carb не изучали.

Таблица 3. Эффективные динамические емкости сорбентов по реагенту ($c(\text{AA}) = 10^{-2}$ М, pH 4,00; $c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}$ М, pH 4,00; $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}$ М; $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}$ М; $v = 0,5$ мл/мин). Растворы AA и ФМБП - водные, ТТФА и ПТФА - водно-этанольные (5:1).

Сорбент	Эффективная динамическая емкость сорбента по реагенту, ммоль/г			
	Реагент			
	AA	ФМБП	ТТФА	ПТФА
SiO ₂ -C ₁₆	-*	3.5	0.011	1.12
ССПС	0.1	8	0.057	0.9
ПВФ Ф2М	-*	1.1	0.010	-**
БАУ-2	0.1	3	0.061	-**
ENVI-Carb	-*	2.3	0.032	-**

* - на поверхности SiO₂-C₁₆, ПВФ Ф2М и ENVI-Carb ацетилацетон не извлекается; ** - сорбцию ПТФА на поверхности ПВФ Ф2М, БАУ-2 и ENVI-Carb не изучали

По нашему мнению, при использовании модифицированных сорбентов для концентрирования элементов предпочтительны сорбционные системы, в которых достигаются высокие коэффициенты распределения реагента (см. ниже раздел по вымыванию реагента). Самые высокие K_d были получены для ФМБП на сверхсшитом полистироле. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при использовании динамического модифицирования сорбентов предпочтительно использование реагентов средней гидрофобности. Об этом также свидетельствуют рассчитанные значения динамической емкости: использование реагентов как слабо, так и сильногидрофобных не позволяет получить сорбенты

высокой емкости. Из ряда изученных нами в режиме динамической сорбции, на неполярных сорбентах лучше всего извлекаются реагенты средней гидрофобности.

Емкость сорбента, модифицированного реагентом в динамических условиях, может снижаться при пропускании растворов, не содержащих реагента – в том случае, если сорбция реагента является обратимой. Следовательно, возможность использования модифицированных сорбентов для концентрирования элементов определяется максимальным объемом раствора, не содержащего реагента, который возможно пропустить без существенной потери емкости сорбента – в дальнейшем будем называть этот раствор «промывочным». Оценить эти потери можно с использованием математических моделей динамики сорбционных процессов. В настоящей работе использовали простейшую модель, включающую процессы равновесной динамики и продольной дисперсии [12]. Совмещая экспериментальные и рассчитанные из уравнений модели ДВК, получали величины коэффициентов распределения K_D и продольной дисперсии D_a . Например, при проведении сорбции ФМБП на силикагеле $K_D = 780$ мл/г, $D_a = 2,4$ мм²/с. Для оценки потерь реагента при пропускании «промывочного» раствора ввели величину относительной остаточной емкости колонки: $Q_{\text{отн}} = a_{\text{сумм}}(V) / a_{\text{макс}}$, где $a_{\text{сумм}}(V)$ – суммарная масса реагента, оставшаяся в колонке после пропускания V мл «промывочного» раствора, $a_{\text{макс}}$ – исходная (максимальная) масса реагента, содержащаяся в колонке до начала «промывки».

С использованием рассчитанных на стадии сорбции величин K_D и D_a , строили зависимость относительной остаточной емкости от объема пропущенного «промывочного» раствора, рис. 2. Для сравнения аналогичные зависимости были рассчитаны для нескольких значений коэффициента распределения реагента.

Как видно из рисунка, объем промывочного раствора, пропускание которого приводит к потере определенной фиксированной доли емкости, практически линейно зависит от коэффициента распределения реагента. Следовательно, при выборе оптимального сочетания «сорбент-реагент» для проведения модифицирования в динамических условиях следует отдавать предпочтение системам, в которых достигается максимальное значение коэффициента распределения.

