

УДК 543.543.621

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

© 2023 г. А. А. Белозерова^{а, б, *}, Н. В. Печищева^{а, б}, К. Ю. Шуняев^{а, б}

^аИнститут металлургии Уральского отделения Российской академии наук
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*E-mail: aa_belozerova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 22.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Представлен обзор литературы по методам определения мышьяка в металлургических материалах с 2000 по 2022 гг.

Ключевые слова: мышьяк, металлургические материалы, руды, спектральные методы анализа.

DOI: 10.31857/S0044450223030039, **EDN:** FTPMGS

Мышьяк – 33-й элемент Периодической системы Д.И. Менделеева. В природе подавляющее большинство соединений мышьяка встречается в составе руд благородных и цветных металлов. Мышьяк и его соединения применяются в различных областях промышленности и науки, в том числе в металлургии [1].

Мышьяк технической чистоты является легирующей добавкой для некоторых сплавов. Небольшие добавки к латуни благоприятно влияют на жидкотекучесть, способствуют получению более плотного литья. При добавлении до 0.15 мас. % мышьяка повышается коррозионная стойкость высокоцинковистых латуней. В некоторых случаях для повышения твердости и полируемости в зеркальную бронзу вводят до 1.6 мас. % мышьяка. Также он входит в состав некоторых баббитов на свинцовой основе. Мышьяк используется в качестве добавки к свинцу в автомобильных аккумуляторах, в антифрикционных присадках для подшипников и в полупроводниках на основе арсенида галлия [2, 3].

Тем не менее в большинстве случаев мышьяк является бракующей примесью при получении металлов и сплавов, что определяет необходимость его вывода из технологических процессов [1]. Мышьяк легко выделяется на границах зерен во время затвердевания и охлаждения металла, что отрицательно сказывается на качестве и характеристиках стальных и медных изделий [4, 5].

Отходы и выбросы от металлургических предприятий являются одним из источников поступления мышьяка в окружающую среду. Обжиг и плавка руд, промышленных отходов и электронного лома, переработка отработанных электролитов и кислотных шахтных стоков приводит к образованию сточных вод, содержащих мышьяк в высокой концентрации — до нескольких граммов на литр [6–9].

Проблемы утилизации металлургических отходов, содержащих мышьяк, негативное влияние мышьяка на окружающую среду и здоровье человека, качество готового металлургического продукта требуют постоянного мониторинга его содержания на всех стадиях переработки сырья и производства готовой продукции. В связи с этим большое практическое значение имеют современные высокочувствительные и надежные методы определения мышьяка в рудном сырье, продуктах его переработки, в отходах и готовой продукции.

Обзорных статей, посвященных проблемам определения мышьяка в рудах и металлургических материалах, на сегодняшний день практически нет. В 80-е годы прошлого века опубликован обзор [10], посвященный инструментальным методам анализа, используемым для определения мышьяка в различных объектах, в том числе и в металлургических материалах. Особый акцент авторы сделали на атомно-абсорбционную спектрометрию, отмечая ее широкое применение для определения мышьяка в то время. Рассмотрены и другие методы определения мышьяка в различ-

Таблица 1. Перечень обзорных статей, посвященных определению мышьяка в различных объектах

Объект анализа	Литература
Объекты окружающей среды, вода	[30–36]
Питьевая вода, продукты питания	[37–39]
Воздух	[40]
Грибы	[41]
Объекты окружающей среды, биологические образцы	[42–44]
Водоросли	[45]
Формы нахождения мышьяка в окружающей среде и биологических объектах	[46]

ных матрицах, а также описаны наиболее часто используемые процедуры разделения и концентрирования мышьяка.

В настоящее время акцент сместился на определение мышьяка в экологических объектах (вода [11–14], объекты окружающей среды [15, 16], почвы [17–19]), пищевых продуктах [20–22], фармакологических препаратах [23, 24], биологических объектах [25] и на определение различных форм мышьяка, присутствующих в данных объектах. Известно, что трехвалентный мышьяк является в 60 раз более токсичным, чем пятивалентный, а неорганический мышьяк (арсенат и арсенит) – в 100 раз более токсичен, чем органические соединения мышьяка [26–29]. В табл. 1 в качестве примера отмечены некоторые обзорные статьи последних лет, посвященные проблемам определения мышьяка в различных объектах.

Тем не менее проблема определения мышьяка в металлургических материалах остается актуальной, и в данной области аналитического контроля наблюдается определенный прогресс.

Цель данного обзора состоит в рассмотрении и обобщении методов определения мышьяка в таких объектах, как руды, концентраты, отходы их переработки, промежуточная и готовая продукция черной и цветной металлургии. Особое внимание уделено спектральным методам анализа.

Объемные методы, которые по-прежнему используют для определения относительно высокого содержания мышьяка в металлургических материалах — это броматометрическое и иодометрическое титрование [47]. При содержании мышьяка ниже 0.01–0.1 мас. % объемные методы практически непригодны для анализа данных объектов.

Спектрофотометрические методы позволяют определять мышьяк в металлургических материалах в диапазоне 0.001–0.1 мас. %. Наиболее часто используемый фотометрический метод определе-

ния мышьяка в различных металлургических материалах основан на образовании синего мышьяковомолибденового комплекса в результате взаимодействия пятивалентного мышьяка с молибденовокислым аммонием в присутствии восстановителя [48–50].

В работе [51] предложен чувствительный спектрофотометрический метод определения мышьяка в различных образцах, в том числе и в цинковой руде. Метод основан на обесцвечивании розовато-красного красителя Родамина В под действием йода, который выделяется в результате реакции йодида калия с мышьяком в слабокислой среде. Оптическую плотность раствора красителя измеряли при 553 нм, закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в диапазоне 0.04–0.4 мг/л мышьяка.

Объемные и спектрофотометрические методы определения мышьяка в руде и различных металлургических материалах, как правило, трудоемки и времязатратны, требуют предварительного отделения аналита от матрицы, зачастую включают несколько этапов, уступают по чувствительности современным методам анализа. Альтернативными методами определения мышьяка в металлургических материалах сегодня являются в первую очередь спектральные методы анализа: атомно-абсорбционная спектрометрия в пламенном (ААС) и электротермическом вариантах (ЭТААС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомная флуоресцентная спектрометрия (АФС), атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой (АЭС-МП).

