# АКАДЕМИЯ НАУК СССР ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

# Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах

Аналитический обзор

Часть І. Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах

#### BEK E 081.48742

Поведоние ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч.І. Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах. Новосибирок. Изд. ГИНТБ СО АН СССР. 1989 - 140 с.

#### Аннотация

Три части обвора включают данные отечестренной и мировой литературы за последние 20 лет. Освещен комплекс актуальных проблем, связанных с загразнением окружающей среды тяхалыми металлами, в парвую счередь ртутью. Ч.І. посвящена проблеме определения уровней содержания тяжелых металлов в элементах скружлюшей среды. Рассмотрены вопросы отбора проб и пребоподготсяки, различные фивико-химические методы определения седержания тажелых металлов, а также сосуществующих форм ртути в природных объектах и, в частности, в биологических объектах. В Ч.2. обобщены современные представления о принципиальных закономерностях миграции техелых металлов в окружающей среде и их токсическом действис на обитателей водных и наземных биоценовов; включая человека. Р.Ч.З. в снязи с предполагаемым отроительством водохранилица ча реке Катунь рассматривается изученность геохимической и гидрахимической обстаневии данного региона, мировой опыт исследования певедения ртути в совдавленых водохранилищах, современное состояние работ по математическому моделированию поведения тяжелых металлов а пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия: чл.-корр. АП СССР О.Ф.Васильев, отв.рсд.: к.х.н. Е.И.Кузубова; к.п.н. А.Н.Лебедева: д.г.-м.н. Н.А.Росляков; к.с.н. В.А.Смисснов; к.ф.-м.н. С.А.Сухенко, отв. сектествов; д.х.н. И.Г.Рделевич

Обаов подо товлен и вечето Л.И.Кузубовей. О.Л.Ландик, А.Ж.Лебеденей, 1.4.Сухенке.

Тосупаричения публячим ползчо-техническая библюстека Сибирокого образовать Распочии внук СССП (19815 СО AR СССТР), 1980.

#### ПРЕВИСЛОВИЕ

В последнее время в условиях интенсивного развития производительных сил важное значение приобрели проблемы охраны природы и рационального природопользования. Они вызывают интерес широких кругов общественности и специалистов из различных областей науки. Особое внимание привлекают вопросы оценки экологических последствий создания крупных гидротехнических соеружений, в частности — плотин с водохранилищами. Примером являются приобретшие большую остроту дискуссии на страницах прессы относительно проекта Катунской ГЭС на Алтае.

В заключении Комиссии Сибирского отделения АН СССР по эколого-экономической экспертизе данного проекта и в постановлении Президиума СО АН СССР по этому вопросу от 3 июля 1987 г. была отмечена необходимость исследования вопроса о возможном поведении тяжелых металлов, в первую очередь, ртути, в водохранилищах Катунской и связанной с ней Чемальской ГЭС. В связи с этим в Сибирском отделении АН СССР разработана комплексная программа исследований по изучению загрязнения тижелыми металлами вод реки Катунь и других водоемов в бассейне Верхней Оби, донных отложений в них, почв ложа водохранилища проектируемой Катунской ГЭС, общего геохимического фона в рассматриваемой горной эсне. а также уровни аккумуляции ртути и её спутников представителями флоры и фауны, прежде всего - гидробионтами. На основе ревультатов такого исследования и обобщения мирового спыта в этой области предполагалось дать оценку возможного поведения ртути при создании водохранилид. В этой работе участвовало несколько институтов Сибирского отделения АН СССР с привлечением ряда других организаций.

Публикуємый аналитический обзор является итогом первого этапа работ по указанной комплексной программе. Основной задачей при его подготовке было обобщение отечественного и мирового опыта изучения влияния тяжелых металлов на состояние ведных и

наземных экосистем, главным образом - пресноводных, имея в вилу и метолы химико-аналитических исследований, используемые при этом. В настоящее время интерес в мире к рассматриваемой роблеме весьма велик, число публикаций по ней непрерывно растет, что обусловливает определенное запаздывание в обобщающих работах менографического или обверного плана. Так, в известной ините Лж. Мура и С. Рамамури "Тяжелые металлы в природных водах." перевод которой на русский язык вышел в 1987 г., стражено состояние проблемы к 1981 г. Поэтому настоящий обзор, в который вошли работы, опубликованные, в основном, за последние 8-10 лет, полжен представлять интерес для всех исследователей, занимающихся или интересующихся ролью тяжелых металлов в водных экосистемах. Полнота охвата литературных источников обеспечивалась широким использованием наиболее авторитетных информапионных изданий для их выявления, а также оперативным поиском информации по отечественным и зарубежным базам данных.

С самого первого этапа работы тема обзора была сформулирована довольно широко. Это потребовало привлечения большого числа специалистов из самых различных научных областей, что неизбежно должно было наложить определенный отпечаток неоднородности на обзор в целом: в различных областях науки бытуют различные методологические подходы, своя устоявшаяся терминология. Определенные трудности были связаны ещё и с тем, что по многим вопросам литературные данные весьма фрагментарим, а иногда и просто противоречивы.

Каждая глава данного обзора представляет собой освещение какого-либо аспекта проблемы и иногда является самостоятельным обзором работ по этому аспекту. Естественно, что при этом неизбежим определенные повторы: в отдельных главах содержится изложение материала, о котором уже упоминалось в других. Однако это изложение является либо более развернутым, либо освещает проблему под другим углом эрения.

По своей структуре обзор разделен на три части. Первая состоит из четырех глав и посвящена описанию и сопоставлению различных физико-химических методов определения содержания тяжелю металлов — в первую очередь, ртути — в природных объектах. Во второй части (пять глав) представлены современные воззрения на принципиальные закономерности поведения тяжелых металлов в водных, главным образом, и наземных экосистемах. В ней отражены такие вопросы, как биоаккумуляция, движение по пищевым цепям и экотоксикология. В отдельную главу выделен мат эмал, освещающий проблему воздействия ртути и её соединений на организм человека. Третья часть обзора (месть глав) более разнопланова по содержанию, чем предыдущие. Значительное место в ней уделено региональным особенностям бассейна рек Натунь и Верхней Оби в свете обсуждаемой широкой проблемы. В других главах отражены современные представления о миграции ртути в водоемах (особо выделена проблема ртутного загрязнения в водохранилищах), а также о таком чрезвычайно важном явлении, как метилирование ртути в водной среде. В заключительной главе содержится описание математических моделей поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия надеется, что настоящий обзор будет полезен для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами загрязнения окружающей среды.

Ответственный редактор член-корреспондент АН СССР

О.Ф.Васильев

#### глава т

### ОТВОР И ПОДГОТОВКА ПРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЬЕКТАХ

#### Л.И.Кузубова

В данной главе рассмотрен материал отечественной и зарубежной литературы, касающийся вопросов пробоподготовки образцов природных вод и почв (отбор и подготовка проб при анализе био-логических объектов (см.гл. 4). Представленные методы отбора пробих консервации и концентрирования позволят исследователю воспользоваться одним из них в соответствии с имеющимся в его распорыжении набором посуды, реактивов и оборудования.

#### І.І. Природные воды. Подготовка проб к анализу

Природные воды довольно сложный объект для аналитических работ, так как химический состав их формируется из поверхностных
и подземных вод, содержаних растверенные и взвещенные органические и неорганические соединения в различных формах, в том
числе тяжелые металлы, которые из-за высокой токсичности нормируются. Эти примесные компоненты могут не только образовывать комплексы, переходить из одной формы в другую, но и адсорбироваться на других объектах, выпадать в осадок, образуя донные стлежения. Состояние элементов в поверхностных водах обусловлено сложной совокупностью взаимодействий органических и несрганических веществ, содержащихся в воде [1,2].

Вещества, содержащиеся в природных водах, можно разделить на две категории. К первой категории относят растворенные компоненты, ко второй – твердые частицы органического и неоргани-ческого происхождения. Условно все нераствориные частицы, задержинающиеся на фильтре с размером пор 0.45 мк, относятся к вавешенным веществам. Содержание соединений, растворенных в

природных водах, значительно выже, чем содержание их во взвешенном состоянии.

В связи с тем, что природные воды - система динамичная, для получения объективных данных по химическому анализу природных вод необходимо выполнять определенные требования по подготовке образцов к анализу. Подготовка проб воды к анализу включает : отбор проб, консервацию, хранение и транспортировку, концептрирование.

# 1.1.1. Отбор проб воды

Не обсуждая в данном разделе выбор места отбора проблиде непременно должны быть учтены обстоятельства, влияющие на состав пробы (водообмен, наличие вблизи населенных пунктов, предприятий и т.п.), а также сроки отбора проб (зима, половодые, паводки и т.д.), отметим следующие наиболее важные принципы при отфоре проб воды: 1. Проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место её взятия; 2. Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды; 3. Объем пробы должен быть достаточным для истольвуемой методики анализа.

Отбор проб может быть разовым и серийным [3-6]. Разовый (нерегулярный) отбор проб воды используется, когда необходимо
иметь общее представление о качестве исследуемой воды и известно (на основании регулярных разовых анализов), что измеряемые
параметры не подвержены большим изменениям во времени, глубине
и акватории водоема. Обычно наиболее полную информацию о качестве вод водсёмы дает серийный отбор проб, когда каждая проба
отбирается в спределенной (временной или пространственной)
взаимосвязи с остальными пробами.

Различают простые и смещанные (усредненные) пробы. Простые пробы, полученные путем однократного отбора воды в определенный промежуток гремени, хэрэктеризуют качество воды в данном месте в данный промежуток времени. Смещанные пробы - объединенные простые пробы, ваятые в одном и том же месте через определенный промежуток (час, смену, день и т.д.). Смещанную пробу не рекомендуют очебирать за переод бально одних суток. Смещанная

проба может быть также получена из простых проб, стобранных од новременно в различных местах исследуемого объекта. Смещанную среднюю пробу получают, объединяя равные части проб, взятых с учетом времени или места. Смещанную пробу нельзя составлять, если изменяются отдельные примесные компоненты воды во времени [3].

Количество пробы воды для анализа (масса пробы) зависит от концентрации микроэлемента в воде и абсолютного предела обнару жения применяемым методом. Так, при содержании микроэлементов  $10^{-9}-10^{-6}$  г/г для анализа с предварительным концентрирование берут до I л воды, при меньшем содержании микроэлементов в вод объем пробы возрастает. Поэтому для основного анализа отбирают пробу в бутыль ёмкостью 2-5 л, большие пробы — в бутыли ёмкостью 20-25 л [3, 4, 6].

Приспособления для отбора проб воды могут быть различными в зависимости от глубины отбора пробы в исследуемом объекте. Так с поверхности рек, озер вода осторожно зачерпывается достаточно большим чистым сосудом (таз, ведро, бутыль) без взбалтывания. После тшательной очистки сосуд перед отбором пробы обязательно ополаскивается отбираемой водой. Глубина погружения не должна превыщать 0.2-0.5 м [5].

Для отбора глубинных проб используют батометры различных систем, наиболее простым из них является бутыль Майера. Она снабжена пробкой и грузом. На тросике бутыль Майера опускается на определенную глубину, извлекается пробка и, после наполнения бутыли водой, её быстро поднимают наверх.

Вместо бутыли используют также специальные пробоотборные устройства, основной частью которых является цилиндрический сосуд, открытый с обеих сторон и снабженный плотно прилегающими крышками, закрывающимися при помощи пружин, зафиксированных спусковыми устройствами. Сосуд с открытыми крышками погружают в воду до требуемой глубины, где при помощи спускового устройства крышки закрывают, и сосуд поднимают на поверхность. Пробу выливают в бутыль.

Для предохранения пробы от соприкосновения с атмосферным воздухом воду из пробоотборников переливают в сосуды для хранения и транспортировки через сифонные трубки. При взятий проб

воды из мелких водоемов используют горизонтальные пробостборники или различные комбинации сообщающихся сосудов, когда вода, постепенно заполняя следующий сосуд, несколько раз сменяется водном из них, не соприкасансь с воздухом [3].

Сосуды для хранения проб должны удовлетворять общим требованиям по прочности, герметичности и инертности материала. Золее всего этим требованиям ссответствует полиэтиленовая и фторопластовая посуда. Сейчас посуда из стекла полностью вытеснена полимерной тарой, недорогой, менее хрупкой и более долговечной [4, 7]. Наиболее часто для хранения проб воды используют посуду из полиэтилена высокого давления, менее пористого по сравнению с другими полимерными материалами, а значит и сокращающего потери за счет сорбции и мспарения.

При подготовке посуды для проб воды на анализ содержащихся в ней микроэлементов требуется особая тщательность. Избранный метод очистки посуды должен исключать дополнительное загрязнение образца и предотвращать адсорбщиенные потери определьемых элементов на стенках сосудов (общепринято, что адсорбщиенные потери уменьшаются при подкислении образца ~ 0.5% NNOs[8]).

Посуду из стенла очищают кинеральными кислотами, их смесями, ацетоном, спиртом, детергентами. Эти же реагенты могут быть использованы и для очистки посуды из пластмасс. Небольшие частиин ( < 0.5 мм), содержание микроэлементы тяжелых металлов и noпавшие при изготовлении пластмассовой посуды, удаляют продолжительной обработкой её горячими растворами хлористоводородной, азотной вислот или их смесью [16]. В монографии [7] имеется более конкретная реконендация по очистке посуды: а) посуда из тефлона в течение нескольких часов промывается смесью НСС и  $4100_3$  (3:1) при  $50^{\circ}$ С, для удаления органических загрязнения тедлоновая посуда вымачивается в 1% ЮмпОл, затем ополаскивается НСТ; б) очистка посуды из полиэтилена высокого давления производится вымачиванием в разбавленной (I:I) НМиз в течение 2-3 лией. В работе [8], посвященной выбору методов очистки полимерной посуды, предназначенной для хранения образцов воды, которых определяются микроэлементы тяжелых металлов, носле сравнения ряда методов сделан рациональный вывод о том, что 48-часовсе вымачивание в 10%  $\pm 10\%$  может быть рекомендовано как для подготовки новой полимерной посуды, так и для рутинной очистки

её геред отбором и хранением проб воды. Все методы очистки должны гилючать обильное ополаскивание посуды чистой водой; повышение температуры моющих средств, обработка посуды паром ускоряют её очистку.

Сосуд с пробой воды на анализ снабжают записью об отборе проб, в которой указывается вид и происхождение воды, точное место отбора, день и час отбора, номера бутылей с пробами. Запись может быть дополнена описанием способа отбора, способа консервации, метеорологических условий во время отбора (запись дублируется в рабочем журнале).

Многие свойства и компоненты воды из-за непостоянства её состава следует определять в свежеотобранной пробе. Для этих целей существуют "полевые" лаборатории с простым оборудованием и упроженными методами работы. Для выполнения более точных анализов приходится транспортировать пробы с соблюдением требований быстроты и осторожности (желательно доставлять пробу в лабораторие в день отбора). Бутили с водой, наполненные доверху (без пузырыков воздуха), тщательно закрытые пробками для предохранения эт соприкосновения с атмосферным воздухом, укрепленные и изолированные друг от друга в язиках прокладочным материалом, пересылают в лабораторию.