Эффективное использование сильногидрофобных (т.е. малорастворимых в воде) реагентов возможно при проведении процедуры импрегнирования. При этом сорбент обрабатывают достаточно концентрированным раствором реагента в подходящем летучем органическом растворителе. После испарения растворителя реагент покрывает поверхность сорбента. Так как процедура импрегнирования не предполагает установления сорбционного равновесия, то использовать для охарактеризования таких сорбентов величины коэффициентов распределения реагента или динамической емкости невозможно. Поэтому, полученные на этом этапе работы образцы сорбентов исследовали только при извлечении с их помощью РЗЭ из растворов, см. следующий раздел. Для корректного сравнения сорбентов, полученных с помощью импрегнирования и динамического модифицирования, важно, чтобы общее количество реагента, закрепленного на сорбенте, было сопоставимо в обоих случаях. Количество реагента, закрепленного на поверхности сорбента при проведении динамического модифицирования, рассчитывали как произведение величины динамической емкости на величину навески сорбента в колонке. Это количество реагента использовали и на стадии импрегнирования.

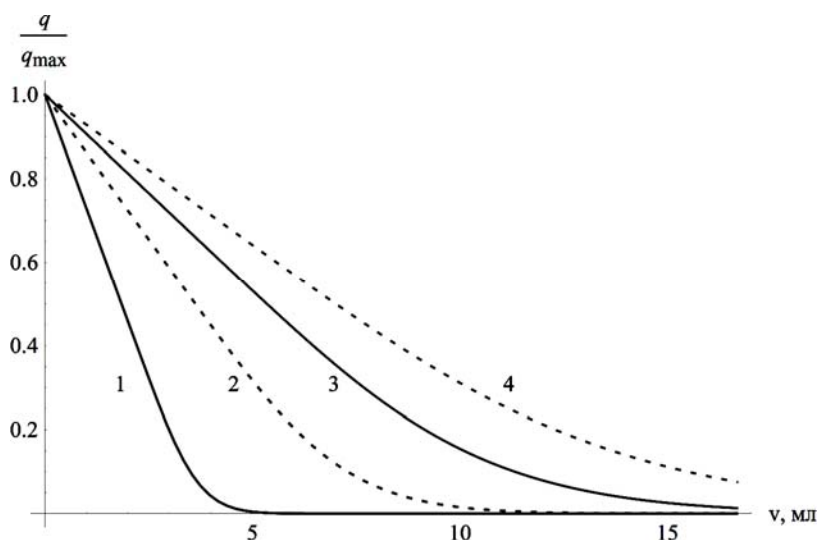


Рис. 2. Рассчитанная зависимость относительной остаточной емкости колонки от объема пропущенного «промывочного» раствора при различных величинах коэффициента распределения реагента.

$K_D = 250$ мл/г (кривая 1), 500 мл/г (2), 750 мл/г (3), 1000 мл/г (4).

Применение сорбентов для концентрирования РЗЭ. Полученные сорбенты были использованы для извлечения РЗЭ (на примере лантана) из водных растворов для сопоставления эффективности концентрирования. При извлечении малых количеств элементов из растворов относительно простого состава первостепенной задачей является достижение высоких коэффициентов концентрирования – т.е. извлечение элемента из достаточно большого объема раствора. Высокие коэффициенты концентрирования требуют высоких коэффициентов распределения элемента в системе «сорбент-раствор». Для их расчета строили ДВК, пропуская через колонку, заполненную импрегнированным или предварительно модифицированным сорбентом, раствор лантана ($c = 1$ мкг/мл, pH 4,00, $V=30-60$ мл), который собирали порциями ($V = 3$ мл). Содержание лантана определяли по градуировочной зависимости после проведения фотометрической реакции с арсеназо III. ДВК лантана на модифицированном сорбционном способе и импрегнированном пивалоилтрифторацетоном сверхшитом полистироле представлены на рис. 3. Коэффициенты распределения лантана рассчитывали по формуле: $K_d = V_r / m_{\text{сорбента}}$, где V_r - объем пропущенного раствора, соответствующий $c_i = 0,5 \times c_{\text{исх}}$. ДВК лантана также получали для сорбентов, модифицированных менее гидрофобными реагентами.