Популярность **атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой** [52–61] для определения мышьяка в рудных и металлургических материалах объясняется универсальностью метода, сравнительной простотой, доступностью приборного оснащения, высокой чувствительностью, малой продолжительностью определения, а также возможностью одновременного определения большого числа элементов. Однако сведений о методиках прямого АЭС-ИСП-определения мышьяка в металлургических материалах немного. Разработка АЭС-ИСП-методики определения микропримесей мышьяка в таких многокомпонентных объектах, как рудные и металлургические материалы — достаточно сложная задача. В первую очередь это связано со спектральными помехами от макрокомпонентов, присутствующих в составе данных материалов, поэтому на практике, как правило, используют предварительное отделение мышьяка от матрицы.

В работе [52] предложена прямая АЭС-ИСП-методика одновременного определения 15 при-

месных и следовых элементов (As, В, W, Si, Fe, Pb, Sn, Ni, Cr, Co, Cu, Р, Mn, Mg, Mo) в сплавах на основе ванадия и алюминия. Образцы разлагали в смеси соляной и азотной кислот. Градуировочные растворы, используемые в работе, соответствовали по составу матрице ванадий-алюминиевых сплавов. Как отмечают авторы, использование данной градуировки и фоновой коррекции позволяет скорректировать матричное влияние и измерить сигнал эмиссии определяемых элементов без значительных помех, в частности мышьяка, при длине волны As I 189.042 нм. Ряд рассматриваемых эмиссионных линий не подходит для определения примесей, поскольку на них оказывают спектральное влияние основные компоненты сплава – алюминий и ванадий, в том числе линия мышьяка 193.759 нм. Предел обнаружения мышьяка составил 0.001 мас. %.

Методика одновременного прямого АЭС-ИСП-определения ряда основных и примесных элементов в сульфидных рудах, в том числе мышьяка, предложена в работе [53]. Методика включает в себя двухэтапное микроволновое разложение пробы в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот в закрытых тефлоновых сосудах при 200°C в течение 30 мин при мощности 1200 В и давлении 27 бар, охлаждение раствора, добавление борной кислоты и дальнейшее разложение при 170°C в течение 15 мин. Для определения мышьяка использовали эмиссионную линию As I 189.042 нм, предел обнаружения мышьяка составил 24.2 мг/кг.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой используется для определения относительно низких содержаний мышьяка в объектах различной природы, в том числе в рудных и металлургических материалах [62–70], так как обладает уникальными возможностями для проведения многоэлементного и высокочувствительного определения. Однако при МС-ИСП-определении мышьяка в данных материалах возникает ряд проблем, связанных с влиянием различных факторов на формирование аналитического сигнала. На точность результатов могут оказывать влияние матричные элементы, дрейф сигнала, солевой фон и другие физические и химические факторы [71].

Для коррекции временного дрейфа сигнала и учета матричного влияния компонентов основы на интенсивность сигнала мышьяка при его МС-ИСП-определении используют процедуру внутренней стандартизации [62, 63]. В случае, когда матричные компоненты оказывают влияние на определение мышьяка, так же, как и в АЭС-ИСП, используют процедуру разделения мышьяка и матрицы.

В работе [72] предложена МС-ИСП-методика определения низких содержаний мышьяка

(<0.0005 мас. %) в сложнелегированных образцах никелевых сплавов. Спектральные интерференции от матричных компонентов на аналитический сигнал устраняли путем использования уравнений математической коррекции, реакционно-столкновительной ячейки и корректирующих добавок.

Описано [73] определение мышьяка в металлургических материалах методом **атомно-абсорбционной спектрометрии** с атомизацией в пламени на уровне 10^{-3} мас. %. Для определения мышьяка в рудах и металлургических материалах чаще используют **атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией** [72, 74–76]. Метод позволяет определять 10^{-5} мас. % мышьяка без предварительного концентрирования. К недостатку данного метода можно отнести возможность проявления спектральных и неспектральных помех от матрицы, спектральные затруднения при настройке ламп на длину волны мышьяка, которая расположена в дальней УФ-области, невозможность проводить многоэлементный анализ, в случае электротермической атомизации существенную роль играет возможность потерь мышьяка в ходе анализа из-за образования летучих соединений, например AsH_3 , $AsCl_3$, $AsBr_3$ [77].

Для учета матричного влияния при ЭТААС-определении мышьяка в металлургических материалах применяют градуировочные растворы, близкие по составу к анализируемым образцам, или используют способ стандартных добавок. Для устранения возможности потерь при ЭТААС-анализе проводят оптимизацию температурно-временной программы, а также используют химическую модификацию.

Методика анализа сточных вод горно-обогатительного комбината на содержание As, а также Se, Sb, Te, Вi методом ЭТААС предложена в работе [74]. Авторами подобраны условия определения мышьяка и других элементов: способ подготовки проб, температурная программа, модификатор и корректор неселективного поглощения. В качестве модификатора для определения мышьяка использовали палладий. Предел обнаружения мышьяка составил 0.0002 мг/кг. Разработанная методика отличается экспрессностью и не требует предварительного отделения и концентрирования мышьяка.

В работе [75] оптимизированы условия пробоподготовки сульфидных руд и продуктов их переработки с использованием микроволновой техники с последующим определением As, Sb, Са и Fe. Мышьяк определяли методом ЭТААС с использованием модификатора – нитрата никеля (1 г/л), относительное стандартное отклонение составило 0.05–0.07%. Предложена процедура пробоподготовки в смеси азотной и соляной кислот под действием микроволнового излучения,

что позволило увеличить экспрессность анализа. Анализ 420 образцов руд и продуктов их переработки, выполненный в течение месяца, показал, что продолжительность анализа сократилась в четыре раза в сравнении с использованием объемного метода. Также существенно сократился расход кислот для пробоподготовки.

В случаях, когда необходимо определять еще более низкие концентрации мышьяка методом ЭТААС или устранять влияние основных компонентов, мышьяк предварительно отделяют от матрицы.

Для контроля содержания мышьяка в металлургических объектах возможно применение **рентгенофлуоресцентного метода** [78, 79]. К преимуществам данного метода анализа можно отнести экспрессность. Главный недостаток — необходимость использования для градуировки стандартных образцов, полностью схожих по составу с анализируемой пробой, что не всегда представляется возможным; кроме того, метод уступает по чувствительности другим спектральным методам.

В табл. 2 охарактеризованы спектральные методы определения мышьяка в рудах и металлургических материалах.

Наряду со спектральными методами для определения мышьяка в различных металлургических материалах используют и другие методы анализа, в том числе высокочувствительный и мультиэлементный **нейтронно-активационный метод** [104–106]. Он в меньшей степени зависит от массы и состава образца, в отличие от спектральных методов. Применение данного метода ограничено высокой стоимостью оборудования и радиационной опасностью.