### 1.1.2. Консервация, хранение и транспортировка проб воды

С целью фиксации химического состава взятьх проб применяют консервацию проб на месте. Перед консервацией пробы желательно профильтровать на месте отбера через плотный бумажный фильтр или через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мк для устранения возможности растверения взвесей. Эта операция является существенной при анализе следов тажелых металлов в образце воды, т.к. уменьшает бактериальную активность и повышает чистоту образца [7]. В отдельных случаях исследуют нефильтрованный образец, что обязательно отмечается в методике анализа.

Поскольку не существует универсального способа консервации воды, пригодного для разных компонентов, используют разные способы консервации (табл. I).

Для консервирования примесей тлжелых металлов, в качестве консерванта используют главным образом вислоты. Нет общего мнения относительно природы используемой вислоты и её концентра-

# Способы консервации . роб воды для определения различных компонентов

Компонент	Способ консервирования Пробы собирают в чистые бутыли (полизтиленовые или стеклянные) и прибавляют 5 мл концентрированной НNO <sub>3</sub> на I л пробы. Возможна адсорбция кадмия стенками бутыли.		
Кадмий			
Медь	а) прибавляют 5 мл концентрированной НМС3 на I л пробы б) прибавляют 5-10 мл НШ (I:I) на I л пробы. Возможна адсорбция меди стенками сосуда.		
М <i>р</i> прак	Прибавляют 5 мл концентрированной НСС на I л пробы.  а) определение проводят не позже, чем через два часа после отбора проб.  б) биологические процессы прекращают прибавлением 2 мл СНСС3 на I л пробы.		
qonX	Прибавляют 5 мл концентрированной НМП <sub>з</sub> на I л пробы. Возможна адсорбция клора стенками сосуда.		
Тяжелые металлы [ö]	$5$ мл концентрированной $HNO_3$ на $I$ л профильтро ванной через плотный (лучше мембранный – диа-метр пор $0.4-0.5$ мк) фильтр.		
Фториды [5]	Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду, не консервируют.		

<sup>\*)</sup> В данной таблице приведены выборочные данные из первоисточника  $\begin{bmatrix} 3 \end{bmatrix}$  .

нии. Так, в монографии [7] ремоменловано при консервировании пробы воды с помощью высокочистой авотной кислоты довести рН пробы до I или ниже. Известно [3, 4, 10], что основные погрешнести при определении ртути в водах связаны с потерями этого элемента при подготовке проб воды к анализу и при хранении воды. Потери ртути объясняются высокой летучестью её соединений и склонностью и сорбщии на осадках и стенках сосудов. Для предотвращения потерь к свежеотобранным и отфильтрованным пробам воды добавляют сильные окислители — КМпО, % СглО, или ПЛО(С) . Амитриев и сотрудники [9], изучая потери ртути из водных растворов, хранившихся в герметично закрытых стеклянных и фторопластовых сосудах, показали, что введение в отобраные пробы 5% (по объему) концентрированной НМО, и 0.05% раствора Кабай, предотвращают потери ртути.

Отмечено однако [3], что применение консервирующих средств полностью не предохраняет определяемое вещество от изменений, и консервированные пробы следует анализировать на следующий день или не позднее чем на третий день после отбора пробы.Данные о консервировании проб также должны быть приведены при описании метода анализа.

После консервации воды пробки бутылок заливают сургучом или менделеевской замазкой, снабжают биркой и талоном с данными о пробе и транспортируют в аналитическую лабораторию. При транспортировке слецует предохранять пробы от замерзания, все меры должны быть направлены на сохранение отдельных компонентов в отобранной пробе без изменений до начала анализа. Доставленные в лабораторию пробы хранят в холодильнике, но к анализу приступают лишь после того, когда температура воды сравняется с комнатной температурой.

#### І.І.З. Методы концентрирования при анализе воды

В природных водах микроэлементы тежелых металлов (fb, ca, c

Для определения микроэлементов применяют высокочувствительные и селективные методы анализа, такие как атомно-абсорбимоннуш, атомно-флуоресцентную, атомно-эмиссионную, рентгеновскую спектроснопию и другие методы. Несмотря на то, что для большинства методов анализа абсолютный предел обнаружения многих элементов находится на нано-(10<sup>-9</sup>) или пико-(10<sup>-12</sup>) граммовом уровне, концентрации определяемых элементов бывают ниже относительного предела обнаружения метода. Поэтому возникает необходимость концентрирования микроэлементов перед их определением. Для концентрирования применяют различные методы, основанные на физических, физико-химических и химических процессах. Наиболее часто используемые методы концентрирования — экстракция и сорбщия — основаны на распределении элементов между двумя фазами с последующим разделением этих фаз [11-16].

При концентрировании и дальнейших аналитических операциях, как и ранее, следует предохранять пробу от загрязнения микроолементами из внешних источников. Поэтому особые требования предъявляются к чистоте помещения, посуды, реактивов, оборудования, а для получения правильных и воспроизводимых результатов необходим тимтельный контроль потерь микроэлементов и запрязнения проб.

Экстракционное концентрировапис заключается в извлечении металлов и их соединений из водных растворов в органические растворители, такие как диэтиловый эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод. Неотъемлемой частью экстакции является получение незаряженных форм соедине ний путем образования хелатов и ионных ассоциатов, переходящих при экстракции в органическую фазу. Органическими растворителями из водных растворов также экстрагируются ковалентные соединения, например, галогениды ртути (П), мышьяка (Ш), сурьмы (Ш) [П, 16].

При выборе растворителя для экстракционного концентрирования следует руководствоваться определенными требованиями:

1) растворитель должен эффективно извлекать образовавшиеся комплексы металлов; 2) растворитель должен обладать малой растворимостью в воде и наоборот; 3) растворитель не должен образовывать эмульсий.

При экстракции минроэлементов из природных вод наибольшее распространение получили хелаты, образуемые ионами металлов с

реагентами, содержащими атомы, способные ноординироваться металлом. Наиболее часто применяемыми реагентами, образующими хелаты с металлами, являются дитизон, дитиокарбаминаты, у-окси-хинолин, 8-меркаптохинолин, оксимы и другие соединения, содержащие атомы кислорода, серы, азота и некоторых других элементов.

Реагенты, выбираемые для экстракционного концентрирования , должны удовлетворять главному требованию — извлекать максимально возможное количество элементов в широком интервала  $f^{\#}$  раствора.

Экстранционное концентрирование элементов (  $\ell a$  ,  $\ell z$  ,  $\ell a$  ,  $\ell e$  , Hq , Mo , Fb , far , CC и др.) в виде хелатов с 8-оксихинолином, дитизоном, диэтиддитиокарбаминатом натрия при ступенчато изменяюшемся  $\rho H$  (3-5-7-9) с использованием хлороформа в начестве растворители было предложено ещё в 1953 г. [17]. В дальнейшей практике разработаны многочисленные методики экстракционного концентрирования многих элементов, основанные на использовании как указанных реагентов, так и их аналогов, производных и различных других органических соединений [7-19]. Например, 8-меркаптохинолин (тисоксин) и его некоторые производные находят широкое применение для концентрирования и определения тяжелых металлов [18]. Авторы данной работы отмечают, что недостатком тисоксина и многих других хелатов является малая растворимость их внутрикомплексных соединений в инертных органических растворителях, что затрудняет экстракцию элементов малым объемом органического растворителя. Введение  $S_-$  или  $C_-$ алкильной группы в молекулу тисоксина приводит к 100-1000-кратному увеличению растворимости внутрикомпленсных соединений в органических растворителях, а некоторые производные неограниченно смещиваются с инертными органическими растворителями (даже алифатическими углеводородами). Поэтому с помощью этих реагентов возможно как отделение очень больших, так и эффективное концентрирование ультрамалых количеств  $\mathcal{C}a$ ,  $\mathcal{H}q$ ,  $\mathcal{C}d$ , Pb,  $\mathcal{M}o$ ,  $\mathcal{S}b$ ,  $\mathcal{B}i$ ,  $\mathcal{C}o$  и др. элементов. Избирательность концентрирования можно изменять в широких пределах изменением pH водной фазы, природы органического растворителя, применением маскирующих веществ или реэкстракции (см. также [21]).

Среди большого числа б-содержащих органических реагентов

для концентрирования тажелых металлов представляют интерес циклические соединения, содержание атомы авота и серы. Так, производные висмутова (2-нафтильисмутов— 5 меркапто — 3(нафтил-2)-1, 3,4-тиадиазолтион—2) рексменцованы для использования при групповом концентрировании  $\mathcal{E}u$ ,  $\mathcal{P}b$ ,  $\mathcal{E}a$ ,  $\mathcal{A}d$  в интервале  $\mathcal{P}H$  3–9–5 [20].

Подбором определенных органических реагентов можно проводить селективное экстракционное концентрирование. Наибольший интерес представляют для подобной экстракции макроциклические полиэфиры или краун-эфиры, содержащие в молекуле от 6 до 60 гетероатомов при 3-20 атомах кислорода [22]. Соединения интересны тем, что, подбирая по размерам полость цикла и размер иона экстрагируемого элемента, можно селективно извлехать этот элемент из анализируемого объекта. Например, для селективного выделения ртути эффективными оказались дициклогексил—18-краун—6 и дициклогексил—24-краун—8 [23]. Исследования в данном направлении продолжаются.

Многообразие реагентов для экстракционного концентрирования представляет аналитику-практику возможность выбора, который од-чакс усложняется отсутствием публикаций с систематически: сравнением экстракционных характеристик реагентов. Ниже приведены (габл. 2) некоторые проверенные экстракционные системы, использованные при анализе вод.

По технике исполнения экстракция может быть пермодической и непрерывной.

Дри выполнении периодической экстракции ведный раствор пробыверганичестий растворитель тщательно перемещивают в делительвей воронке и после разделения фаз нижнюю фазу сливают через
гран. При малых объемах раствора пробы и органического растворители экстранцию выполняют в пробирках с пробками для центрифугитевания.

Чепрерывную экстракцию в экстракторах различного типа примежиет тогда, когда коэффициент распределения настолько мал, что нельзя использовать периодическую экстракцию. При непрерывной экстракции экстрагент непрерывно протекает через анализируемый раствор [14]. Вариантом непрерывной экстракции является экстракдиочнея хроматография, когда экстрагируемое соединение распредедиочене, жидкими фазами; одна из них закреплена на инертном

Экстракция хелатов металлов из проб воды

Реагент	Органический растворитель	Экстрагируемый микроэлемент	Метод определения
Дитизон	хлороформ, нитробензол	Cd , Co . Cd , Ni , Pt , In	AAC
Диэтилдитио- карбеминат натрия (ДДТК)	диизобутилкетон, хлороформ, аце- тон-хлороформ	. Са., 20., Си., Ау. Ма., Рв., Ба., Ай	AAC, HAA BOMX
Пирролидинди- тиокарбаминат аммония (ПДТКА)	метилизобутил- кетон, диизо- бутилкетон, четыреххлорис- тый углерод	Od , Co. Uc, Cu, Fp , NN, Mo. NI, Pb . V. M	_"_
ПДТКА+ДДТК диэтиламмония	I,1,2-трихлор- I,2,2-трифтор- этан	Od., Co. Ca.Fa. . io. Ni . F5.V. Art	_^^_ АЭС ИСП
Гексаметилен- дитискарбамат- гексаметилен аммония	диизопропил- кетон	Bi. Ca , Ca, Ca, Ni. P5, KA	AAC

Наиболее простой вариант экстракции- периодический, выполняемый в системе вода-растворитель.

Концентраты (экстракты) микроэлементов в органических растворителях без разрушения или иной обработки, а также водные резистракты микроэлементов, можно непосредственно анализировать спектрофотометрическими, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами.

Сорбщинные методы, основанные на поглощении растворенных в жидких средах веществ твердыми поглотителями, обладают широкими возможностями при анализе природных вод. Использование подобранных по назначению сорбентов может обеспечить не только эффективное групповое концентрирование, но и хорошую избирательность разделения элементов. Механизмы сорбщии могут быть различными, это адсорбщия — поверхностное поглощение веществ, аборбщия — поглощение во всем объеме, хемосорбщия — поглощение с образованием химических соедичений. На практике эти механизмы

сочетаются друг с другом. Сорбционное концентрирование не требует сложного приборного оборудования, процесс легко контролируется метод удобен для выполнения в полевых условиях.

Для концентрирования микроэлементов обычно используются доступные, имеющие хорошую поглощающух способность, химически и механически устойчивые и легко регенерируемые сорбенты. Напуммер, известно использование в качестве сорбентов при концентрировании микроэлементов из природных вод активного угля, иснообменных смол, хелатных синтетических смол, модифицированной целиклозы и других материалов.

Сороция на активных углях широко используется при концентрировании микроэлементов при анализе различных материалов и природных вод. Она определяется дисперсионными силами, действующими на малых расстояниях. Эффективность активных углей зависит от структуры микропор с радиусом менее I нм, амфотерный характер актипных углей обусловлен существованием на его поверхности разного типа оксидов, поэтому физическая адсороция может сопровождаться как катионо-, так и анионообменными процессами [24].

Эри анализе природних вод сорбционную способность активных углей повышают добавлением резгента, образующего внутрикомплексные соединения. Комплексобразующий агент вводят либо в анализируемый раствор, либо непосредственно на активный уголь [12]. Например [25], групповое концентрирование СС, СО, СС, Си, НД, МЛ, РБ, Микроэлементов из природных вод достигалось адсорбцией микроэлементов активным углем поэле перевода их в 8-оксихинолинаты при рН=8. Для определения элементов использовали спектрофотометрический, атомно-адсорбционный, рентгенофлуоресцентный, нейтроно-активационный и гамма-активационный методы.

В другой работе [26] использованы диалкилдитиофосфорные кислоты  $(\mathcal{D}_{\kappa}^{n} = \text{этил-}, \text{бутил-})$  для сорбционного концентрирования микроэлементов из морской воды на активном угле.

Сорбцию микроэлементов на активных углях проводят в статичессих условиях или фильтрованием через тонкий слой сорбента, нанесенного на фильтровальную бумагу. Летучие микроэлементы десорбируют нагреванием, нелетучие — авотной кислотой.

Сорбния синтетическими ионитами также широко применяется в аналитическом концентрировании микро-

элементов. Синтегические иониты - это нерастворимые синтетические полиморы, содержащие функциональные группы, способные ионизироваться. Основу синтетических ионитов составляют слитые сополи-Таблица 3<sup>\*</sup> [16]

Сорбция микроэлементов синтетическими ионитами при анализе вод

Изнит	Условия сорбции	Сорбируемые элементы	Матрица и реагенты	Реагенты для десорбции
Сорбент, содерживий НАН Си-фор-	A	Нq	Вода + <i>НNО±+</i> + <i>NH; SUN</i>	Восстановление 2М НПО <sub>З</sub>
-"÷	Б	Od, Ou, Mn. PE, <b>H</b> n	Вода+3-гидрокси- хинолинол-5- сульфокислота	4
%- форма	Б	Cd., Cu., P6	Вода+ //Fz ÷ аснорбиновая кислота	IM <i>HNO</i> 5
Сорбент, содержащий пинкон	a	Cu, Hg	Речная вода	0.IM CH_COOH- 0.005 Mabe ACI
Сорбент, содержащий дитночарба- ницатную группу	Б	HÇ .	Речноя и мор- ская вода	Горячая конц. $H/IO_S$

 $^{*)}$  Таблица из первоисточника приведена не полностью, см. [12,16]

А - сорбщия в статических условиях

меры стирола и дивинилбензола. Проницаемость по отношению к нолекуле зависит от степени сшивания. С увеличением стопени сшивания набухание, усадка, скорость установления равновесия и поонинаемость по отношению к большим молекулам уменьшается [16,27].