При использовании сильногидрофобных реагентов процедура динамического модифицирования сорбента позволяет достичь более высоких коэффициентов распределения элемента, чем в случае использования импрегнированных сорбентов. Например, коэффициент распределения лантана на модифицированных пивалоилтрифторацетоном $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ и ССПС составляют 1563 и 533 мл/г, в то время как на импрегнированных – 100 и 94 мл/г, соответственно. Такие значения K_d свидетельствуют о меньшем количестве доступного реагента на поверхности импрегнированных сорбентов при одинаковой общей концентрации реагента в фазе сорбента в обоих случаях. Мы предполагаем, что помимо этого, при проведении импрегнирования часть пор сорбента блокируется частицами реагента, что приводит к затрудненному массопереносу при концентрировании РЗЭ. Например, вид ДВК лантана на импрегнированном ССПС по сравнению с аналогичными кривыми для

модифицированного сорбента свидетельствует об ухудшении кинетики массопереноса.

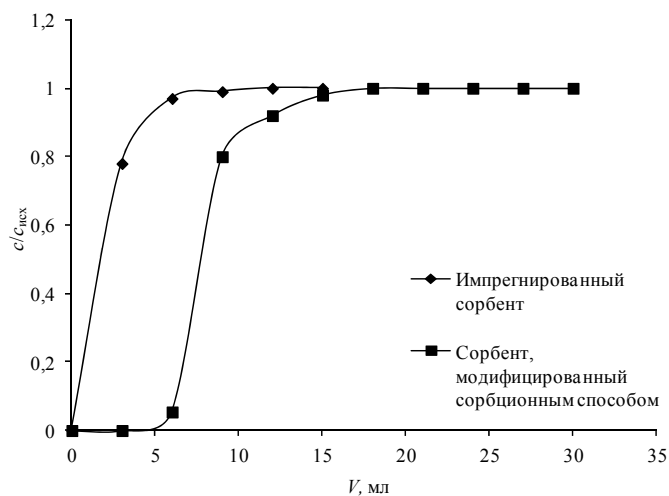


Рис. 3. Динамические выходные лантана на модифицированном сорбционным способом и импрегнированном ПТФА сверхсшитом полистироле.

Концентрация ПТФА $3,3 \times 10^{-4}$ М при динамическом модифицировании, пропущенный объем реагента 36 мл; общее количество реагента при импрегнировании 8 ммоль. Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость потока 0,5 мл/мин.

Для сопоставления эффективности как используемых реагентов, так и в целом сорбционных систем для концентрирования РЗЭ, сравнивали данные по степени извлечения лантана из 5 мл раствора на модифицированных и импрегнированных реагентами сорбентах (табл. 4). Степень извлечения лантана на стадии сорбции рассчитывали по формуле $R_{сорб} = m_{сорб} / m_{исх} \times 100\%$, где $m_{сорб}$ – масса лантана, извлеченная на стадии сорбции, определяемая по проскоку, $m_{исх}$ – исходная масса лантана.

Таблица 4. Степень извлечения лантана модифицированными сорбционным способом и импрегнированными сорбентами ($V_{La} = 5$ мл, $c_{La} = 1$ мкг/мл, рН 4.00)

Сорбент	Степень извлечения, %					
	Реагент					
	АА	ФМБП	ТТФА		ПТФА	
			Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б
SiO ₂ -C16	4*	100	12	10	100	12
ССПС	22	100	70	35	100	22
ПВФ Ф2М	6*	25	20	7	-**	0
БАУ-2	38	55	24	26	-**	18
ENVI-Carb	0*	100	7	16	-**	9

Способ А - использование сорбента, модифицированного сорбционным способом; Способ Б - использование импрегнированного сорбента;

* - на поверхности SiO₂-C₁₆, ПВФ Ф2М и ENVI-Carb ацетилацетон не извлекается, приведенные величины степеней извлечения соответствуют извлечению лантана немодифицированными сорбентами; ** - извлечение лантана модифицированными пивалоилтрифторацетоном ПВФ Ф2М, БАУ-2 и ENVI-Carb не изучали.