Для определения мышьяка в сточных водах металлургических предприятий применяют **электрохимические методы анализа** [50, 107, 108]. Так, описано [50] определение мышьяка в железосодержащих промышленных стоках методом дифференциально-импульсной полярографии на стационарном ртутном каплюющем электроде. Для устранения мешающего влияния железа(III) на аналитический сигнал мышьяка использовали оксалат аммония. Как отмечают авторы, при введении данного реагента непосредственно в анализируемый раствор или в состав фоновой электролита (0.1 М HCl) мешающее влияние железа(III) полностью нивелируется за счет образования координационных соединений. Данным методом проанализирована серия проб стоков металлургических заводов. Содержание мышьяка определяли в пределах 0.07–0.54 мг/л. Преимуществом разработанной методики по сравнению со стандартной фотометрической методикой “молибденовой сини” является экспрессность: время анализа единичной пробы не превышает 5–8 мин.

Пробоподготовка и методы отделения мышьяка от матрицы при анализе металлургических материалов. Одной из основных стадий при определении мышьяка в рудных и металлургических материалах является пробоподготовка. Эта стадия определяет производительность метода анализа в целом и его качество, надежность и точность получаемого результата. В процессе подготовки проб к анализу соединения мышьяка могут улетучиваться, что приводит к его потере и искажению результатов анализа. Потери наблюдаются при нагревании соединений мышьяка в присутствии галогенидов, например, в виде $AsCl_3$, AsF_3 , AsH_3 , а также при сплавлении пробы с карбонатом натрия. Для устранения возможности потерь соединений мышьяка следует проводить разложение материалов с добавлением окисляющих реагентов, которые переводят мышьяк в более устойчивое пятивалентное состояние [109, 110].

При определении мышьяка объемными методами его предварительно выделяют из анализируемого раствора в элементарном виде при помощи хлорида олова(II) и гипофосфита натрия или используют процедуру отгонки мышьяка в виде трихлорида [109].

При определении мышьяка спектрофотометрическими методами его отделяют от основных компонентов пробы различными методами, например, соосаждением на гидратированном оксиде железа из аммиачной среды, экстракцией хлорида мышьяка(III) хлороформом, дистилляцией в виде хлорида мышьяка(III) или гидрида мышьяка(III) [109].

Методики определения мышьяка в металлургических материалах с использованием АЭС-ИСП, МС-ИСП, ААС-ЭТА, АФС также зачастую включают стадию разделения мышьяка и матрицы. Для этого применяют различные способы: соосаждение мышьяка на коллекторе, например на гидроксидах металлов [54–56], на оксиде марганца(IV) [101, 111]; сорбционное извлечение мышьяка [57, 64]; осаждение макрокомпонентов [58–60, 66, 91, 99, 112]; экстракцию мышьяка [76, 86, 88, 102]; генерацию гидридов мышьяка (подробнее рассмотрена ниже).

Авторы АЭС-ИСП-методики определения мышьяка и ряда других примесей в материалах на основе меди и фосфора [56] отмечают, что прямое определение мышьяка и других аналитов без отделения медной матрицы в необходимых диапазонах (0.005–0.020 мас. % для мышьяка) невозможно. В качестве коллектора для соосаждения исследуемых примесей изучен гидроксид лантана(III) и показано, что в присутствии высоких концентраций меди(II) на нем практически полностью соосаждаются ионы мышьяка(V) наряду с другими. Однако при анализе материалов на основе меди и фосфора (5–25 мас. %) соосаждение

Таблица 2. Характеристика спектральных методов определения мышьяка в рудах и металлургических материалах

Материал	Используемый метод, способ разделения мышьяка и матрицы, особенности	Предел обнаружения и диапазон определения определяемых содержаний	Литература
Сплавы на основе никеля	МС-ИСП; техника с генерацией гидридов мышьяка; для устранения влияния на гидридообразование использовали L-цистеин	1 нг/г	[68]
Железо, сталь, ферро-сплавы, сплавы на основе никеля, меди	АФС; техника с генерацией гидридов; для устранения влияний на гидридообразование мышьяка использовали тиосемикарбазид аскорбиновой кислоты и фосфорную кислоту	—	[80]
Сталь	АЭС-ИСП; техника с генерацией гидридов; для устранения влияний на гидридообразование мышьяка использовали L-цистеин	0.2 мг/мл	[81]
Сталь, медь особой чистоты	АЭС-МП; техника с генерацией гидридов мышьяка; для устранения влияния на гидридообразование мышьяка использовали тиомочевину	4.13 нг/мл 0.012–0.046 мас. %	[82]
Медь	АФС; техника с генерацией гидридов мышьяка; для устранения влияний на гидридообразование мышьяка использовали тиомочевину и L-цистеин	—	[83]
Сталь	Оптико-эмиссионная спектрометрия с тлеющим разрядом; для снижения пределов обнаружения мышьяка в образцах изучали различные газовые смеси плазмы	0.001–0.14 мас. %	[84]
Руда	ЭТААС; техника с генерацией гидридов мышьяка	—	[85]
Сталь	ЭТААС; использовали экстракцию: AsI ₃ в среде конц. HCl и H ₂ SO ₄ экстрагировали в бензол и реэкстрагировали в воду и H ₂ SO ₄ ; в качестве модификатора матрицы использовали раствор кобальта (800 мг/л)	0.2 мкг/0.1 г	[86]
Сталь, никелевые сплавы	АЭС-ИСП; техника с генерацией гидридов мышьяка; для устранения влияний на гидридообразование мышьяка использовали ЭДТА, винную кислоту, оксим-2-пиридинкарбальдегид	1.1 мг/кг 2–10 мг/кг	[87]
Геологические образцы	АЭС-ИСП; использовали экстракцию: хлороформом экстрагировали комплекс мышьяк(V)–пирролидиндитиокарбамат аммония	1 мкг/г	[88]
Сталь	ААС; техника с генерацией гидридов мышьяка	0.18 мг/кг	[89]