Монсобменные смоли сорбируют элементы в том случае, если пооледние находятся в растворах в исином состоянии. Молекулярные формы могут быть переведены в ионное состояние в результате образования комплексных ионов в растворе при введении подходящих реалентов. Этим же приемсы повышается избирательность концентрировении. Сорбиры микроэлементов на ионитах осуществляют в статителисы, по чаше в динамическом хроматографическом вчементах (см.

и семяки оттуда.

В - ислонечная хроматография.

табл. 3). Сорбщиеные микроэлементы затем вымывают из коленка (динамический вариант) небольшим количеством подходящего элем. 
та, и фракцие, в которой сконцентрированы микроэлементы, используют для анализа. В статических условиях сербцию на конитах пра водят фильтреванием раствора через ионообменную бумагу или мембранный фильтр. Например, в работе [28] используют конообменные емолы для концентрирования микроэлементов в статических условиях для определения  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{C}\sigma$ ,  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{P}b$ ,  $\mathcal{N}l$ ,  $\mathcal{S}\mathcal{T}$  в природных водах. Катионит (2 мг) Дауэкс А-I добавляли к пребе воды  $(0.6-1 \text{ мл}, \text{ рН} = 7\pm 1)$ , раствор перемешивали, затем декантировали, примеси удаляли из смолы  $2M + \mathcal{C}\mathcal{C}\mathcal{S}$  и анализировали полученный раствор атомно-збоорбционным методом. Предел обнаружения составил  $10^{-2} - 10^{-3}$  мг/л.

Аналогично изучены сорбционные свойства ионообменной мокропористой смелы типа ХАД [29] для концентрирования следових количеств  $\mathcal{LL}$ ,  $\mathcal{L}\sigma$ ,  $\mathcal{LL}$ ,  $\mathcal{LL}$ ,  $\mathcal{LL}$ ,  $\mathcal{LL}$ ,  $\mathcal{LL}$ , из пригродных вед.

Мицунке [16] отмечает, что селективная сорбция различных нонов металлов сильноосновными аниснитами из растворов, содерживых комплексообразующие реагенты, например, 8-гидроксихинолин-5сульфокислоту, или анионитеми, обработанными комплексообразующими реагентами, оказывается более простым приемом, чем получение смоя с привитыми хелатными группами.

Сорбиия хелатными смолами находит, однако, все большее применение в практике аналитической химии при исследовании природных объектов, т.к. обеспечивает возможность быстрого и эффективного извлечения микроэлементов из больших объемов растворов за счет того, что содержащиеся в них активные группы обладают избирательной способностью и комплексообразованию с определенными ионами металлов. Селективность хелатообразующих сорбентов определяется природой функциональных комплексообразующих групп, закрепленных на полимерной матрице, и условиями сорбции.

Ссисыными физико-химическими свойствами холатообразующих сорбентов являются сорбцисиная ёмкость, селективность, кислотисосисыные и кинетические свойства. Существенное значение имеет также набухаемость, механическая и химическая устойчивость, возможность их регенерации и т.п. Нередко на практике сорбщионная ёмкость реализуется только частично, но для сорбционного концентрирования могут быть успешно использованы сорбенты не только с высокой, но и с малой ёмкостью, при этом имеют больщое значение кинетические свойства сорбентов. Как правило, селективность сорбции уменьивается с повышением  $p_i^{\mu}$  исследуемого раствора. Оптимальные условия сорошии данного элемента или группы элементов ныбирают с учетом аналогии во взаимодействии элементов с низкомолекулярными реагентами и полимерами, содержащими одинаковые функциональные группы [12, 13]. В настоящее время ассортимент хелагообразующих сорбентов велик. Они синтезированы на разных матрицах в виде порошков, гранул, волокон, фильтров и т.п.В зависимости от конкретной задачи могут быть выбраны сорбенты, наиболев удовлетворяющие необходимым требованиям. Так, для определения тяжелых металлов в природных водах был предложен хелатообразующий сорбент - сфероноксин [30]. Сфероноксин - это сорбент, содержащий 8-оксихинолиновые группы, присоединенные через авогруппу к боковой цени модифицированного гликольметакрилативго геля. Структура матрицы сфероновсина такова, что функциональные группы сорбента доступны, т.к. находятся на поверхности макропор. Это обеспечивает его хорошие кинетическые свойства. В оптимальных условиях при отношении массы сорбента (л., г.) и объему анализируемого раствора (V, мл.) равном  $I \cdot 10^{-2}$  г/мл. равновесив устанавливается за 10 мин., при отношении  $m/V=5\cdot 10^{-4}$ г/мл - за два часа. Это позволяет на практике проводить групповое концентрирование в статических условиях как при внесении навески сорбента массой I г в I л анализируемой пробы, так и последовательной обработкой одной и той же навески сорбента массой I г все новыми порциями анализируемой воды по 100-200 мл. тем более что сфероноксин легко отделяется от раствора декантацией и может быть сразу принеден в контакт с новой порцией анализируемой воды. В последнем случае при прямом рентгенофлуоресцентном определении металлов в концентрате возможно вначительное повышение коэффициента концентрирования ( > 10<sup>3</sup>). Эффективным является концентрирование сурьмы и мышьяка из природных вод на сорбенте ПОЛИОРГС IX, содержащем в функциональных группах. атомы адота и серы [31], а также кадмия - на сорбенте ПОЛМОРГС

 $X\Pi$ , содержащем амидоксимные группы; последний сорбент может извлекать многие тяжелые металлы [32] .

Заслуживают внимания примеры использования хелатообразующих сорбентов для селективного концентрирования ртути из воды, таких как силикателя, модифицированного 2,3-димеркапто-1,3,4-тиадиаволем [33] и полимерного тиоэфира [34].

Возможность эффективного концентрирования различных форм ртути показана в работе [10] при использовании в качестве сорбента полимерного тиоэфира. Максимальная сорбция ртути наблюдается при встряхивании полимерного тиоэфира 0.1 г с раствором 100 мл при комнатной температуре в течение 30 мин. При увеличении объема раствора (до 500 мл) сорбция несколько снижается: из 100 мл сорбируется до 95%, из 200 – 85%, из 500 мл – 75% ртути. Сорбируется нак ионная двухвалентная ртуть, так и её органические соединения — фульватные комплексы и алкилмеркураты, поэтому можно выделять ртуть из свежеотобранных образцов воды без предварительного разрушения органических комплексов и перевода всех форготути в единую форму  $\mathcal{H}_{\mathcal{G}}$  (П).

Применение тиоэфира для концентрирования ртути позволяет спрецелять её в всдах, начиная от фоновых содержаний (0.1-0.02 миг/л) до 1-5 миг/л. Практически подбирают такой объем пробы воды, чтобы содержание в ней ртути укладывалось в наиболее удобний для атомно-абсорбционного определения интервал (0.05-0.50 миг). При работе с большими объемами воды (500-1000 мл) вносят поправку на неполную сорбцию ртути.

Авторы отмечают, что предлагаемый метод концентрирования ртути прост и избирателен. Концентраты у тойчивы во времени, а анализ легко выполняется в полевых и экспедиционных условиях при обследовании различных природных водоемов на содержание в них ртути.

При концентрировании микроэлементов получили также распроотранение с о р б е н т м , приготовленные и а о с н о в е и е л л ю л о з м . Разработаны два метода концентрирования микроэлементов при анализе природных вод с использованием модифицированной целлюлозы- колоночный и фильтрационный [12]. В коленочном варианте 1-5 л воды пропускают через слой сорбента, после чего элюируют микроэлементы последовательно 50 мл Ім растнора 400 мл бидистиялата. Затем нейтрализуют элюат раствором едиого натра до  $\rho\#$  6-7 и перемешивают с небольшой порцией модифицированной целлюловы. Сорбенты после сущии анализируют рентгенофлуоресцентным методом.

Фильтрационный вариант, несмотря на худжие метрологические параметры, привлекает своей простотой. В этом случае I-5 л природных вод пропускают через фильтр, изготовленный из модифицированной целяюлозы. В зависимости от объема анализируемой воды достигались коэффициенты концентрирования от 200 до 100.

Авторы работы [35] концентрировали следовые количества  $\ell a$ ,  $\mathcal{A}$  Fe .  $\mathcal{H}g$ ,  $\mathcal{J}z$  с помощью целлюлозных обменных фильтров. За 10 мин на фильтре толщиной 0.5 мм сорбируется примерно 90% содержащихся в растворе ионов. Разработанный метод отличается простотой, т.к. целлюлозные фильтры без дополнительной обработки анализируют рентгенофлуоресцентным методом.

Те же авторы концентрировали CC, Cd, Ct, Fe, Hg, Nn, Mo, U, Ni, Pb,  $\delta n$ , используя целлюлову, модифицированную производными нафтола и резорцина [36].

Японские исследователи использовали для извлечения из природных вод Hg, Hs, Ud, Uo, Uo, Ee, Hg, Mg, FE, Se, Fe, Zn, синтези рованные ими дитиокарбаминатные производные целлюлозы путем обработки её  $\pi$ -толуолсульфохлоридом в среде пиридина, последующим взаимодействием толилцеллюлозы с аминами в среде диметилфор мамида и обработкой полученной целлюлозы сероуглеродом в среде NH4OH-CHAOH [37].

Сорбционные методы концентрирования просты по выполнению, могут сочетаться с разными методами последующего определения.

Определение элементов в концентратах проводят после десорбции элементов соответствующими растворами или после озоления сорбентов сухим или кислотным методом.

. Осаж дение является одним из старейших методов концентрирования и основано на различной растворимости компонентов в раствора. При осаждении следы элементов можно количественно отделять использованием подходящих коллекторов (носителей).

Соосяждение для концентрировачия микроэлементов применлется чаще, чем осаждение. Соосаждение – это переход вещества в осадок какого-либо соединения, если вещество не ображует в данных условиях собственной тверцой фазы. В зависимости от физико-химических овойств компонентов и условий эксперимента

соосаждение происходит за счет адсорбции микрокомпонента на поверхности коллектора, образования изоморфных смещанных кристаллов, смещанных химических соединений, окклюзии (включения посторонних веществ на молекулярном уровне), механического захвата, причем все эти факторы в той или иной мере действуют одновременно [12]. На практике используют неорганические и органические соосадители.

Неорганические коллекторы — это чаще всего аморфные осадки с большой активной поверхностью — гидроксины, сульфиды, фосфаты и др. При выборе коллектора учитываются требования последующего метода определения, например, при эмиссионном спектральном анализе требуется коллектор с простым спектром. Лебединская и Чуйно  $\{38\}$  изучали возможность группового концентрирования микроколичеств 6%, Cd, Co, Cd, Nt, Pb,  $\delta n$  из природных вод с помощью смещанного коллектора — гидроксидов магния и железа, содержащихся в анализируемом объекте. При этом указанные микроэлементы, образующие малорастворимые гидроксиды, количественно всиветываются коллоидным осадком коллектора. Осадок центрифугировали, эмсушивали, растирали, смещивали с графитовым порошком и анализировали эмиссионным слектральным методом. Коэффициент концентрирования составил около  $10^4$ , а пределы обнаружения  $10^{-7}$ - $10^{-6}\%$ .

Органические соосадителями. Из полученного концентрата их местио удалить простым сожжением, они объедают лучшей избирательностью. Васлуживают внимания методы концентрирования с использованием соосаждения с хелатными соединениями. Если хелаты нерастворимы в воде (дитиокарбаминаты, дитизонаты, редикетонаты и др.), их соосаждают путем введения индифрерентного органического соосадителя. Если хелаты растворимы, можно вводить соли тяженые органических катионог, после чего хелаты соосаждаются с осад кама сбразующихся солей.

Пирролидинантионарбаминат нобальта (Ш) служил коллектором при конпентрировании тяжелых металлов из питьевый вод [39]. Иногда применяют сметенные коллекторы активного угля или графитового персека, дитионербамината и пульфида металла. Определение после конпентрирования проводили эмиссионным, рентгено-флуоресцентным или этомно-положенным методом.

Для использования наиболее высокочувствительного нейтронноактивационного метода анализа природных вод авторы работы [40] предложили гексаметилендитиокарбаминат свинца в жачестве хелатной матрицы для концентрирования микроэлементов. Выполненные исследования по разработанной в этой работе методике показали, что достигается высокая степень концентрирования микроэлементов из морской воды; твердые концентраты номпактны, выдерживают длительное хранение без изменения агрегатного состояния и химическо го состава, что очень важно в полевых и судовых экспедиционных условиях. Погрешность определения микроэлементов в морской воде обусловлена главным образом статистической погрешностью регистрации У-излучения и не превышает 10-15%. Интересен пример концентрирования микроэлементов из морской воды электроосвяденным гидроксидом магния igl[41igr] . Полученный при электролизе морской воды осадок гидроксида магния захватыван достаточно большой набер микроэлементов, и степень их концентрирования достигает  $10^2 - 10^3$ .

В работе [42] показана возможность сочетания соосаждения и флотации. Авторы отмечают, что соосаждение, будучи несложным методом концентрирования микроэлементов, требует небольшого расхода реактивов и позволяет проводить как индивидуальное, так и групповое выделение определяемых микроэлементов. Однако, в процессе соосаждения может образоваться гель, поэтому ссадок сильно увеличивается в объеме, что затрудняет фильтрацию. Кроме того,соосаждение не позволяет экспрессно обработать большое количество раствора; быстрое разделение невозможно и в случае соосаждения органическими реагентами с малой плотностью. Сочетание соосаждения с флотацией, как показано в работе [42], устраняет эти недостатки. Для флотационного извлечения свинца и кадмия из проб атмосферных осадков после соосаждения их на коллекторах - гидроксидах железа и алюминия - использованы натриевые соли жирных кислот фракции  $c_{12}$ - $c_{20}$ . Предел обнаружения при флотационно-адсорбционном определении свинца и кадмия составил 10 мкг/л 1.5 мкг/я соответственно.

Электрохимических процессов, не требует большого расхода хи-

мических реактивов и доступно практически любой лабсратории.

Эдектрохимическое концентрирование комбинируют с различными методами определения - фотометрическим, рентгенофлуоресцентны;, нейтронно-активационным, но наиболее распространенными после инверсионной вольтамперометрии и др. методов является сочетание эмиссионной и атомно-ассорбционной спектрометрией. Такое сочетание позволяет использовать твердые электроды с выделенными на них микроэлементами непосредственно на стадии определения без каких-либо дополнительных операций [12].