Использование гидрофильных реагентов (АА) в условиях динамического модифицирования сорбента не позволяет достичь количественного извлечения лантана – полученные значения степени извлечения находятся на уровне извлечения

лантана немодифицированным сорбентом. В случае использования сильногидрофобных реагентов количественного извлечения удается достигнуть только в случае использования ПТФА в варианте динамического модифицирования. Использование среднегидрофобного ФМБП позволяет количественно извлекать лантан на всех сорбентах, за исключением ПВФ Ф2М и БАУ-2, что может быть связано с индивидуальными особенностями сорбентов (такими как величина удельной площади поверхности сорбента, способность к специфическим взаимодействиям).

Заключение

В динамических условиях изучена сорбция β -дикетонов, различающихся по своей гидрофобности, на поверхности неполярных сорбентов. Показано, что для получения модифицированных сорбентов в динамических условиях целесообразно использовать реагенты средней гидрофобности. В этом случае достигаются высокие коэффициенты распределения как реагента, так и иона металла. Полученные сорбенты характеризуются высокой емкостью. При использовании сильногидрофобных реагентов возможно применение процедуры импрегнирования сорбента, однако, кинетика массопереноса и коэффициенты распределения ионов элемента в этом случае ниже, чем на сорбентах, полученных путем динамического модифицирования.

Список литературы

1. Rao P., Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides// *Talanta*. 2004. V. 63. P. 949-959.
2. Knap M., Kilian K., Pyrzynska K. On-line enrichment system for manganese determination in water samples using FAAS// *Talanta*. 2007. V. 71. P. 406-410.
3. Holubova S., Moos M., Sommer L. Simultaneous determination of the metal traces by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents// *Chemical Papers*. 2012. V. 10. P. 899-906.
4. Camel V. Solid phase extraction of trace elements// *Spectrochimica Acta Part B*. 2003. V. 58. P. 1177-1233.
5. Jin J., Jiang Z. Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 594. P. 61-68.
6. Woo C., Wagner W.F., Sands D.E. Synergistic solvent extraction of rare earths by mixture of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone// *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 36. P. 899-903.
7. Alstad J., Augustson J.H., Farbu K. Solvent extraction of rare earth metal ions with thenoyltrifluoroacetone in carbon tetrachloride// *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 33. P. 2661-2666.
8. Bahramifar N., Yamini Y. On-line preconcentration of some rare earth elements in seawater samples using C₁₈-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) // *Analytica Chimica Acta*. 2005. V 540. P. 325-332.

9. Benkhedda K., Dimitrova B., Infante H.G. et al. Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow-injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V 18. P. 1019–1025.

10. Soylak M., Elci L., Akkaya Y. et al. On-line preconcentration system for determination of lead in water and sediment samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry // *Analytical Letters*. 2002. V. 35 (3). P. 487–499.

11. Madrakian T., Afkhami A., Esmaeili A. Spectrophotometric determination of bismuth in water samples after preconcentration of its thiourea-bromide ternary complex on activated carbon // *Talanta*. 2003. V 60. P. 831–838.

12. Modeling for Preparative Chromatography. G. Guiochon, B. Lin. Academic Press, 2003. P. 85. 342 p.

Архипова Анна Александровна - аспирант, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, Москва, тел. 8(495) 939-55-18

Статкус Михаил Александрович - к.х.н., с.н.с., МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, Москва

Тихомирова Татьяна Ивановна - д.х.н., в.н.с., МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, Москва

Цизин Григорий Ильич - д.х.н., профессор, гл.н.с., МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, Москва

Arkhipova Anna A. – Ph.D. student, Lomonosov MSU, Chemistry Dept., Division of Analytical Chemistry, Laboratory of Preconcentration. Moscow, e-mail: anna_8907@mail.ru

Statkus Mikhail A. - Senior researcher, Ph.D., Lomonosov MSU, Chemistry Dept., Division of Analytical Chemistry, Laboratory of Preconcentration, Moscow

Tikhomirova Tatyana I. - Leading researcher, Dr. Sci., Lomonosov MSU, Chemistry Dept., Division of Analytical Chemistry, Laboratory of Preconcentration, Moscow

Tsysin Grigory I. - Chief researcher, Dr. Sci., Lomonosov MSU, Chemistry Dept., Division of Analytical Chemistry, Laboratory of Preconcentration, Moscow