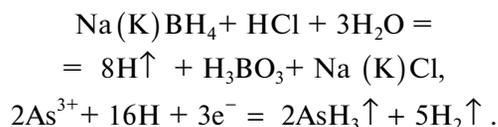
Таблица 2. Окончание

Материал	Используемый метод, способ разделения мышьяка и матрицы, особенности	Предел обнаружения и диапазон определения определяемых содержаний	Литература
Сталь	АФС; техника с генерацией хлоридов мышьяка	0.01–4.0 мг/л	[90]
Ферровольфрам	АЭС-ИСП; вольфрам осаждали в виде вольфрамовой кислоты из кислой среды	6.0 мкг/л 0.01–4.0 мг/л	[91]
Ферровольфрам	АЭС-ИСП	0.009 мкг/мл	[92]
Сталь	ЭТАЭС; техника с генерацией гидридов мышьяка; сорбировали мышьяк на силикагеле модифицированным оксидом циркония с последующим элюированием и пропуском через гидридную приставку	0.05 мкг/л	[93]
Геологические образцы, руда	АФС; техника с генерацией гидридов мышьяка	0.068 нг/мл	[94]
Сплавы на основе свинца	АФС; техника с генерацией гидридов мышьяка; для устранения влияния на гидридообразование мышьяка использовали тиомочевину и KMnO_4	0.17 мкг/л	[95]
Руда	АЭС-ИСП	2.87 мкг/г 0–80 мкг/мл	[96]
Отходы	АЭС-ИСП; техника с генерацией гидридов мышьяка	–	[97]
Сталь	ЭТААС; метод электролитической экстракции	–	[98]
Никель	АЭС-ИСП; никель осаждали в виде $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	0.018 мкг/г	[99]
Руда	АФС; техника с генерацией гидридов мышьяка; для устранения влияния на гидридообразование использовали L-цистеин	0.08 нг/мл	[100]
Сталь	АЭС-ИСП; мышьяк отделяли соосаждением на коллекторе – оксиде марганца(IV)	1 мкг/г	[101]
Сплавы, промышленные стоки	АЭС-ИСП; использовали жидкостно-жидкостную экстракцию: дихлорметаном экстрагировали комплекс мышьяка(III)–15-краун-5-фенилбензо-гидроксам	3.0–32.0 нг/мл	[102]
Сплавы на основе меди	АЭС-ИСП с искровым пробоотбором; применяли метод внутреннего стандарта и способ многомерной градуировки спектрометра	0.0005–0.101 мас. %	[103]

As(V) не происходит, как предполагают авторы, из-за образования фосфата лантана. Авторы работы [56] также изучили в качестве коллектора для группового соосаждения всех определяемых элементов соль магния(II) — кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$. Степень извлечения мышьяка(V) составила 90%. Более перспективным способом отделения меди, как отмечают авторы, является электролиз с определением аналитов в электролите. Для определения мышьяка использовали линию 197.2 нм.

Разработана методика [76] определения мышьяка с использованием ЭТААС или проточно-инжекционного спектрофотометрического метода, основанного на реакции с молибденовой синью. Для отделения мышьяка от матрицы используют автоматическую систему экстракции: мышьяк(III) с йодом в солянокислой среде образует иодидный комплекс, который экстрагируют бензолом, а затем проводят реэкстракцию в воду, после чего с помощью колонки с гравитационным фазовым сепаратором легко разделяют водную и бензольную фазы. Водную фазу используют для определения мышьяка. Предел обнаружения методом ЭТААС составляет 1.0 мкг в 0.1 г стали.

Анализ литературы показал, что техника предварительной генерации гидридов мышьяка как метод разделения аналита и матрицы при его определении в различных металлургических материалах широко используется в сочетании с различными вариантами спектрометрии: ЭТААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП, АЭС-МП, АФС. Для образования гидридов предложено много восстановительных систем, но на практике в настоящее время используют борогидриды натрия или калия. В кислой среде в реакции с борогидридом натрия (калия) образуются атомарный водород и гидриды мышьяка [77]:



Аналитическое значение имеют легколетучие гидриды AsH_3 . Использование генерации гидридов в сочетании со спектральными методами позволяет достичь низких пределов обнаружения — 10^{-7} – 10^{-6} мас. % мышьяка в различных металлургических материалах и рудах. Широкое применение атомной спектрометрии в сочетании с генерацией летучих гидридов для определения мышьяка связано с рядом преимуществ данного метода. К ним следует отнести возможность отделения аналита от матричных компонентов, что сводит к минимуму спектральные помехи, увеличение селективности и пределов обнаружения, увеличение эффективности распыления аналита

при анализе. К недостатку данной техники можно отнести необходимость тщательного подбора условий пробоподготовки и условий образования гидридов мышьяка для каждого типа образцов. Параметры аппаратуры и химической реакции гидридообразования очень сильно влияют на результаты анализа и, особенно, на чувствительность определения. Данные параметры можно оптимизировать только экспериментально на основании понимания процессов, протекающих при генерации и атомизации гидридов мышьяка. При оптимизации необходимо регулировать время предварительной продувки атомизатора, кислотность раствора, продолжительность реакции, объем раствора, количество и концентрацию борогидрида натрия, температуру реакционной смеси и, самое главное, состав анализируемой пробы. Еще одним существенным недостатком данной техники является необходимость ингибировать интерференции побочных реакций, протекающих между восстановителем $NaBH_4$ и матричными компонентами металлургических материалов, в первую очередь, переходными металлами — Fe, Cr, Ni, Co. В настоящее время для ингибирования интерференций существует несколько способов, например, в анализируемый раствор вводят комплексообразующие агенты (L-цистеин, тиомочевину и др.) или применяют дополнительные процедуры отделения мышьяка от матрицы.

Сорбционные методы разделения мышьяка и матричных компонентов могли бы быть перспективными при разработке методик определения мышьяка в различных металлургических материалах, однако в настоящее время сорбцию в основном используют для очистки природных и сточных вод от мышьяка [113–116].

Высокой сорбционной способностью для извлечения мышьяка из растворов обладают материалы на основе железа, включая элементарное железо, оксиды железа и оксиды биметалла на основе железа [117, 118].

Одним из доступных и эффективных сорбентов для извлечения мышьяка из растворов является диоксид титана(IV) и сорбенты на его основе [119–121]. Преимущество данного сорбента — возможность фотокаталитически окислять арсенит ($As^{III}O_3^{3-}$) в арсенат ($As^V O_4^{3-}$) и тем самым переводить мышьяк в менее токсичную форму [122].

Создание новых спектральных методик с предварительным сорбционным выделением мышьяка из анализируемого раствора с применением в качестве сорбентов диоксида титана(IV) или материалов на основе железа — перспективное направление развития методов определения мышьяка в металлургических материалах.