Концентрирование выпариванием самый простой и доступный метод, не требующий дополнительных реактивов. Этот метод применяют для удаления воды, органических растворителей из водных и неводных растворов. Испарение матрицы - вироко используют при епределении микроэлементов в воде, а также немосоном кинекедто им экосо вотнеменсеодим кинекеодистиенных кад ной хроматографией, экстракцией и другими методами. Растворитель или матричные элементы испаряют обычным нагреванием проб в чашке, стакане или тигле, микровлементы при этом остаются в остатке. Выпариванием можно легко увеличить концентрацию растворенных веществ в 10-1000 раз. Примеры использования этого метода концентрирова-[II, İ2].В другой ния можно найти в работе Золотова и Кузъмина работе [43] интересна методика определения микроэлементов пр. Си. Мо. N. . ?b в питьевой и речной воде. Методика рекомендует медленное выпаривание пробы (І л в течение нескольких суток), а при определении  $\mathcal{L}d$  ,  $\mathcal{L}u$  ,  $\mathcal{P}b$  в различных водах пробы анамизируемой воды выпаривали непосредственно в графитовом чашечном атомизаторе, позволяющем оперировать с объемом проб до 30 мл [44].

Метод выпаривания имеет существенные недостатки, такие, как потеря летучих элементов, загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из стекла при кипячении её и др. Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие их летучести, сорбции стенками посуды, а также облегчения последующего растворения или сбора остатка перед концентрированием к раствору пробы добавляют небольшие комичества некоторых реагентов, например, серную кислоту, соли металлов или угольный поровок спектральной чистоты (определение ртути в природных водах — добавление восстановителя \$л.С., № 8%, при определении \$3,56 — НСІ и \$0 или кислотного раствора и № 8%44) [16].

Отгонку матрицы (выпаривание) для концентрирования микроэлементов можно использовать, если последние достаточно устойчивы при длительном кипячении пробы. При низкой термической устойчивости возможна отгонка матрицы при пониженном давлении. Так, для снижения потерь легколетучих микроэлементов при анализе вод в качестве метода концентрирования использована дистилляция-сушка под вакуумом в замороженном состоянии. Такое концентрирозание и использование метода радиоактивных индикаторов позволило исследовать поведение 21 элемента, содержащегося в природных водах [45].

Следует отметить, что эффективнее проводить выпаривание после экстракции, т.е. выпаривать экстрагент, что широко распространено на практике. Увеличение концентрации определяемого вещества будет в таком случае равно произведению результатов обоих процессов — экстракции и выпаривания.

Отгонка летучих соединений при определении различных химических форм мышьяка, олова, сурьмы, селена, ртути, содержащихся в природных водах на уровне  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  г/л, также является методом концентрирования.

Рассмотрим данные, приведенные в монографии Мицуике [16], ка-

сахщиеся вышеупомянутых элементов.

Мышьяки отделяют от летучих барботированием инертного газа через пробу воды. Нелетучие неорганические соединения мышьяка также переводят в летучие соединения восстановлением тетраборатом натрия при определенных значениях рН раствора, выделяя их после отгонки газом в охлаждаемые жидким азотом ловушки, а затем после разделения фракционным испарением определяют их атомно-адсороционным или атомно-эмиссионным методом [46-48].

О л о в с. Неорганические соединения олова (IУ), а также алкил( $C_1$ - $C_4$ )- и фенилолова выделяют из проб природных вод в виде летучих гидрилов олова, образующихся при действии тетрагидроборате натрия. После разделения фракционным испарением определяют гидриды олова методом AAC [49].

С у р ь м а. Неорганические соединения сурьмы (III) и производные метил- и диметилсурьмы также после восстановления их тетрагидроборатом натрия соответственно до стибина, метил- и диметилстибина и отгонки в охлаждаемые ловушки разделяют хроматографически и определяют АА-методом [50].

Ртуть. Неорганические соединения ртути можно селективно восстановить до металла раствором олова [51-53] или тетрагидроборатом натрия [54]. После восстановления ртуть испаряют и спределяют АА-методом в халодных парах. Общее содержание ртути определяют после восстановления всех её соединений до металла. Применение различных восстановителей позволяет дыфреренцированно
определять неорганические соединения ртути. Так, в щелочном растворе ЭДТА и гидроксиламина восстанавливают до металла только неорганические соединения ртути; смесь хлорида олова (П) и ЭДТА
восстанавливает неорганические соединения ртути и её арил-производные; смесью хлоридов калия и олова (П) восстанавливаются все
формы ртути. После отгонки ртуть определяют методом атомно-абсорбционного детектирования в её холодных парах.

Другие методы отделения и концентрирования ртути подробно рассмотрены в монографии [55] (см. гл. 2 и 3).

# 1.2. Почвы. Подготовка проб к анализу

Микроэлементы в почвах, в количествах, необходимых для биохимических процессов микроорганизмов и растений, играют положительную роль. Однако, избыток их, дельнейшая миграция и накопление по цепочке растение-животное-человек с отрицательными последствиями для человека свидетельствует о загрязнении почв микроэлементами и вызывает необходимость контроля их содержания в почвах.

При изучении микроэлементов в почве определяют их общее или валовое содержание и содержание доступных для питания растений подвижных форм микроэлементов, причем малые количества веществ определяют, используя высокочувствительные методы [56]. Выбор метода определяется целями исследования, а также оснащенностью исследовательской лаборатории. Но в любом случае использование высокочувствительных методов предъявляет особые требования к полнотовке проб к анализу, чистоте помещения, посуды и реактивов.

Подготовка почвенных проб к анализу включает: отбор проб, упаковку, усреднение образца пробы перед дальнейшей обработкой её разложением (сплавление или озоление) и извлечение металлов подходящим экстрагентом.

#### I.2.I. Отбор проб лочвы

При контроле загрязнений почв тяжелыми металлами, имеющими как естественное, так и техногенное происхождение, отбор представительного образца проб для анализа имеет важное значение.

Почвы, как и другие объекты окружающей среды (вода, воздух), имеют сложный состав, кроме того и распределение элементов в этих объектах — многоф кторное явление, подчиняющееся статистическим закономерностям. Однако, с учетом всех этих факторов, в том числе и естественной вариабельности содержания элементов, можно отобрать представительный образец с достаточной и контролируемой достоверностью.

Методики отбора проб почв при контроле загрязнения окружающей среды достаточно полно представлены в работах [56-59]. Ошибки в технике отбора, недостаточно полный учет естественной вариабельности содержания анализируемых элементов в объекте приводят к просчетам при получении результатов.

угаковка образцов. Для обеспечения воспроизводимости и правильности аналитических результатов большое внимание следует уделить уменешению загрязнения проб микроэлементами из внешних источников, а также исключению потерь определяемых элементов на всех этапах работы с образцами.

Пробу почвы весом 600-750 г, отобранную пластмассовым инструментом (при анализе тяжелых металлов), размещают на листе чистой оберточной, пергаментной бумаги или полизтиленовой пленки и удаляют из неё корни, включения (галька, угли, кости животных). Образец почвы доводят до воздушно-сухого состояния, просеивают через волосяное или капроновое сито с отверстиями 0,25 мм и упаковывают. Подсушивание образца необходимо для прекращения в нём микробиологических процессов и связанных с ними биохимических изменений образца. Лаборатории обычно принимают образцы почв для анализа в воздушно-сухом состоянии. Лишь в исключительных случаях (анализ на ртуть и её соединения) образец почвы сразу же после отбора подлежит упаковке. В лабораторию такие влажные или сырые образцы почв доставляют замороженными или охлажденными.

Упаковывают образцы почв в полиетиленовые или стеклянные банки с притертыми пробчами, заполняя их полностью до пробки. В качестве тары можно использовать также тройные полиетиленовые пакеты, которые после наполнения запанвают, вощеную, пергаментную бумагу или чистые клопчатобумажные мешочки [60].

Каждый образец почвы снабжается паспортом с общей карактеристикой: географический пункт отбора, дата, номер разреза,индекс горизонта, глубина от поверхности и др. даниме.

Усреднения емиссивещества, требуемые для современных методов определения (эмиссионный, атомно-адсорбционный спентральный анализ) обусловливает повывенные требования к усреднению образца. Средняя лабораторная проба должна характеризовать все свойства исследуемой почвы и отбирают её обычно квартованием. Для этого измельченный дроблением образец после переменивания располагают на бумаге в виде квадрата или прямоугольника, делят шпателем на четыре равные части и из каждого квадрата берут шпателем небольшое количество почвы, захватывая её на всю глубину. Вэлтую пробу измельчают. Для ручного измельчения используют фарфоровые, агатовые ступки. Более производительными являются механические мельницы. После измельчения образцы почв просеивают через почвенное сито с диаметром отверстий I мм. Таким образом получают вналитические пробы.

Просеянные образцы хранят в банках с притертой пробкой, в нартонной коробке или бумажном (калька, пергамент) пакете, яспользуют также полиэтиленовые изделия для хранения проб [57, 59, 61].

# 1.2.2. Метолы разложения проб

Для исчерпывающей характеристики почв необходимо определять в них около 40 макро— и микроэлементов, в том числе токсичных микроэлементов [II]. Микроэлементы в почво почво образующих породах находятся в виде окислов, гидратов, силикатов, простых солей и прочных соединений с гумусовыми веществами.

Поведение тяжелых металлов в почвах, их взаимодействие с почвенными компонентами во многом зависит от химического состава и форм соединений металлов, поступающих в почву при её загрязнении; В почвах также происходит превращение образующихся форм соединений элементов, так называемый процесс трансформации, который в работе [65] представлен следующей схемой (на основании результатов экспериментов для цинка и кадмия); Водорастворимые формы соединений формы соединений формы соединений формы соединений формы соединений формы соединений

Метод извлечения металлов из почвы зависит от того, какую по подвижности, а,следовательно, доступности растениям форму металлов предстоит определять: валовое (общее содержание), кислоторастворимую, обменную, органоминеральную или растворимую в воде, т.е. дальнейшая подготовка образцов почв к анализу зависит от поставленной задачи.

Содержание экстрагируемых форм является показателем, характеризующим относительное количество миграционноспособных соединений элементов в почве.

Кислоторастворимые формы металлов определяют, обрабатывая образцы почв растворами соляной или авотной кислоты. Кислотные вытяжки после выпаривания, фильтрации анализируют.

"Обменные формы металлов извлекают из почвы ацетатно-буферными растворами с разным значением рН. Металлы, находящиеся в почвеннем растворе в динамическом равновесии с легкообменными формами металлов, извлекают дистиллированной водой. Их содержание очень мало и без предварительного концентрирования не может быть определено даже методом атомной абсорбции [73].

При определении валового (общего) содержания микроэлементов все соединения переводят в раствор, используя различные методы разложения: сухое, мокрое озоление (минерализация) и сплавление почв. Процесс разложения проб любым из указанных методов, конечно, следует проводить без потерь, либо нужно уметь контролировать эти потери. Для уменьшения потерь разложение проб выгоднее проводить в замкнутом объеме. В таком случае материал сосуда, используемого для разложения, должен быть инертным по отношению к агрессивным нагретым средам. Более всего этим требованиям удовлетворяют кварц, фторопласт, стеклоуглерод и благородные металлы; выбор сосудов из этих материалов определяется конкретными условиями разложения [62].

Разложение проб сплавлением с карбонатами, гидроксидами щелочных металлов, пероксидом натрия, гидросульфатами и пиросульфатами щелочных металлов известно давно.

Техника сплавления заключается в следующем: измельченную до пудры пробу осторожно нагревают в тигле с избытком выбранного щелочного реагента до 500°С. По окончании плавления охлажденный плав рествориют в воде или разбавленных кислотах и далее работают с раствором [56, 62]. Отмечено [62], что вероятность потеры летучих соединений значительно возрастает при разложении пробы сплавлением вследствие высокой температуры процесса. Так, при сплавлении с пероксидами щелочных металлов мыльяк сохраняется, но ртуть теряется; при сплавлении с пиросульфатами ртуть, сульфиды, селениты, галогениды полностью или в значительной степени теряются. Процесс можно проводить в закрытом тигле, более надежно помещать тигель в стальной баллон с охлаждением. Но следует отметить, что метод разложения сплавлением чаще используется в неорганическом анализе рудных пород.

Разложение почв сплавлением при определении кремния, марганца, бора описано в руководстве [56].

Метод сухого озоления проствисполнении и находит достаточно широкое применение при разложении (окислении) органической части почвенных образцов, а чаще при исследовании биологических и пищевых проб [62]. Для озоления пробу нагревают в открытой чашке или тигле при температуре 450-550°C. Обычно рабочую температуру подбирают экспериментально с учетом того, что ниже 450°C многие вещества сгорают не полностью, а выще 550°C многие соединения улетучиваются. Продолжительность озоления зависит от температуры, природы образца, размера частиц пробы, величины её.

Один из главных недостатков сухого озоления — потери легколетучих элементов — Se, Hg, As, Sb, Ed и др.  $\{II\}$ . Эффективность сухого озоления, однако, может быть повышена введением в
пробу веществ, которые ускоряют окисление, предотвращают улетучивание некоторых компонентов и препятствуют взаимодействию компонентов золы с материалом тигля. Так, потери летучих соединений =  $PbUl_2$ ,  $Vall_2$  могут быть уменьшены при добавлении серной
кислоты и образования малолетучих сульфатов. Потери хлоридов  $H_S$  предотвращают добавлением веществ основного характера —
оксидов или гидроксилов щелочноземельных металлов, карбонатов

велочных металлов [62]; а при озолении органических веществ и определении  $\delta l$  добавляют авотнув кислету [63],  $\ell u$ -оксид, карбоват или интрет магния [64],  $\ell d$  - серкую кислоту, интрат магния [65]. Другим способом предотвращения потерь микроэлементов является сожмение проб в кислородной бомбе, кислородной колбе, ниакетемпературное озоление в высокочастотной кислородной плазмев [66]. Зырин и Обухов [60] считают, что потери легколетучих элементов при прокаливании почв и других объектов биосферы чаще связаны не только с высокой температурой прокаливания, но и с неудачно подобранным режимом (кинетикой) прокаливания.

В монографии [16] приведена следуввая стандартная методика сухого оволения: пробу массой 5-10 г. тонким слоем помещают чашку из плавленного диоксида кремния или платины; если необходело, то для облегчения разложения и(или) улучжения: извлечения микровлементов вводят добавки веществ, например, 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты или 76-ного раствора нитрата магния.Пробу высущивают, обугливают в выпарной камере и затем нагревают в печи при 450°C (иногда, если используют добавку нитрата магния, при 500°C) в течение ночи. Следует избегать воспламенения пребы. Если осталось неокисленное органическое вещество, то остатек смацивают водой или авотной кислотой, разбавленной (1:2), высушивают досуха и вновь нагревают в печи. Образованиумся волу смачивают небольшим количеством воды, затем добавляют 10 мл хдороводородной кислоты, разбавленной (I:I) и выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в хлороводородной кислоте, разбавленной (1:9) или в другом растворителе (см. также [67, 68]). Таким образом, после сухой минерализации органической части почвеннего образца следует разложение остатка с помощью минеральных кислот или мокрое озоление пробы.

Сочетание сухого и мокрого озоления при внализе почв не явилется обявательным. Полное разложение образца (органической и неорганической частей) может быть выполнено с помощью мокрого озоления.

Джя мокрого оволения собращов почв концентрированные минеральные кислоты (HRL,  $HRR_3$ ,  $H_2SR_4$ ,  $HRR_4$ ), как правило, применяют в различном сочетании, что зависит от пробы и требуемой полноты её разложения. Богатый практический опыт по использованию минеральных кислот для растворения руд.

металлов, сплавов различного состава позволяет подбирать состав смеси кислот для мокрого озоления почвенных образцов.

Например, фторист водородная кислота – хороший растворитель для силикатов, однако, фториды некоторых элементов (As, Se, Se) летучи и при выпаривании водных растворов они частично или полностью теряются. Предложены и другие смеси для разложения с. ликатов:  $He^{\frac{1}{2}} + HNO3$ ;  $He^{\frac{1}{2}} + HNO3 + HCO4$  [62, 70]. Серная кислота широко используется для перевода в растворимое состояние. сурьмы, сплавов мышьяка, свинца [62, 69]. Горячая концентрированная хлорная кислота растворяет почти все металлы (кроме золота и некоторых платиновых металлов). В монографии Бока [62] можно найти аналогичные данные и для других кислот, при этом следу, г отметить, что практически все рассмотренные в монографии кислоты могут быть использованы для разложения и органических веществ.

В смесях с кислотами используются также перманганат калия, хромовая кислота и соединения хрома, перекись водорода. Из них наиболее важным представляется применение перманганата калия при определении ртути.

Примеры использования метода мокрого озоления почв при определении микроэлементов можно найти в практических руководствах [7, 56, 59 и др.]. Так, например, разложение почвы кислотами по Ринькису [71] заключается в нагревании растертой до пудры почвы в термостойкой стеклянной посуде с небольшими количествами  $HQ\xi$ ,  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Избыток кислот выпаривается досуха, причем наиболее полному разложению почва подвергается в конце выпаривания, когда температура превышает  $336^\circ$  (температура кипения  $H_2SO_4$ ) и пары  $SO_3$  обмывают стенки колбы.

После выпаривания образовавшиеся соли растворают и раствор используют для определения микроэлементов (напр., Mn, Eu, 5m,  $\ell v$ , Mo). Метод доступен, требует мало времени и реактивов: на I г почвы требуется I,2 мл  $H_2SO_4$ , 2 мл  $HNO_3$ , 2 мл  $HS\ell$  и I,5мл  $H_2O_2$ .

Для предотвращения потерь летучих микроэлементов мокрое озоление предпочтительнее проводить в колбах с обратным холодильником или закрытых автоклавах (бомбах). Использование автоклавного способа разложения позволяет значительно сократить время высокотемпературной обработки.

После того как образец растворен, концентрирование микроэле-

ментов может быть выполнено экстракцией, сорбцией, реже с помощью электрохимических методов и осаждения [II, 72].

Подвижные формы микроэлементами. Подвижных форм микроэлементов в почвах определяют теми же аналитическими методами, но в этом случае перед определением образец почвы не разлагают, а определеные соединения извлекают с поверхности частиц почвы с помощью кислот и буферных растворов с различными значениями рН [56, 7, 73, 74]. Отмечают [74], что более кислый буферный раствор извлекает больше обменных форм металлов из почв. Все вытяжни являются групповыми, что позволяет получать более полное представление о содержании элементов в почве и состношении их между собой, ибо на практике определение подвижных форм микроэлементов в почвах имеет целью выявить степень обеспеченности почв доступными для питания растений микроэлементами.

В качестве аналитически пригодных групповых растворителей используют кислотные вытяжки — растворы  $HN\delta_3$  и  $H2\,504$  концентраци не выше 0.5 н; ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.8 для кислых почв и ацетатно-натриевые смеси с pH 4.7 и pH 3.6 для почв Средней Азии [56] . Зырин и сотрудники [75] показали, что I н  $HN\delta_3$  извлекает из образцов загрязненных почв 70-90% валового содержания тяжелых металлов.

Перед дальнейшим анализом при необходимости проводят концентрирование экстракцией или освящением. В качестве экстрагентов используют тетраметилендитискарбамат аммония ( $\mathcal{E}b$ ,  $\mathcal{N}c$ ,  $\mathcal{E}c$ ) или гексаметиленаммоний ( $\mathcal{E}u$ ,  $\mathcal{N}c$ ,  $\mathcal{E}o$ ). Для освящения рекомендуют 8-оксихинолия, который позволяет извлекать из ацетатнобуферного раствора  $\mathcal{E}d$ ,  $\mathcal{E}o$ ,  $\mathcal{E}u$ ,  $\mathcal{E}e$ ,  $\mathcal{M}n$ ,  $\mathcal{M}g$ ,  $\mathcal{N}c$ ,  $\mathcal{E}g$  и др. элементы [73].

Для концентрирования микроколичеств Са, Зю, Зп, Са, Со, Дв из вытяжек различных загрязненных почв используют также тио-оксин (8-меркаптохинолин). Установлено [76], что из почвенных вытяжек, приготовленных на I м растворе ацетата аммония (рН 6.8), перечисленные выше элементы осаждаются тиооксином практически количественно (степень осаждения 95-98%). Концентраты микроколичеств тяжелых металлов можно знализировать любым физико-химическим методом. Как считают авторы данной работы, наиболее удобен для этих целей рентгенофлуоресцентный метод.

Учитывая то, что среди тяжслых металлов, загрязняющих почвы,

ртуть является наиболее токсичным элементом, предстанляется целесообразным данные по подготовке проб почвы для анализа на ртуть рассмотреть отдельно.

# 1.2.3. Подготовка почв при определении ртути

Определению валового содержания ртути в почвах предлествует разложение проб концентрированной серной кислотой в присутствии перманганата калия [55], другие исследователи к этой смеси добавляли персульфат калия или обрабативали образец почвы царской водкой [77, 78]. Определение ртути обычно проводят колориметрическим дитизоновым методом либо беспламенным атомно-адсорбционным методом "холодного пара".

Звонаревым [79] были проведены эксперименты с целью оптимизации условий разложения проб почв и определения в них ртути.
Выло показано, что разложение почв следует проводить смесью
азотной и серной кислот в соотношении 2:I, а для полного разложения органических веществ нужен нагрев до  $250^{\circ}$ С и последующее
добавление сухого  $HMn\mathcal{E}_{\theta}$ ; причем автор отмечает, что при нагревании раствора до температуры  $250^{\circ}$  не происходит потерь ртути
из почви.

Ригин [80, 81], однако, считает, что ртутьорганические сосдинения, содержащиеся в почье, могут частично все же удетучивать ся при широко используемом кислотном методе разложения и нагревании. Наиболее надежным автору представляется метод разложения пробы сжиганием в потоке кислорода с последующим дожиганием газообразных продуктов н водородно-кислородном пламени и удазливанием продуктов дожигания раствором поглотителя. При этом достигается полное выделение ртути из анализируемой пробы: детучие ртутьорганические соединения, выделяющиеся в начальной стадии сжигания пробы в кислороде и плохо удавливлющиеся поглотителями, разлагаются до элементной ртути при дожигании. Элементная ртуть полностью поглощается нак кислыми, так и щелочьеми окислительными поглотителями и нацело выделяется из раствором электролизом в виде поверхностной амальгамы на золотом катоде.

Оврущкий и соавторы  $\begin{bmatrix} 82 \end{bmatrix}$  при определении ртути в почве также проверили различные методы мокрого озоления образцов почв: смесью  $HNO_2$  и  $HASO_4$  в течение 2 ч. с последующей обработкой

перманганатом калия в течение 12 ч.; разложение этими же растворами при кипячении с кислотами, а затем с перманганатом калия в течение 5 мин.; разложение смесью серной и азотной кислот с нагревом при 50-60°С в течечие 2 ч. с последующей обработкой перманганатом калия, а затем персульфатом аммония в течение 12 часов и разложение царской водкой при нагревании.

Сравнение полученных данных поэволило авторам сделать вывод о том, что введение персульфата аммония несколько занижает результаты, а обработна образцов царской водкой или смесью серной и азотной кислот не влияет на результаты; также не происходит потерь ртути при кипячении в присутствии перманганата калия, в то же время использование для дальнейшего определения ртути дитизонового метода из-за присутствия различных примесей дает искаженные результаты, поэтому рекомендована отгонка свежевосстановленных двухлористым словом паров металлической ртути током воздуха в поглотительный раствор, содержащий перманганат калия и серную кислоту. Для количественной отгонки ртути достаточно продувать воздух в течение 3-х минут. Авторы этой работы рекомендовали методику определения ртути в почвах, которая проверена методом добавок и данные сравнены с результатами, полученныпри использовании для определения атомно-адсорбционного метода. Аналогичная методика подготовки образцов почв при анализе на ртуть рекомендована в монографии [7]; для других образцс она может быть модифицирована [83].

Известен также метод определения ртути в почвах, основанный на прямой отгонке ртути из проб в трубках Пенфильда [55, 61]. Для этого навеску воздушно-сухой почвы (1 г) смешивают с двускисью свинца (9,25 г) и через воронку переносят в нижний шарик трубки Пенфильда. Пробу нагревают в пламени горелок. Время отгонки 5-6 минут. После этого нижний шарик трубки оплавляется и выбрасывается, а в оставшуюся запаянную с конца трубку наливают конц.  $\mathrm{HNO}_3$  (1 мл), добавляют  $\mathrm{UMD}_3$ , далее экстрагируют раствором дитизона в хлороформе и анализируют раствор на спектрофотометре.

Экстрагируемые формы ртути можно извлекать из образцов почв, используя I н  $H0\ell$ , I н  $HN0_2$ , и ацетатно-аммонийный буферный раствор (pH=4,6) при соотношении почва: раствор I:IO [79]. Интересным представляется использование I н L0[N0], причем выбор

этого экстрагента основан на невысокой способности нитрат-иона образовывать комплексные соединения [84] с ртутью и на близости ионных радиусов  $\mathcal{L}a^{2+}$ и  $\mathcal{H}q^{2+}$ .

Звонаревым [79, 85] было отмечено, что уровни концентрации ртути в ацетатно-аммонийной вытяжке были ниже предела обнаружения  $\Lambda\Lambda$ -методом, I н  $HNO_5$  извлекала из почвы крайне небольшие количества элемента (порядка I-5:  $10^{-8}$ %). В то же время содержание  $HC\ell$ -экстрагируемых форм соединений составляло более значительные величины, так как ионы ртути образуют прочные комплексы с аниснами галогенов, что значительно увеличивает её растворимость и подвижность. На основании определения количеств экстрагируемых форм ртути автор делает вывод о том, что элемент в почве прочно связан с другими компонентами минеральной части ночвы. Эта связь прочнее связи других катионов тяжелых металов ( $P\delta$ ,  $\ell\alpha$ ,  $\hbar\alpha$ ,  $\ell\alpha$ ), для которых не только однонормальная кислота (например, I н  $\ell\alpha$ ), но и ацетатно-аммонийный буферный раствор являются эффективными экстрагентами.

Использование конкретных методов концентрирования и определения ртути и других тяжелых металлов в природных объектах описано в главах 2 и 3.

#### Литература

- Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде: Справочник. -Л.:Химия, 1979. 456 с; Беспамятнов Т.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник 2-е изд. Л.: Химия, 1985.- 528 с.
- 2. Варшал Г.М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах //методы анализа природных и сточных вод. -- Т.5. - М.: Наука, 1977. - С. 94-107.
- 3. Унифицированные методы анализа вод/ Под ред. Дурье В.В. 2-е изд. испр. М.: Химия, 1973. 376 с.
- 4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Осмемова А.Д. Л.:Гидрометеоиздат, 1977. 540 с.
- 5. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.:Гидрометесиздат, 1973. 267 с.
- 6. Water analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assuarance / Eds. Presentus W., Quentin K.E., Schneider W. Berlin, New York, Tokyo: Springer Verlag, 1988. 803 p.
- 7. Loon J.C. von Selected Mathods of Trace Metal Analysis: biological and environmental samples. New York: Wiley, 1985. (Chemical Analysis; Vol. 80).
- Laxen P.H., Harrison R.M. // Anal. Chem. 1981. Vol. 5).
   P. 345 350.
- 9. Дмитриев М.Т., Грамовский Э.Н., Слащев Н.Я.//Гигиена и сенитария. - 1963. - № 9. - С. 50-53.
- Каталевский Н.И., Аниканов А.М., Семенов А.Д.//Методики анализа морских вод: Тр. советско-болгарского сотрудничества.

  -Л:1981. С. 78.
- II. Золотов D.А.//Успехи химии.-I980.-Т.49, № 7. С. 1289-1311.

- Золотов D.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.: Химия, 1982. - 288 с.
- Определение малых концентраций / Под ред.Золотова D.A., Рябухина В.А. - М.: Наука, 1986. - 280 с.
- Золотов D.А., Кузьмин Н.М. Экстранционное концентрирование. М.:Химия, 1971. 272 с.
- 15. Stary J. The Solvent Extraction of Metal Chelates. Macmillen, New York, 1964.
- 16. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом акализе: Пер. с англ./Под ред. Кузьмина Н.М. -М.:Химия, 1986. - 155 с.
- 17. Pohl F.A. // Z. Anel. Chem. 1953. Bd. 139. S. 241.
- 18. Леерс Я.Э., Зарума Д.Э., Красовская М.Э.// Тез. докл. Второй Всес. конф. по методам концентрирования в аналит. химии. М.:Наука, 1977. С. 83.
- 19. Пилипенио А.Т., Самчук А.И.//ЖАХ.-1987.-Т. 42, № 7.-- С. 1170-1188.
- 20. Бусев А.И., Симонова Л.Н.//ЖАХ.-1977.- Т. 32, № 2. -C. 265-269.
- 21. Багреев В.В., Попандопуло D.M., Золотов D.A.//ЖАХ.- 1984. - Т. 39, № 8. - С. 1349-1368.
- 22. Якшин В.В., Коршунов М.Б., Толмачова М.Т.//ЖАХ.- 1985. -Т. 40, № 3. - С. 469-472.
- 23. Якшин В.В., Абалкин В.М., Коршунов М.Б.//ЖАХ.-1982.-Т. 37, # 5. - C. 938-940.
- 24. Лепинъ Л.К.//Успехи химии.~1940.-Т.9, № 5, -С.533-549.
- 25. Vanaerborght B.M., Grieken R.E. van // Anal. Chem. 1977. Vol. 49, N 2. P. 311 316.
- 26. Родионова Т.В., Иванов В.М.//ЖАХ.-1986.-Т. 41, № 12. C. 2181-2185.
- 27. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии.-М.:Мир, 1973. - 375 с.
- 28. Zawadzka H., Barabkiewicz D. // Chem. anal. (FRL). 1977. T. 22, N 5. S. 913 916.
- 29. Tritz J.S., Moyers E.M. // Talanta. 1976.-Vol.23,N8.-P.50
- 30. Врыжина Г.Д., Стефанов А.В., Окунева Г.А.//ЖАХ.-1984.-Т.39, № 10. - С. 1750-1753.