* * *

Таким образом, анализ литературы показал, что для определения мышьяка в металлургических материалах и рудах преимущественно используют методы АЭС-ИСП, ЭТААС, МС-ИСП. При этом для достижения необходимой точности анализа используют, как правило, разделение мышьяка и матричных компонентов. Для этого широко применяют технику с предварительной генерацией гидридов мышьяка, что позволяет увеличить чувствительность определения и снизить предел обнаружения мышьяка. Существующие методики с предварительной генерацией гидридов в сочетании со спектральными методами не универсальны и требуют индивидуального подхода к каждому типу образцов, что затрудняет их использование в массовом анализе проб нестандартного состава. Сорбция – один из перспективных методов разделения мышьяка и матричных компонентов для его последующего определения. Эффективными и доступными являются сорбенты на основе железа или диоксида титана(IV). Разработка новых экспрессных и селективных методик определения мышьяка в широком диапазоне концентраций в различных металлургических материалах и рудах по-прежнему остается актуальной задачей.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект 21-73-20039.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В.* Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 240 с.
2. *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Мышьяк. Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. С. 306.
3. *Long G., Peng Y., Bradshaw D.* A review of copper–arsenic mineral removal from copper concentrates // *Miner. Eng.* 2012. V. 36–38. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.032>
4. *Xin Wb., Song B., Huang Cg., Song M., Song G.* Effect of arsenic content and quenching temperature on solidification microstructure and arsenic distribution in iron-arsenic alloys // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2015. V. 22. № 7. P. 704. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1125-8>
5. *Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D.* Recent trends in the processing of enargite concentrates // *Min. Process. Ext. Metall. Rev.* 2014. V. 35. № 5. P. 283. <https://doi.org/10.1080/08827508.2012.723651>
6. *Nazari A.M., Radzinski R., Ghahreman A.* Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 174. P. 258. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>
7. *Ostermeyer P., Bonin L., Folens K., Verbruggen F., García-Timmermans C., Verbeken K., Rabaey K., Hennebel T.* Effect of speciation and composition on the kinetics and precipitation of arsenic sulfide from industrial metallurgical wastewater // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 409. Article 124418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124418>
8. *Mondal P., Majumder C., Mohanty B.* Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 137. P. 464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.023>
9. *Ruja B., Chakraborty S., Nayak J., Chatterjee R.* Treatment of arsenic sludge generated from groundwater treatment plant: A review towards a sustainable solution // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2021. V. 37. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.06.003>
10. *Brooks R.R., Ryan D.E., Zhang H.* Atomic absorption spectrometry and other instrumental methods for quantitative measurements of arsenic // *Anal. Chim. Acta.* 1981. V. 131. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93528-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93528-7)
11. *Dominguez-Alvarez J.* Capillary electrophoresis coupled to electrospray mass spectrometry for the determination of organic and inorganic arsenic compounds in water samples // *Talanta.* 2020. V. 212. Article 120803. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120803>
12. *Мухеев И.В., Карпучина Е.А., Усольцева Л.О., Самарина Т.О., Волков Д.С., Проскурнин М.А.* Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой и генерации гидридов для определения мышьяка и селена в минеральной воде // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 6. С. 5.
13. *Behari J.R., Prakash R.* Determination of total arsenic content in water by atomic absorption spectroscopy (AAS) using vapour generation assembly (VGA) // *Chemosphere.* 2006. V. 63 № 1. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.073>
14. *Pu S., Sun H., Hou X., Xu K.* A colorimetric assay for the determination of trace arsenic based on in-situ formation of AuNPs with synergistic effect of arsine and iodide // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1144. P. 61.
15. *Растегаев О.Ю., Толоконникова Т.П., Малишевский А.О., Чупис В.Н.* Хемосорбционное фотометрическое определение мышьяка в газовоздушных средах для целей экологического контроля и мониторинга // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 4. С. 103.
16. *Anawar H. Md.* Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 2012. V. 88. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.068>
17. *Yang H., He M., Wang X.* Concentration and speciation of antimony and arsenic in soil profiles around the world's largest antimony metallurgical area in China // *Environ. Geochem. Health.* 2015. V. 37. P. 21. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9627-2>
18. *Бурьлин М.Ю.* Особенности электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка в почвах с дозированием суспензий // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 37. (*Burylin M.Y.* Specific features of the determination of arsenic in

- soils by electrothermal atomic absorption spectrometry with the ingestion of suspensions // *J. Anal. Chem.* 2015. T. 70. № 1. С. 39.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934815010050>
19. *Schneider M., Cadorim H. R., Welz B., Carasek E., Feldmann J.* Determination of arsenic in agricultural soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *Talanta*. 2018. V. 188. P. 722.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.052>
 20. *Luvonga C., Rimmer C.A., Yu L.L., Lee S.B.* Determination of total arsenic and hydrophilic arsenic species in seafood // *J. Food Compost. Anal.* 2021. V. 96. Article 103729.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103729>
 21. *Kara S., Chormey D.S., Saygilar A., Bakirdere S.* Arsenic speciation in rice samples for trace level determination by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Food Chem.* 2021. V. 356. Article 129706.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129706>
 22. *Sorbo A., Turco A.C., Gregorio M.D., Ciaralli L.* Development and validation of an analytical method for the determination of arsenic, cadmium and lead content in powdered infant formula by means of quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry // *Food Control*. 2014. V. 44. P. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.03.049>
 23. *Cheng L., Yang X., Shi M., Zhang W.* Rapid extraction of arsenic species from traditional Chinese herbal by dual-frequency ultrasound-assisted enzymatic digestion prior to spectral analysis // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1619. Article 460915.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.460915>
 24. *Новоселов А.Н.* Определение содержания свинца, кадмия, мышьяка и ртути в некоторых фармацевтических субстанциях методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией // *Наука и современность*. 2010. № 4–2. С. 9.
 25. *Afridi H.I., Kazi T.G., Kazi A.G., Shah F., Wadhwa S.K., Kolachi N.F., Shah A.Q., Baig J.A., Kazi N.* Levels of arsenic, cadmium, lead, manganese and zinc in biological samples of paralysed steel mill workers with related to controls // *Biol. Trace Elem. Res.* 2011. V. 144. P. 164.
<https://doi.org/10.1007/s12011-011-9063-4>
 26. *Bahrami A., Sathyapalan T., Moallem S.A., Sahebkar A.* Counteracting arsenic toxicity: Curcumin to the rescue? // *J. Hazard Mater.* 2020. V. 400. Article 123160.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123160>
 27. *Rahaman Md.S., Rahman Md.M., Mise N., Sikder Md.T., Ichihara G., Uddin Md.K., Kurasaki M., Ichihara S.* Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management // *Environ. Pollut.* 2021. V. 289. Article 117940.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117940>
 28. *Leermakers M., Baeyens W., Gieter M.De, Smedts B., Meert C., Bisschop H.C.De, Morabito R., Quevauviller Ph.* Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation // *Trends Anal. Chem.* 2006. V. 25. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.004>
 29. *Jain C.K., Ali I.* Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques // *Water Res.* 2000. V. 17. Article 4304.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00182-2)
 30. *Шумилова М.А.* Методы определения мышьяка в природных объектах // *Вестник Удмуртского университета*. 2012. № 4. С. 69.
 31. *Anawar Md H.* Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2012. № 88. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.068>
 32. *Rajakovic L.V., Todorovic Z.N., Rajakovic-Ognjanovic V.N., Onjia A.E.* Analytical methods for arsenic speciation analysis // *J. Serb. Chem.* 2013. V. 78. № 10. P. 1461.
<https://doi.org/10.2298/JSC130315064R>
 33. *Liu Z.-G., Huang X.-J.* Voltammetric determination of inorganic arsenic // *Trends Anal. Chem.* 2014. V. 60. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.014>
 34. *Ma J., Sengupta M.K., Yuan D., Dasgupta P.K.* Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 831. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.029>
 35. *Guo Z., Yang M., Huang X.-J.* Review article recent developments in electrochemical determination of arsenic // *Curr Opin. Electrochem.* 2017. V. 3. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.08.002>
 36. *Xu X., Niu X., Li X., Li Z., Du D., Lin Y.* Nanomaterial-based sensors and biosensors for enhanced inorganic arsenic detection: A functional perspective // *Sens. Actuators B: Chem.* 2020. V. 315. Article 128100.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128100>
 37. *Welna M., Szymczycha-Madeja A., Pohl P.* Comparison of strategies for sample preparation prior to spectrometric measurements for determination and speciation of arsenic in rice // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 65. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.007>
 38. *Sadee B., Foulkes M.E., Hill S.J.* Coupled techniques for arsenic speciation in food and drinking water: A review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. P. 102.
<https://doi.org/10.1039/C4JA00269E>
 39. *Jinadasa K.K., Pena-Vazquez E., Bermejo-Barrera P., Moreda-Pineiro A.* Smart materials for mercury and arsenic determination in food and beverages // *Microchem. J.* 2022. V. 179. Article 107472.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107472>
 40. *Sanchez-Rodas D., Sanchez de la Campa A.M., Alsioufi L.* Analytical approaches for arsenic determination in air: A critical review // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 898. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.043>
 41. *Braeuer S., Goessler W.* Arsenic species in mushrooms, with a focus on analytical methods for their determination – A critical review // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1073. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.004>

42. Yu H., Li C., Tian Y., Jiang X. Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry // *Microchem. J.* 2020. V. 152. Article 104312. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104312>
43. Shalvi, Gautam V., Verma K.L., Suman, Jain V.K., Kumar A. An overview of advanced approaches for detecting arsenic at trace levels // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022. V. 18. Article 100730. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100730>
44. Yu H., Li C., Tian Y., Jiang X. Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry // *Microchem. J.* 2020. V. 152. Article 104312. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104312>
45. Reis V.A.T., Duarte A.C. Analytical methodologies for arsenic speciation in macroalgae: A critical review // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 102. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.02.003>
46. Reid M.S., Karen S.H., Schofield J.R.M., Uppal J.S., Lin Y., Lu X., Peng H., Le X.C. Arsenic speciation analysis: A review with an emphasis on chromatographic separations // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 123. Article 115770. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115770>
47. Williams W.J. *Handbook of Anion Determination.* London: Butterworth-Heinemann, 2013. P. 4.
48. Grudpan K., Worakijcharoenchai N., Sooksamiti P., Jaktunee J., Christian G. Flow injection spectrophotometric determination of As(III) and As(V) using molybdate reagent with solid phase extraction in-valve column // *Indian J. Chem. A.* 2003. V. 42. № 12. P. 2939.
49. Абражеев Р.В., Зорин А.Д., Пегеева Е.Ю. Определение мышьяка по методу “молибденовой сини” после предварительного концентрирования на ионообменных смолах // *Аналитика и контроль.* 2003. Т. 7. № 1. С. 22.
50. Скупневский С.В. О возможности вольтамперометрического контроля мышьяка в железосодержащих промстоках // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. Т. 72. № 8. С. 13.
51. Pillai A., Sunita G., Gupta V.K. A new system for the spectrophotometric determination of arsenic in environmental and biological samples // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 408. P. 111. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00832-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00832-6)
52. Yonga C. ICP-AES determination of 15 kind of impurity elements in the vanadium-aluminum alloy // *Procedia Eng.* 2011. V. 24. P. 447. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2674>
53. Al-Harashsheh M., Kingman S., Somerfield C., Ababneh F. Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 638. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.02.030>
54. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2013. Т. 79. № 8. С. 3.
55. Белозерова А.А., Майорова А.В., Печищева Н.В., Боярников А.Г., Шуняев К.Ю. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 6. С. 10.
56. Манишин В.И., Винокурова Е.К., Дорошенко А.И. Определение массовой доли Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se в пробах материалов на основе меди и фосфора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой // *Методы и объекты химического анализа.* 2008. Т. 3. № 2. С. 163.
57. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Петров А.М., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение As, Bi, Sb, Se и Te в возвратном металлосодержащем сырье // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2013. Т. 79. № 11. С. 3.
58. Майорова А.В., Мельчаков С.Ю., Окунева Т.Г., Воронцова К.А., Машковцев М.А. Изучение процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств железа, хрома в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 // *Аналитика и контроль.* 2017. Т. 21. № 3. С. 281.
59. Майорова А.В., Белозерова А.А., Мельчаков С.Ю., Машковцев М.А., Суворкина А.С., Шуняев К.Ю. Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 7 Приложение. С. S24. <https://doi.org/10.1134/S1061934819070141>
60. Майорова А.В., Белозерова А.А., Окунева Т.Г., Шуняев К.Ю. Процедура осаждения железа, хрома, молибдена, вольфрама при определении мышьяка и сурьмы в легированной стали // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 5. С. 413.
61. Chen J.-F., Huang H.-B., Chen Z.-J., Zhong J.-H., Zheng Z.-Z. Determination of arsenic, copper, manganese, molybdenum, phosphorus and silicon in ferro-tungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Metallurgical Analysis.* 2011. V. 31. № 3. P. 42.
62. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированных РЗМ, методом ИСП-МС // *Труды ВИАМ.* 2015. Т. 3. С. 3. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-3-9-9>
63. Hu Z., Gao S., Hu S., Yuan H., Liu X., Liu Y. Suppression of interferences for direct determination of arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1263. <https://doi.org/10.1039/B507200J>
64. Филатова Д.Г., Доронина М.С., Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Определение мышьяка, селена и сурьмы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после группового сорбционного выделения // *Заводск. лаборатория.*