- 31. Касимова О.Г., Щербинина Н.И., Седых Э.М.//ЖАХ.- 1984.-Т.39, № 10. - С. 1823-1827.
- 32. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Сванидзе 3.С./ЖАХ.~ 1986. -Т. 41, № 3. - С. 477-480.
- 33. Симонова Л.Н., Кудрявцев Г.В., Брускина И.М.//ЖАХ.- 1987. -Т. 42, № 6. - С. 1047-1050.
- 34. Назаренко Н.Н., Кислова Н.В., Кашина Л.И. и др.//ЖАХ.-1986. - Т. 41, № 8, - С. 1385-1389.
- 35. Lieser K.H., Röber H.M., Burba P. // Fresenius'Z. anel. Chem. 1977. Bd. 284, N 5. S. 361 365.
- 36. Lieser K.H., Breitwieser E., Burba P. // Mikrochim. Acta (Wien). 1978. N 1. S. 361 365.
- 37. Imai S., Miroi M., Hamaguchi A. // Anal. Chim. Acta. 1980- Vol. 113, N 1. P. 139 143.
- 38. Лебединская М.П., Чуйко В.Т.//ЖАХ.-1973.- Т.28, № 5.-С. 863-866.
- 39. Krishnamurty K.V., Reddy M.M. // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. N 2. P. 222 226.
- 40. Бырько В.М., Виженский В.А., Молчанова Р.А.//ЖАХ.-1987.-Т. 42, # 9.-С.1576-1581.
- 41. Коворский Н.Я., Ковековдова Л.Р./ЖАХ.-1981.-Т. 36, № 11.-С. 2264-2270.
- 42. Немец С.М., Туркин Ю.И., Зуева В.Л./ЖАХ.-1983.-Т. 37,№10. С. 1782-1786.
- 43. Sachini V.Em., Crain M., Ivana E. // Rev. roum. chim. 1974. Vol. 19, N 2. P. 165 170.
- 44. Dolinsek J., Stupar J. // Analyst. 1973. Vol. 98, N 1173. - P. 841 - 850.
- 45. Harrison S.H., LaFleure P.D. // Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1977. N 492. P. 148.
- 46. Andreal S.H. // Anal. Chem. 1977. Vol. 49, N 6.R-820-
- 47. Aggett J., Aspell A.O. // Analyst. 1976. Vol. 101, N 1202. P. 341 347.
- 48. Hinners T.A. // Analyst. -1980.-Vol. 105, N 1253.-P.751-755
- 49. Incredy J. Analytical Applications of Jon Exchange. Oxford: Pergamon, 1966. - 365 p.
- 50. Andreal M.O. Asmodi J.-F., Boster P. // Anal. Chem. -1981. Vol. 53, N 12 P. 1766 1771.

- 51. Baltisberger R.J., Knudson C.L. // Anul. Chim. Acta. 1974. Vol. 73, N 2. P. 265 272.
- 52. Managawa K. // Anal. Chem. Acta. 1980. Vol. 115, N 1. P. 103 107.
- 53. Ada C.E., Ingle J.D. // Anal. Chem. 1981. Vol. 53, N 14. P. 2305 2309.
- 54. Mizunuma H. // Bunseki Kagaku. 1979. Vol. 28. P. 695 699.
- Гладышев В.Н., Левицкая С.А., Филиппова Л.П. Аналитическая химия ртути. Серия: Аналитическая химия элементов.-М.:Наука, 1974. - 228 с.
- 56. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв.— 2-е изд.- М.: Изд. МГУ, 1970. - 487 с.
- 57. Агрохимические указания по контролю загрязнения почв/Под ред. Малахова С.Г.-М.:Гидрометебиздаг, 1977.-64c.
- 58. Вертинская П.К., Малахов С.Г., Махонько Э.П.//Приборы и установки в экспериментальной метеорологии.-1983.- С.94--100. -(Тр. Ин-та эксперим. метеорологии; вып. 6(107).Сер. Приборы, техника и автоматизация экспериментов).
- Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и водах/Под ред. Важенина И.Г.-М.:Колос, 1974.-281 с.
- 60. Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов.-М.: Изд. МГУ, 1977.-204 с.
- 61. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.Н. Гигиеническое нормирование химических веществ в почвах.-М.:Медицина, 1986.- 320 с.
- 62. Вок Р. Методы разложения в аналитической химии: Пер. с . англ/Под ред. Вусева А.Н., Трофимова Н.В.-М.:Химия, 1984. -432 с.
- 63. Pelachläger W., Schwarz E. // Fresenius'Z. anal. Chim. 1972. Bd 258, N 3. S. 203 207.
- 64. Heckman M. // J. Assoc. Off. Anal. Chemists. 1971. Val. 54. P. 666 670.
- 65. Rosching M., Matschiner H. // Chem. Anal. (PRL). 1971. T. 16, N 4. S. 725 737.
- 66. Tola G. // Pure and Appl. Chem. 1983. Vol. 55, N 12. F. 1289 1294.
- 67. Gorsuch T. The Destruction of Organic Matter. Oxford: Pergamon, 1970. 152 p.

- 63. Bächmann K. // Talanta. 1982.-Vol. 29. N 1. P. 1-10.
- 69. Nagorski B. // Chem.Anal.(FRL).-1975.-T.20,N1.- 8.225-227.
- 70. Fammani K. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1967. Bd. 231.
  N 3. S. 184 187.
- 71. Ринькис Г.Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах.-Рига, 1963. 123 с.
- 72. Большаков В.А., Гальпер Н.Я., Клименко Г.А.//Загрязнение почв и растительности тяжелыми металлами.—М.:ВАСХНИЛ, 1978. С.12.
- 73. Алексеев D.A. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Apponpoмиздат, 1987. 142 с.
- 74. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л.//ЖАХ.-1983.-Т. 38,Ж 1.-С.33--37.
- 75. Эмрин И.Г., Горбатов В.С., Решетникова С.И.//Методы анализа объектов окружающей среды: Тез. докл. Всес. конф., Ирсква 27-29 сент., 1983.—М.:Наука, 1983.— С.231.
- 76. Пелме А.Р., Вирцава Д.К., Вирцавс М.В. Там же. -С.232-233.
- 77. И.И.Скрипниченко, Б.Н.Золотарева. Ртуть в окружающей среде и методы её определения. Пущино, 1977.
- 78. Iskander J.K., Syers J.K: // Analyst. 1972. Vol. 97, N 1154. - P. 388 - 393.
- 79. Звонарев Б.А. Ртуть в почвах северной Осетии: Автореф.лис.... канд.биол.наук.-2., 1981.-24с.
- 80. Ригин В.И.//ЖАХ.-1981.-Т. 36, № 8.- С.1522-1528.
- 81. Ригин В.И.//ЖАХ.-1979.-Т.34, № 2.- С. 261-267.
- 82. Овруцкий М.И., Козачук И.С., Фрегер С.В.//Гигиена и санитария.-1981.- № 3. - С. 55-57.
- 83. Hatch W!R., Ott W.L. // Anal. Chem. 1968. Vol. 40, N 14. P. 2085 2087.
- 84. Обуховская Т.Д. Трансформация соединений ртути в почвах и поступление элемента в растения: Автореф.дис... канд.бисл. наук. М., 1983. 23 с.
- 85. Химия тяжелых металлов, мышьнка и молибдена в почвах/Под ред. Эырина Н.Г., Садовниковой Л.К. М.: Изд. МГУ, 1985. 208 с.

#### глава 2

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРЭДНО ХИНДОЧИЧП В

Т.С.Папина, Г.М.Варшал, Л.А.Долматова И.Г.Юделевич

В последние годы в связи с изучением экологических и природоохранных аспектов человеческой жизнедеятельности значительно возрос интерес к определению ртути и других тяжелых металлов в объектах скружающей среды. Проводимые во многих странах комплексные работы по оценке распределения тяже..ык металлов и других токсичных элементов в водах, биологических объектах и организме человека показали необходимость контроля не только общего содержания этих элементов в воде, почве, пищевых продуктах, но и процессов их биотрансформации из неорганических соединений в более токсичные металлоорганические [1, 2]. Шля решения поставленной задачи при определении ртути и других ти--сеуминих-онисиф две токнемием применяют ряд физимс-сеуминисиих методов анализа. Это - атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный спектральные методы, а также ядерно-физические, электро-химические, хроматографические спектрофотометрические методы.

В данном обзоре рассмотрено состояние отечественной и мировой литературы за период с 1970 по 1988 годы. Особое внимание уделено вопросам снижения пределов обнаружения, методам концентрирования, разделения и определения сосуществующих форм тяжелых метадлов. Более ранние работы по этой проблеме освещены в монографиях [3-6].

#### 2.1. Атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, атомнофлуоресцентные спектральные и спектрофотометрические методы

#### 2.1.1. Атомно-абсорбционные методы

При пламенной атомивации ртуть определяется атомно-абсорбционным методом с довольно высокими пределами обнаружения: в воздушно-ацетиленовом пламени при  $\lambda=253.7$  предел обнаружения ртути 2,5 миг/мл. Существует модификация атомно-абсорбционного метода в пламенном варианте, предусматривающая введение восстановителя в анализируемый раствор в момент его распыления. Чувствительность определения в этом случае увеличивается на I-2 порядка. Механизм процесса изучен Н.С.Полуэктовым, Р.А.Виткун, D.В.Зелюковой [7]. Показано, что при этом способе распыления эффективность введения ртути в пламя близка к 100%, а в отсутствие восстановителя эффективность введения ртути в пламя не превышает 2%.

Более поздняя модификация этого метода, так называемый метод двойного распыления, предусматривает гвнерацию элементной ртути в камере предварительного смешения, куда одновременно вводится внализируемый раствор и раствор восстановителя [8]; предел обнаружения ртути понижаєтся более чем на два порядка и составляет 0,015 мкг/мл.

Одним из самых экспрессных, простых, надежных и высокочувствительных вариантов атомно-абсорбционного метода определения ртути является метод холодного пара, предложенный в 1964 г [7]. Сейчас в литературе описано большое число модификаций этого метода [9-16]. Используется свойство паров ртути быть устойчивыми и одноатомными при комнатней температуре. Пары элементной ртути получают после восстановления её соединений в растворах с помощью  $SnEl_2$ ,  $NnBH_4$  и других восстановителей. Из реакционного сосуда пары ртути выдуваются током воздуха, азота или аргона и переносятся с ними в кварцевую ковету спектрофотометра. Измеряется поглощение парами ртути при резонансной линии ртути  $\lambda$  « 253,7 нм. В качестве восстановителей примениют:  $SnEl_2$  [10, 12-14, 17, 18],  $SnSO_4$  [19, 20], станнит натрия [10]; формальдегид [9]; аскорбиновую кислоту [9,19-21], гидрохинон [22]; сернокислый гидроксиламин [19]; борогидрид натрия [23-

-25], диоксималенновую кислоту [26], хлорид германия (П) [27], а также смещанные восстановительные реагенты  $Sn \Omega_2$ в присутствие  $\Omega_2$  и  $\Omega_3$  (П.16.28).

Во многих работах отмечено, что доля ртути, восстанавливалщаяся до олементной формы, зависит от соотношения сосуществующих форм данного металла. Наиболее трудно восстанавливаются ртутьорганические соединения. К восстановителям, которые обеспечивают восстановление всех существующих форм ртути, относятся: NuBH4, а также Snetz в щелочной среде в присутствии пи 21 м [d²t. В работах [23,25] проведено сравнительное исследование восстановительных свойств Na BH, и Snat2. Показано преимущество при определении общей ртути борогидрида натрия, обеспечивающего солее полное восстановление ртути в растворах. Подробно изучено влияние сопутствующих компонентов проб на атомно-абсорбционное определение ртути методом холодного пара при применении различных восстановителей [9,26,27,29-31] . Основное мешающее влияние оказывают те ионы, которые восстанавливаются до влементного состояния применяемыми восстановительми, и при этом связывают свободную ртуть. К таким элементам в первую очередь относятся Те, Se, а также металлы, образующие амальгамы - Ац , Ац , Сц . Особенно сильное депрессирующее влияние оказывают теллур и золото, влияние проявляется уже при содержании их на микрограмновом уровне [26]. Это необходимо учитывать при анализе природных объектов. Природные воды, как правило, не содержат опутимых количеств Ад. Ац. Сц., 52, Пр., поэтому при их анализе проводят прямое определение ртути. Влияние других сопутствующих элементов в зависимости от используемого восстановителя устраняется применением добавок, маскирующих реагентов и различных других приемов [9,26,29,31]. Так, например, в работе [29] при использовании в качестве восстановителя NQ8H4 депрессирующее влияние сопутствующих элементов  $\mathbb{C}_{\mathbb{Q}}$  (П), М $\mathfrak{g}$  (П),  $\mathfrak{L}\mathfrak{g}$  (П),  $\mathfrak{N}\mathfrak{t}$  (П),  $\mathfrak{L}\mathfrak{g}$  (П) в воде устраняли повышением кислотности ( НС ) определяемых растворов.

Преимущество метода холодного пара в том, что можно использовать не только атомно-абсорбционные спектрофотометры, но в упрещенные конструкции фотометров с ртутными лампами [7, 32], а также серийные спектрофотометры [33,34].

Беспламенное атомно-абсорбционное определение ртути произ-

водится также в обогреваемых кварцевых кюветах [12,14]. Нагревание абсорбционной ячейки до I50-200° предствращает конденсацию паров ртути и воды и снижает фоновое поглощение. Для этих целей разработан ряд автоматических систем, в частности гидрицная приставка "MHS -I" и атомно-абсорбционному спектрофотометру "Перкин-Эльмер-603". При объеме исходной пробы I0 мл и длине юзветы I20 мм возможно определение ртути с пределом обнаружения до 0,5 мкг/л, то есть возможно прямое определение ртути в водах на уровне ПДК.

Для эффективного контроля качества природных вод необходимоснизить предел обнаружения по крайней мере до 0,2 мкг/л. Для атих целей предложен ряд конструкций реакторов и систем, обеспечивающих предел обнаружения ртути до 0,03 мкг/л [14,35], а также различные методы концентрирования: соосаждение [32,36,37], электрохимическое концентрирование [38], сорбционное концентрирование [18,39-41], методы поглощения паров ртути растворами, содержащими комплексообразующие вещества [10,31].

Описан метод определения ртути в водах, предусматривающий предварительное концентрирование её осаждением с n-диметиламинобензилиденроданидом, мокрое сожжение реагента, восстановление ртути раствором  $Sn\ell\ell_2$ и  $\ell\ell\ell\ell_2$  в хлористоводородной кислоте с последующим атомно-абсорбционным определением ртути методом холодного пара. При определении 0,5 мкг ртути в воде стандартное отклонение  $\delta=0.062$  [33]. Осаждение ртути и кадмия реагентом дитиопирилпропилметаном используют с целью концентрирования при атомно-абсорбционном анализе хлоридеодержащих сточных вод производства  $N\Omega\Omega$  [36].

Используется предварительное концентрирование ртути на полимерном тиоэфире с последующим её определением методом колодного пара [39]. Полимерный тиоэфир сорбирует как неорганические так и органические комплексы ртути — метилртуть и фульватные комплексы. Такое кенцентрирование ртути поэволяет определять её в водах, начиная от фоновых содержаний (0,1-0,02мкг/л) до 1-5 мкг/л. При работе с большими объемами воды (500-1000 мл) вносится поправка на неполную сорбцию ртути [39].

Эффективен метод электрохимического концентрирования ртути. После электролиза раствора с использованием в качестве катода спиралей из платины [38], золота [32] и меди [42] эти спирали

помещают в анализатор и десорбируют ртуть, нагревая спирали до 500-700° пропусканием электрического тока; пары ртути транспортируют током инертного газа в кювету спектрофотометра.

Сорбционные методы концентрирования ртути достаточно разнообразны. Непосредственно из природных вод ртуть можно сконцентрировать на сорбенте, приготовленном на основе силохрома, химически модифицированного 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазолом (висмутолом I), а затем элвировать ртуть 0,05 м раствором цистеина в 3 м НСС [40].