- рия. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 3.
65. *Li B., He H., Shi S., Ma X., Wen H., Lu C.* Simultaneous determination of iodine, bromine, selenium and arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 371.
<https://doi.org/10.1039/B107161K>
66. *Santos E.J., Beatriz H.A., Olkuszewski J.L., Saint'Pierre T.D., Curtius A.J.* Determination of trace metals in electrolytic copper by ICP OES and ICP-MS // *Braz. Arch. Biol. Technol.* 2005. V. 48. № 5. P. 681.
<https://doi.org/10.1590/S1516-89132005000600002>
67. *Алексеев А.В., Якимович П.В.* Определение мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС с гидридной генерацией паров // *Труды ВИАМ.* 2014. № 11. С. 1.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-11-3-10>
68. *Chen Z.-C., Jiang S.-J.* Determination of Ge, As and Se in nickel-based alloys by flow injection hydride generation dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 566.
<https://doi.org/10.1039/B600409A>
69. *Hasegawa S.* Determination of trace elements in high purity tungsten by solid-phase extraction/ICP-MS // *Mater. Trans.* 2008. V. 49. № 9. P. 2054
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008135>
70. *Huang D., Liao S., Dang Z.* Study on determination of impurities in tungsten concentrates with ICP-MS // *Rare Metal Mat. Eng.* 2006. V. 35. №2. P. 333.
71. *Путышев А.А., Энова Е.Н.* Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль.* 2001. Т. 5. № 4. С. 335.
72. *Алексеев А.В., Якимович П.В., Легкодухова И.С.* Определение низких содержаний (менее 0,0005% (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах методом ИСП-МС И ААС с электротермической атомизацией // *Труды ВИАМ.* 2020. № 11. С. 3.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-11-3-10>
73. *Welz B., Sperling M.* Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 965 p.
74. *Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Михеева Т.Н., Кудашева Ф.Х., Низамудинова Н.Р.* Определение Se, As, Sb, Te, Bi в сточных водах горно-обогатительных комбинатов методом ААС-ЭТА // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76. № 1. С. 15.
75. *Нехода Е.С., Банных Л.Н., Кудинова Т.Ф., Седых Э.М., Курбакова И.В.* Микроволновая подготовка углеродсодержащих сульфидных руд и продуктов их обогащения к определению сурьмы и мышьяка // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 6. С. 3.
76. *Sakuragawa A., Taniai T., Uzawa A.* The determination of arsenic in ААС-ЕТА steel and flow injection, based on the method in the real-time extraction system of traces of iodide // *J. Iron Steel Inst. Jap.* 2003. V. 89. № 9. P. 927.
77. *Путышев А.А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
78. *Ондар У.В., Карпукова О.М., Бутаков Э.М., Шитенкова Е.А., Смагунова А.Н.* Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в почвах и твердых отходах переработки кобальтовой руды // *Аналитика и контроль.* 2000. Т. 4. № 1. С. 66.
79. *Хохлова И.В., Кузьмина Т.Г., Рощина И.А.* Многоэлементное определение состава сульфидных руд с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 7. С. 774.
<https://doi.org/10.7868/S0044450214070093>
80. *Liu Q.* Determination of impurities of bismuth and arsenic in iron, steel and alloys of atomic fluorescence spectrometry with the generation of hydrides // *Spectrosc. Spectral Anal.* 2000. V. 20. № 1. P. 84.
81. *Chanvaivit S., Brindle I.D.* Matrix independent determination of hydride-forming elements in steels by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. № 8. P. 1015.
<https://doi.org/10.1039/B002263M>
82. *Matsumoto A., Takeuchi H., Nakahara T.* Simultaneous determination of arsenic and antimony in steels and pure coppers by high power nitrogen microwave induced plasma atomic emission spectrometry coupled with hydride generation technique // *Tetsu-to-Hagane.* 2002. V. 88. № 5. P. 270.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.88.5_270
83. *D'Ulivo A., Bramanti E., Lampugnani L., Zamboni R.* Improving the analytical performance of hydride generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. Combined effect of additives and optical filters // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2001. V. 56. № 10. P. 1893.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00341-X](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00341-X)
84. *Wagatsuma K.* Direct determination of arsenic in steel by glow discharge optical emission spectrometry // *Anal. Sci.* 2003. V. 19. P. 325.
<https://doi.org/10.2116/analsci.19.325>
85. *Singh N., Sarkar A.K., Ramchandran R., Lal K.* Determination of arsenic in fly ash and sulphide ore by flame atomic absorption spectrometry using hydride generator // *Asian J. Chem.* 2003. V. 15. № 3. P. 1327.
86. *Taniai T., Sakuragawa A., Uzawa A.* Determination of arsenic or tin in steels by the automated extraction system with a recycled solvent and an improved gravity phase separation column // *J. Iron Steel Inst. Jap.* 2004. V. 44. № 11. P. 1852.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1852>
87. *Wiltche H., Brenner I.B., Knapp G., Prattes K.* Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels-re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. V. 22. P. 1083.
<https://doi.org/10.1039/B618536N>
88. *Chowdary G.S., Sunilkumar B., Kumar A.* Determination of arsenic in geological samples // *Explor. Res. At. Miner.* 2007. V. 17. P. 209.

89. *Смирнов Е.В., Сидоренко Е.К., Ермолаева Т.Н.* Атомно-абсорбционное определение мышьяка в виде летучих гидридов в промышленных и природных материалах // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2012. № 2. С. 97.
90. *Li X., Su Y., Xu K., Houa X., Lv Y.* Simple and sensitive determination of arsenic by volatile arsenic trichloride generation atomic fluorescence spectrometry // *Talanta*. 2007. V. 72. P. 1728. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.019>
91. *Zheng H.D., Liu B., Zhang Y.P., Wu L.Y.* Determination of arsenic, antimony, bismuth in ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Metallurgical Analysis*. 2010. V. 28. № 3. P. 32.
92. *Chen J., Huang H., Chen Z., Zhong J., Zheng Z.* Determination of arsenic, copper, manganese, molybdenum, phosphorus and silicon in ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Metallurgical Analysis*. 2011. V. 31. № 3. P. 42.
93. *Macarovsca G.T., Bortoleto G.G., Cadore S.* Silica modified with zirconium oxide for on-line determination of inorganic arsenic using a hydride generation-atomic absorption system // *Talanta*. 2007. V. 71. P. 1150. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.06.006>
94. *Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y.* Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation - four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry // *Talanta*. 2008. V. 74. P. 915. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>
95. *Song X.-J., Guo P.-R., Chen H.-T., Duan T.-C.* Determination of arsenic in lead-based alloy using hydride generation atomic fluorescence spectrometry // *Chinese J. Anal. Chem.* 2007. V. 35. № 8. P. 1183. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(07\)60078-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(07)60078-4)
96. *Zhou C.Y., Qu W., Li W.J., Cai L.L.* Simultaneous determination of arsenic, antimony and bismuth in chemical materials by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Key Eng. Mat.* 2016. V. 723. P. 579. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.723.579>
97. *Paula J.F.R., Froes-Silva R.E.S., Ciminelli V.S.T.* Arsenic determination in complex mining residues by ICP OES after ultrasonic extraction // *Microchem. J.* 2012. V. 104. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.019>
98. *Sipola T., Alatarvas T., Fabritius T., Peramaki P.* Determination of alloying and impurity elements from matrix and inclusions from a process sample of a double stabilized stainless steel // *ISIJ Int.* 2016. V. 56. № 8. P. 1445. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-071>
99. *Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayam A.C.* Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) // *Talanta*. 2015. V. 131. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.026>
100. *Xiong C.X., Liu Y.R., Gu J.P.* Rapid Determination of As, Sb, Bi and Hg in gold ore samples by AFS with L-cysteine as a prereducer // *Adv. Mat. Res.* 2011. V. 304. P. 328. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.304.328>
101. *Itagaki T., Ashino T., Takada K., Wagatsuma K.* Determination of trace amounts of arsenic, bismuth, antimony and tin in low alloy steel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after separation by co-precipitation with manganese (IV) oxide // *Bunseki Kagaku*. 2010. V. 59. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.59.43>
102. *Agrawal Y.K., Vyas J.M.* Liquid-liquid extraction, speciation, separation and removal of As(III), Sb(III) and Bi(III) with 15-crown-5-phenylbenzohydroxamic acid and trace determination by ICP-AES // *Rev. Anal. Chem.* 2009. V. 28. № 2. P. 93. <https://doi.org/10.1515/REVAC.2009.28.2.93>
103. *Черникова И.И., Фурсова С.С., Ермолаева Т.Н.* Анализ медных сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и искровым пробоотбором // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 3. С. 11. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-11-19>
104. *Inoshita S., Suzuki S., Okada Y., Kato M., Hirai S., Kimura A., Hatsukawa Y., Toh Y., Koizumi M., Oshima M.* Determination of arsenic and antimony in "Tatara" steel making sample by neutron activation analysis combined with multiple gamma-ray detection // *Tetsu-to-Hagane* 2008. V. 94. № 9. P. 345. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.94.345>
105. *Taseska M., Jacimovic R., Stibilj V., Stafilov T., Makreski P., Jovanovski G.* Determination of trace elements in some copper minerals by k_0 -neutron activation analysis // *Appl. Radiat. Isot.* 2012. V. 70. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.07.009>
106. *Kimura A., Oshima M.* Determination of traces of arsenic and antimony in certified reference steel samples by neutron activation analysis with multiple gamma-ray detections // *Tetsu-to-Hagane*. 2004. V. 90. № 12. P. 1004. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.90.12_1004
107. *Ensafi A.A., Ring A.C., Fritsch I.* Highly sensitive voltammetric speciation and determination of inorganic arsenic in water and alloy samples using ammonium 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate // *Electroanalysis*. 2010. V. 22. № 11. P. 1175. <https://doi.org/10.1002/elan.200900347>
108. *Junsomboon J., Sooksamiti P., Grudpan K., Lapanant-noppakhun S., Thavornyuthikarn P., Jakmune J.* Cathodic stripping voltammetric procedure for determination of some inorganic arsenic species in water, soil and ores samples // *Chiang Mai J. Sci.* 2009. V. 36. № 3. P. 369.
109. *Немодрук А.А.* Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. С. 147.
110. *Карнов Ю.А., Савостин А.П.* Методы пробоотбора и пробоподготовки. М: Лаборатория знаний, 2010. С. 88.
111. *Itagaki T., Takada K., Wagatsuma K., Abiko K.* Comparison of ICP atomic emission intensities on axial and radial views, and determination of trace amounts of As, Sb and Sn in iron and steel // *Tetsu-to-Hagane*.

2003. V. 89. № 9. P. 890.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.89.9_890
112. Huang D., Shijun L., Dang Z. Study on determination of impurities in tungsten concentrates with ICP-MS // Rare Metal Mat. Eng. 2006. V. 35. № 2. P. 333.
113. Liu B., Kim K.H., Kumar V., Kim S. A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems // J. Hazard. Mater. 2020. V. 388. Article 121815.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121815>
114. Mohan D., Pittman C.U. Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review // J. Hazard. Mater. 2007. V. 142. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
115. Bai Y., Tang X., Sun L., Yin W., Hu G., Liu M., Gong Y. Application of iron-based materials for removal of antimony and arsenic from water: Sorption properties and mechanism insights // Chem. Eng. J. 2022. V. 431. Article 134143.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134143>
116. Antoniadis V., Shakoор M.B., Al-Solaimani S.G., Wang H. A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions // Chem. Eng. J. 2020. V. 396. Article 125195.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125195>
117. Gallegos-Garcia M., Ramirez-Muniz K., Song S. Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: A review // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2012. V. 33. № 5. P. 301.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584219>
118. Hao L., Liu M., Wang N., Li G. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents // RSC Adv. 2018. V. 8 № 69. P. 39545.
<https://doi.org/10.1039/C8RA08512A>
119. Guan X., Du J., Meng X., Sun Y., Sun B., Hu Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review // J. Hazard. Mater. 2012. V. 215–216. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.069>
120. Yan L., Hu S., Jing C. Recent progress of arsenic adsorption on TiO₂ in the presence of coexisting ions: A review // J. Environ. Sci. 2016. V. 49. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.007>
121. Rathia B.S., Kumar P.S. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic arsenic from water system // J. Hazard. Mater. 2021. V. 418. Article 126299.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>
122. Ординарцев Д.П., Печищева Н.В., Валеева А.А., Зайцева П.В., Коробицына А.Д., Белозерова А.А., Сушикова А.А., Петрова С.А., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А. Наноразмерный диоксид титана для удаления Cr(VI) и As(III) из водных растворов // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1614.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722110231>