После восстановления ртуть можно сконцентрировать путем сорбции из потока воздуха или инертного газа на спирали из золотой проволоки. Разработана весьма удачная конструкция томно-абсорбционного недисперсионного ртутного фотометра, позволяющего определить концентрацию ртути в водах на нанограммовом уровне [32]. Десорбция ртути с золотого сорбента производится путем нагревания проволоки при пропускании электрического тока [32,41].

Описано концентрирование ртути на древесном угле [43] и на сорбенте, состоящем из серебряной пудры и активного угля с последующей десорбцией ртути нагреванием до 850°C [44].

Предел обнаружения для различных вариантов беспламенного атомно-абсорбционного метода определяния ртути в растворах составляет от 0,05 до 5 мкг/л, относительное стандартное отклонение  $\Sigma$  от 0,05 до 0,10. Использование различных приемов концентрирования позволяет снизить предел обнаружения для растворов проб на I-2 порядка.

Атомно-абсорбционному определению других тяжелых металлов в природных объектах посвящено большое количество работ. Для симжения пределов обнаружения наряду с усовершенствованием аппаратуры и использованием медификаторов матрицы применяют предварительное экстракционное концентрирование и разделение с последующим атомно-абсорбционным определением. В данном случае определение и методы разделения и концентрирования объединены настолько органически, что межно говорить о появлении гибридного метода — экстракционно-атомно-абсорбционного (ЭАА). В 1970—1987 гг. опубликован ряд менографий и обзоров, в которых рассматриваются вопросы применения ЭАА-анализа для определения элементов в природных объектах [45-58]. В аналитическом плане

наибольший интерес представляют работы [51, 52, 54, 57, 58]. Для группового концентрирования элементов в ЭАА-анализе природных объектов наиболее часто применяют пирролидиндитиокарбаминат аймония, диотиплитиокарбаминат аймония, 8-оксихинолин и дитизон. Разработаны многочисленные методики ЭАА-определения Ад, СС, СС, СС, РБ и других элементов в природных водах, почвах и герных породах [59, 62], основанные на этих реагентах. Эффективной для группового концентрирования тяжелых металлов является экстракционная система гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония — бутилацетат (ГМДК — БАЦ). ГМДК доступен и дешев, его синтезируют из гексаметиленимина, являющегося побочным продуктом синтеза нейлона. Достоинством данного эксталента является то, что он образует более устойчивые комплексы с Ад, СС, СС, МЛ, NI и РБ по сравнению с диотилдитиокарбаминатом (ДЭДТК).

На основании использования ГМДК 8,40 разработан высокочувствительный ЭАА-метод определения Си, Со, Ni, Рb и Яп в морских водах и горных породах. Для группового концентрирования элементов в ЭАА-анализе природных объектов также нашли широкое применение такие высокоэффективные экстрагенты, как ацилпиразолены [63,64], высокомотекулярные амины [65-67], нафтилвисмутол [68,69], карбоновые кислоты [59,70]. В работе [71] в качестве группового экстрагента при определении тяжелых металлов в морской воде предложены диэтил- и дибутилдитиофосфорные кислоты. В сочетании с экстракцией четыреххлористым углеродом или сорбцией активированным углем достигаются пределы обнаружения 0,5; 0,8; 0,8; 0,5; 0,6 мкг/л для В1, Си, Вп, Рb и Си соответственно.

В аналитической практике при определении тяжелых металлов в природных объектах широко используются также сорбционные методы концентрирования в сочетании с атомно-абсорбционным окончанием. Так, гидроксид магния, осаждаемый из морской воды электромизным подщелачиванием в катодней камере диафрагменного электролизера, использован в качестве концентратора  $\mathcal{E}u$ ,  $\mathcal{I}n$ ,  $\mathcal{N}i$ ,  $\mathcal{F}e$ ,  $\mathcal{I}o$ ,  $\mathcal{P}b$ ,  $\mathcal{M}n$  и  $\mathcal{A}u$ . Степень концентрирования достигает  $10^2$ - $10^3$  [72]. В работе [73] волокнистый хелатообразующий сорбент Полиоргс УП М применен для концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия в минеральных водах.

Для избирательного сорбционного концентрирования  $\mathcal{E}A$  и  $\mathcal{P}L$  в природных водах используют тиоэфир, при этом пределы обнаружения при непосредственном вводе полученных концентратов в графитовый тигельный атомизатор достигают 0,005 и 0,02 мкг/л для фитовый тигельный атомизатор достигают 0,005 и 0,02 мкг/л для фитовый тигельный атомизатор достигают 0,005 и 0,02 мкг/л для бадмия и свинца соответственно [74]. Для анализа пригодных вод используют также предварительное электроосаждение определяюмых тяжелых металлов [75, 76].

Используя различные варианты устранения влияния основы, атомно-абсорбционный метод успешно применяют для определения 3b, As, Bt, Te, Te, Te, V в сточных водах [TT]; At, Mn, Fe, Nt, du, An, dd, Pb в атмосферных осадках [78,79]; Pb в пищевых продуктах [80-83] и красках [84]; dd, do, Nt, Ft — в биологических материалах [85]; At и An — в крови [86,87]; dd, Nt, Pb и an — в мясных продуктах и молоке [88,89]; Sn — в морских организмах [90].

Использование перечисленных выше приемов концентрирования позволяет определить тяжелые металлы на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-8}$ % в пламенном варианте и на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-10}$ % с применениемолектротермической втомизации пробы.

# 2.1.2. Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы определения ртути. Обзор спектрофотометрических методов определения ртути в природных объектах имеется в [3,4]. Одним из наиболее распространенных методов при определении ртути до появления атомно-абсорбционных и ядерно-физических методов был метод Айциньян и Саукова [4]. Интересна современная модификация этого метода: ртуть восстанавливают раствором Salla и с током воздуха транспортируют на фильтр, пропитанный раствором сульфата меди и йодида калия. На фильтре образуется окраженный осадок соединения  $\mathit{CuHgJ}_3$ , интенсивность окраски которого сравнивают со стандартной шкалой. Метод применен в экспедиционных условиях для определения ртути в морской воде. Предел обнаружения 0,25-0,5 мкг/л [91]. Из органических реагентов для определения ртути пользуются, как правило, серои азотсодержащими комплексообразующими веществами: дитизоном, диэтилдитионарбаматом [92,93] и др., а также органическими красителями, образующими с гелогенидными и роданидными комплексами ртути сложные ассоциаты: респенты трифенилметанового, цианинового и антипиринового ряда и др.

Показано, что ионная ртуть экстрагируется из кислых водных растворов растворами дитизона в хлороформе в виде окрашенных комплексных соединений дитизоната ртути состава  $\mathcal{H}q(\mathcal{H}_{D_2})$ . На этой основе разработан экстракционно-фотометрический метод, обеспечивающий предел обнаружения ртути – 2,5 мкг/л.

Для морских вод дитизоновый метод был доработан Хосохарой с сотрудниками [40], которые указали на необходимость предварительного разрушения комплексных соединений ртути с органическими веществами. Важность предварительного окисления ртутьорганических веществ перед экстракционно-фотометрическим определением ртути с дитизоном отмечена также в работе [94].

Экстракция ртути растворами диэтилдитиокарбаматом натрия в хлороформе рекомендована для колориметрического определения ртути в морских водах, взвесях, грунтах и др. Предел обнаружения ртути 0,01 мкг/мл в пробе. Для анализа используют 0,5 л пробы воды после фильтрации её через фильтр с размером пор 0,45 мкм [93].

В работе [95] показано, что при сорбции ртути на открытоячеистой полиуретансвой пене, обработанной 40%-ным раствором диэтилдитиокарбамата диэтиламмения в хлороформе диэтилдитиокарбамат извлекает ионную ртуть, фенилртуть и метилртуть.

Из органических красителей, образующих с галогенидами и роданидами ртути ассоцианты, для фотометрического определения ртути в водах применен кристаллический фиолетовый [96,97], астрафлоксин ФФ [98], а также 1,10-фенантролин-бенгальский розовый Б [99], 6-метокси-Зметилбензтиазол-азо-4 М-метилдифениламин [100], тиотеноилтрифторацетон [101] и тиобензоилацетон [102]. В качестве экстрагентов во всех упомянутых работах использован бензол. Экстракцию производят из сернокислых сред с различной кислотностью. В сточных водах содово-хлорных предприятий предложены экстракционно-фотометрические методы, основанные на образовании окращенных комплексных соединений с канионем А, диазоаминобензолом (экстракты — бензол, толуол и кеилел) и п, п'-динитродиазоаминобензолом (экстрагент нитробензол) [103]. Диапазон определяемых концентраций 0,5-4 мкг/мл.

Для спентрофотометрического определения ртути в природных водах предложен реагент 2-5 проб-2-пиридилазо-5-диэтиламинофенол; при  $\lambda$  = 565 нм и рН 8-10, оптимальный интервал для определения ртути 0,02-1,0 мкг/мл [102].

В работе 104 предложен новый спектрофотометрический метод определения ртути п-фенолазо-3-аминороданином. Реакция протекает в 12 М  $\rm H_3F\theta_4$  и 9 М  $\rm H_2S\theta_4$ ,  $\varepsilon\sim 2.0\cdot 10^4$ . Определению не мещают цветные и тяжелые металлы, наиболее часто сопутствующие ртути в природных и промышленных объектах. Градуировочный график линеен в интервале концентраций ртути 20-200 мкг в 25 мл объема.

Сероазотсодержащие аналоги дибензо-15краун-5 предложены как экстрагенты для избирательного выделения ртути при разработке экстракционноспектрофотометрического метода определения ртути непосредственно в экстракте [105]. Предел обнаружения 0,04 мкг/мл. Методика может быть применена для определения ртути в природных водах низкосолевого состава.

Спектрофотометрические методы определения ртути были разработаны для анализа природных объектов в основном в  $60^{\circ}$  годы, когда этот метод был одним из наиболее распространенных. В последнее десятилетие их удельный вес значительно уменьшился в звязи с широким применением других физико-химических методов, обеспечивающих более низкие пределы обнаружения. Однако простота и доступность аппаратуры позволяет применять этот метод, особенно лучшив его варианты [96,97], для анализа сточных вод, а также природных объектов с высоким содержанием ртути.

. Спектрофотометрические методы определения тяжелых металлов оспованы на применении описанных в п. I.2 данной главы экстрагентев, используемых в ЭАА [106-111]. При спектрофотометрическом определении металлов очень сильно влияние элементов основы, поэтому необходимо проводить предварительное её отделение.
Это приводит к длительности определения и в совскупности с высекими пределами обнаружения делает данный метод малопригодным
для анализа объектов окружающей среды по сравнению с методом
атомно-абсорбционной спектрометрии. Исключение в дениом случае
составляет только вышьяк.

Мышьяк относится к разряду плого определяемых методом атомной абсорбции металлов. Резонансная линия мыльяка / 193,7 нм/ расположена в вакуумном ультрафиолете, поэтому основные затруднения при его определении связаны с недостаточной интенсивностью лами с полым катодом, с повышением собственного поглошения газовой фазы печи (или пламени), с большими потерями све та и значительными величинами неселективной абсорбции. Даже при использовании дучщих моделей атомно-абсорбционных спектрофотометров ведущих мировых фирм при анализе чистых водных растворов воспроизводимость определения характеристической концентрации мышьяка для пламенного варианта (0.8 мкг/мл) составляет 20-30%. При других вариантах атомизации (гидридный метод. электротермическая атомизация) чувствительность определения мыльяка повышается на 2-3 порядка, но при этом ещё более ухудшается воспроизводимость определения и наблюдается сильное влинние со стороны основы при анализе различного рода проб [54].

В то же время широко используемый на практике спектрофотометрический метод определения мышьяка, основанный на измерении интенсивности окраски мышьяковомолибденовой гетерополикислоты в бутанольном экстракте, имеет перед атомно-абсорбционным методом ряд преимуществ. Он прост в исполнении, имеет удовлетво-рительную воспроизводимость в интервале рабочих концентраций (6-12%) и хорошую чувствительность ( $\mathcal{E}=3\cdot10^4$ ) при измерении поглощения света с длиной волны 600 нм, а главное — отсутствует влияние большинства сопутствующих элементов пробы (необходимо отделять лишь Si и P, которые также образуют окрашенные комплексы с молибденовой гетерополикислотой) [110]. При использовании экстракционного концентрирования бутанолом межно определять мышьяк в водах на уровне Si мкг/л.

## 2.1.3. Атомно-флуоресцентные методы

Атомно-флуоресцентный метод находит в последнее время все возрастающее применение. Метод хорошо изучен и представлен в литературе рядом обзорных работ [112-114]. Ртуть этим методом определяют, в основном, в природных водах [115-117] и воздухе [118]. Чувствительность метода недостаточна для прямого определения Нф в объектах окружающей среды. Поэтому используются те же способы концентрирования, как и при определении непла-

менным атомно-абсорбционным методом [II5,II8,II9]. При этом предел обнаружения составляет  $7 \cdot 10^{-7}$ -I,6 $\cdot 10^{-3}$  мкг/мл ртути в зависимости от способа концентрирования. Для возбуждения атомней фдусресценции также используют рентгеновское облучение паров ртути в атмосфере аргона с примесью ваота [120]. Метод применен для спределения ртути в воде [121, 122], воздухе [123], биологических материалах [112,122]. Предел обнаружения составляет 0,8.10<sup>-9</sup> част. на млрд.

Для группового атомно-флуоресцентного определения тяжелых металлов (As , Bi , Ge , Pb , 36 , Se , Sn , Te ) в углях, золах, почвах, природных и сточных водах использована их способность образовывать летучие гидриды [124]. Гидриды отделяются от сопутствующих элементов, газохроматографически разделяются, концентрируются, а затем подаются в атомизатор. Пределы обнаружения при использовании навески образца в 200 мг составляют 8·10<sup>-5</sup> - 3·10<sup>-1</sup> % [124].

# 2.1.4. Эмиссионно-спектральные методы

Метод эмиссионного спектрального определения основан на измерении излучения интенсивности слектральной линии 253,7 нм, получаемой при возбуждении атомов ртути в дуге постоянного тока [5] . Предел обнаружения сравнительно невелик и составляет 0,03% при использовании спектрографа ИСП-22.

Использование химико-спектрального метода определения ртути с предварительным экстрак ионным концентрированием её в виде дитизоната, наносимого на угольный порошок [5], поэволяет снизить предел обнаружения ртути в водах до I мкг/л.

Относительное стандартное отклонение для интервала концентраций  $10^{-3}$   $-10^{-1}$  мкг/мл составляет 18,5%. При определении ртути в воде путем осаждения её на сульфиле олова с последующим эмиссионным спектральным анализом сульфида предел обнаружения составляет 0,2 мкг  $\mathcal{H}_d$  . Относительное стандартное отклонение при 5 параллельных определениях-26% [125]. Снижение предела обнаружения до 2 10-1 мкг НФ может быть достигнуто при использовании железных и стальных электродов специальной конструкции, поэволяющих проводить химико-термическое концентрировение [125,126]. Метод, в основном, используется для определения ртути в природных водах и биологических объектах [127].

Основным недостатком этого метода является низкая воспроизводиместь ( 15-25%) и длительность анализа из-за использования фотографической регистрации.

Применение пламенно-эмиссионного метода позволило значительно снизить предел обнаружения ртути и время анализа. При определении ртути в воде и биологических объектах этим методом [128] её электролитически осаждали на медном керне, который нагревали в графитовом тигле плазменного генератора в токе аргона. Пары ртути, увлекаемые аргоном, поступали в плазму, образованную в кварцевом цилиндре.

Для контродя биологических объектов последнее время находят применение автоматические спектрофотометры с интегрирующим устройством [129], позволившие снизить предел обнаружения ртути спектральным методом. Образцы предварительно гомогенезируют и разлагают под давлением с помощью  $\frac{1}{2} \mathbb{N} \mathbb{Q}_3$  и  $\mathbb{H}^2$ . При определении ртути в воздухе необходимый объем его пропускают через ячейку с золотыми и серебряными кернами. Предел обнаружения ртути в биологических объектах составляет  $\mathbb{I} \cdot \mathbb{I} \mathbb{O}^{-4}$  мкг, в осадочных отложениях  $\mathbb{I} \cdot \mathbb{I} \mathbb{O}^{-2}$  мкг, калибровочный график прямолинеен до  $\mathbb{I} \cdot \mathbb{I} \mathbb{O}^{-2}$  мкг. Общая продолжительность анализа  $\mathbb{I} \cdot \mathbb{I} \mathbb{O}^{-2}$  мкг. Общая продолжительность анализа  $\mathbb{I} \cdot \mathbb{I} \mathbb{O}^{-2}$  мкг. Общая продолжительность анализа  $\mathbb{I} \cdot \mathbb{I} \mathbb{O}^{-2}$ 

Для определения ультрамикроследовых количеств ртути в воде использован метод эмиссионной спектроскопии с применением кольцевого разряда [130], позволяющий определять содержание ртути в чистой воде до  $1\cdot 10^{-3}$  мкг/л, морской воде – 0,01-1 мкг/л. Метод требует тщательной и длительной подготовки пробы к анализу.

Химико-спектральный метод является многоэлементным методом анализа, и с этой точки эрения его применение для предвари-тельного определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды является весьма перспективным. Применение атомно-эмис-сионного спектрального анализа для объектов окружающей среды подробно изложено в работах [6,131-135].

Основные приемы проболодготовки прямого спектрального метода – это прокаливание образцов в муфеле с последующим растиранием с графитовым порошкем при анализе твердых образцов или выпаривание на угольном порошке жидких проб. Эти приемы проболодготовки пригодны только для определения труднолетучих элементов.

Для определения легколетучих элементов и для снижения пределов обнаружения используют другие приемы концентрирования и пробоподготовки. Так, для определения 18 элементов в морской воде 
используется предварительное их концентрирование на метатитановой кислоте [136]. При этом пределы обнаружения составляют 
1·10<sup>-7</sup> — 1·10<sup>-6</sup>%. Коэффициент обогащения (к) равен 1·10<sup>4</sup>. 
Эмиссионно-спектральный метод применен для определения 11 металлов в осадочных породах с пределом обнаружения 2·10<sup>-4</sup> — 0,4% 
[137], а также почвы и объектах биосферы [138,139].

Низкая чувствительность и неудовлетворительная воспроизводимость (10-30%) прямого спектрального метода и трудоемкость химико-спектрального метода ограничивают возможность применения этих методов для определения примесного состава природных объектов. Однако многоэлементность, доступность и простота аппаратуры делают этот метод незаменимым для получения предварительных данных о химическом составе анализируемых образцов.

## Հ. Хроматографические методы

Хроматография — это процесс разделения, в котором данное соединение распределяется между подвижной фазой (жидкой или газовой) и неподвижной фазой (твердой или жидкой). На хроматографических принципах базируется большинство методов разделения, применяющихся в анализе следовых количесть веществ [140].

В жидкостной хроматографии применяется подвижная фаза, чаще всего это обычно применяемые органические растнорители. Неподвижная фаза может быть либо твердым адсорбентом (оксид адюминия или силикагель в колоночной или тонкослойной хроматографии), либо неподвижной жидкостью, распределенной на поверхности твердого носителя (применяется в жидкостной хроматографии высокого давления). Примером жидкостной хроматографии может служить тенкослойная хроматография [141].

Газовая хроматография полезна при изучении относительно летучих и термически устойчивых веществ. В этом методе подвижная фаза является газообразной (обычно для этой цели применяется гелий, реже — азот), а неподвижная фаза представляет собой жидкость. Жидкая фаза равномерно распределена на поверхности твердого носителя, например, измельченного кирпича [142].

#### 2.2.1. Газовая хроматография

В настоящее время различные варианты метода газовой хромато графии успешно применяются для определения около 100 элементов периодической системы.

Развитие получила техника газохроматографического определения примесей неорганических веществ, достигнуты существенные успехи в области реакционной газовой хроматографии и детектирования очень низких концентраций газообразных и летучих неорганических соединений [143,144]. Газовая хроматография позволяет определять изотопы и неорганические низкокипящие газы, анализи ровать гидриды, галогениды и оксиды металлов, металлоорганические и другие соединения металлов в виде летучих хелатов с органическими лигандами [144-153]. Газовая хроматография занимает видное место в руководствах по анализу природных и сточных вод [154-156]. Известны обзоры, которые посвящены специаль но применению газовой хроматографии для анализа природных и сточных вод [157-161].

#### Концентрирование

Несмотря на существование большого числа чувствительных хроматографических детекторов, прямое определение часто не позволяет достичь необходимого предела обнаружения примесей неорганических веществ, особенно при анализе загрязнений окружающей среды [143,145,151,162,163], когда границы определяемых содержаний составляют 10<sup>-4</sup>-10<sup>-8</sup>%. В этом случае прибегают к предварительному концентрированию примесей из жидких и газообразных сред, техника которого применчтельно к летучим неорганическим соединениям сводится к криогенному обогащению пробы, экстракции примесей растворителями и улавливанию примесей на твердых сербентах с развитой поверхностью [143,145,149,161, 163,164].

Для выделения примесей из воды (природной, сточной, технической и др.) и их концентрирования прибегают к экстракции, вымораживанию примесей или выдуванию их из раствора с последурщим концентрированием в ловушке с сорбентом или с использованием приемов тонкослойной хроматографии [151,160,165]. К наибо лее эффективным методам концентрирования примесей из воды относятся фронтальная ж дкостная хроматография, адсорбция примесей на угле, силикателе или полимерных сорбентах (полимерных

смолах), жидкостно-жидкостная экстракция [160] или хромадистилляция [166,167], основанная на многократной конденсации и испарении в колонке с инертным наполнителем, происходящих при движении жидкости вдоль слоя сорбента, например, при создании температурного ингредиента [167].

Методы улавливания газов, паров и твердых частиц различных соединений Нф, Аз и 50, образующихся при газификации каменного угля, описаны в работах [168,169]. Твердые частицы ртути, мышьяка и селена и их алкильных произведных собирают на тефлоновые фильтры, а пары и газообразный арсин и селеноводород концентрируют в трубке с активным углем, импретнированным № [169]. Сконцентрированные примеси после термодегорбции определяют на колонке с силиконовой неподвижной фазой и атомно-абсорбционным спектрофотометром в качестве детектора [170].

Разработаны простые способы извлечения ртути и её соединений из воздуха, природных вод, донных отложений и биоматориалов [171]. При анализе загрязненного ртутью воздуха хорошо зарекомендовала себя серия коллекторов: фильтр из стекловолокна для улавливания твердых частиц; первая ловушка с 3% SE-30 на обработанном парами H16 хромосорбе V, которая удаляет из воздуха хлориды ртути; вторая ловушка с хромосорбом, обработанным водным раствором щелочи, которая удалиет соли метилртути (П); третья трубка с посеребренными стеклянными шариками для поглощения паров ртути и последняя - для концентрирования диметилртути на покрытых серебром и платиной стеклянных шариках [162, 169, 171] . Ловушка с серебрянным волокном более полно улавливает пары ртути, чем серебряная проволока, фольга или металлическая сетка в интервале концентраций от 10-15 нг/м<sup>3</sup> до 10 мг/м³ при скорости вспирирования 100 мл/мин. Сореционная емкость такого концентратора составляет 3-4 мкг ртути на I г серебра. Пары ртути извлекают из ловушки термосорбцией при  $400^{\circ}$ C в течение 30 сек. Ещё более эффективная довушка с активным углем, которая на 97-99% улавливает пары ртути и её соединения при скорости аспирирования воздуха 200-1000 мл/мин [169,171]. При этом проба хранится без изменения до анализа в течение не менее 120 дней. При скорости потока 200 мл/мин ртуть эффективно удавливают в концентрации 6-180 нг/л, однако довушка с

серебром более устойчива в работе, чем трубки с активным углем. Все чаще прибегают к методу газовой хроматографии для определения следовых количеств металлов в виде летучих комплексных соединений в самых различных объектах. Этим способом определяют металлы в полимерах, сырой нефти, реактивном топливе, сплавах, оксилах, биологических объектах, морских донных осадках, метеоритах, лунных породах, чае, жирах, отработанных газах автомобилей и т.д. [172-175]. Из воздуха и газообразных сред аврозоль и твердые частицы металлов извленают с помощью фильтров (поливинилхлорид, тефлон, метиловые эфиры целлюловы и др.) из тонковолокнистых полимеров или ультратонкого стекловолокна, а потом переводят сконцентрированные примеси в раствор обработкой сильными неорганическими кислотами с последующим добавлением лигандов для получения летучих хелатов [145].

Капиллярная хроматографического разделения примесей неорпанических соединений не стояла так остро, поэтому при определении неорганических веществ редко использовали эффективные хроматографические системы, например, капиллярные колонки (КК) [145,176]. Однако за последние 5 лет использование КК в неорганическом анализе значительно расширилось в связи с анализом сложных композиций загрязнений различной природы в объектах окружающей среды, включая воздух, воду, почву, морские донные осадки, сельскохозяйственные продукты и др. [177,178,179]. Кроме того, КК повысили эффективность исследования многочисленных производных неустойчивых и реакционноспособных неорганических соединений, применяемых для их количественного определения [180,181], и оказались эффективными для разделения смесей детучих хелатов металлов и их изомеров [172,174,175].

С еклянные КК [182—184] и км из плавленного кремнезема [173] позволили разделить и определить микропримеси  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{C}a$ ,  $\mathcal{H}c$  в виде хелатов—бис (трифторэтил) дитиокарбаминатов [182], сложную смесь хелатных комплексов  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{P}a$ ,  $\mathcal{L}a$ ,  $\mathcal{H}a$ ,  $\mathcal{H}a$ ,  $\mathcal{L}a$ ,  $\mathcal{H}a$ ,  $\mathcal{$ 

#### 2.2.2. Реакционная газовая хроматография

Широкое использование приемов и техники реакционной газовой хроматографии (РГХ) - наиболее характерная черта развития хроматографического анализа неорганических соединений в последние годы. Превращение исследуемых примесей в соответствующие (обычно органические) производные, которые сейчас широко практикувтся в аналитической химии вообще [180,181], позволяет избежать многих трудностей анализа реакционноспособных и неустойчивых неорганических веществ, улучшить больщинство аналитических характеристик метода и сделать возможным газохроматографическое определение целого ряда соединений, не поддающихся анализу другими методами [185,186].

Летучие хелаты являются традиционной формой РГХ-определения ультраследовых количеств металлов [144-146,162,187], и это аналитическое направление продолжает успешно развиваться [188, 189]. К настоящему времени синтезированы летучие соединения почти всех элементов периодической системы. На примере известных методик газохроматографического определения  $\mathcal{H}g$ ,  $\mathcal{B}e$ ,  $\mathcal{A}E$ ,  $\mathcal{L}e$ ,  $\mathcal{V}$ ,  $\mathcal{N}e$ ,  $\mathcal$ 

что газовая хроматография по чувствительности и точности уже способна конкурировать с такими традиционными методами определения металлов, как спектральные, нейтронно-активационный и масс-спектрометрический [146,172,174].

Перспективным вариантом РГХ-определения неорганических веществ является реакционно-сорбционное концентрирование (РСК) примесей, которые используют для определения низких содержаний анализируемых примесей в разбавленных средах (вода, воздух, газы и т.д.), Метод РСК заключается в предварительном (в процессе отбора пробы) поглощении мешлющих анализу примесей форколонкой-реактором с сербентами и химическими реагентами и селективном концентрировании в ловушке с твердым сорбентом основных (целевых) компонентов анализируемой смеси [145,186].

Метод РСК позволяет не только избавиться от мешающего влияния сопутствующих примесей и значительно повысить селективность определения главных соединений пробы, но и существенно облегчает и делает более надежной последующую газохроматографическую идентификацию разделенных веществ [190], Основам РСК посвящена глава в монографии [146] и обзор [186].

Газовая хроматография является одним из основных методов определения неорганических веществ при использовании реакционной газовой экстракции [191]. Если определяемый элемент, соде жащийся в твердой или жидкой пробе, переводят в газовую фазу р результате химической реакции, то основанный на этом явлении метод называют реакционной газовой экстракцией (РГЗ) [191,193]. Метод РГЭ вилючает перевод определяемых элементов в газообразные соединения (галогениды, оксиды, гидриды и др.) и последующее их определение методами газовой хроматографии, ИК-спектроекопии, масс-епектроскопии, атомной абсорбции и др. [191,193, 194]. Особенно перспективен метод РГЭ, основанный на газохроматографическом определении элементов в виде летучих галогенидов. Этот метод развивается в дву: направлениях - поиска эффек тивных галогенирующих агентов и оптимальных условий превращения определяемого элемента в газ, а также выбор рационального вналитического окончания [193].

Методом газовой кроматографич определяли неорганические [171] и органические соединения ртути [171,195] в морской воде.

природных водах, донных отложениях и биоматериалах [171]. Традиционным методом определения селена в воде является превращение его в пиаэселенол действием 4-нитро-о-фенилендиамина [196, 197], а для обнаружения в воде низких концентрация свинцорганических соединений их превращают в дитиокарбаминатные комплексы и анализируют последние с применением в качестве детектора атомно-абсорбционного спектрометра [198]. Разработан газохроматографический метод определения летучих токсичных органических соединений ртути [199]. Ртутьорганические соединения (диметил-, диэтил-, дипропил- и дибутилртуть) определили в речной воде на колонке I,8 м х 2 мм, неподвижная фаза (НФ) силикон ДС - 200 (5%); твердый носитель (TH) - газ хром Q ; газ - носитель - азот, программирование температуры от 70 до 180°С, с ЗЗД [200] . В озерной воде ртутьорганические соединения определяют на колонке 1,8 х 6 мм; неподвижная фаза - дизтиленгликольсукцинат (5%); твердый носитель - хромосорб W ; температура I30°C с ЭЗД [201].

# 2.2.3. Жидкостная хроматография

Был разработан метод экстракционно-радиохроматографического определения ртути, кадмия и свинца меченным тритием дипропилдитиофосфатом натрия [202]. Авторами разработан метод получения диалкилдитиофосфатов, меченных тритием [203] и синтезированы 3H-дипропилдитиофосфат натрия и 3H-диоктилдитис эсфат никеля с высокими молярными радиоа. тивностями. Комплексы металлов с этими реагентами обладают хорошими хроматографическими свойствами [204]. Для разделения элементов в виде дитиофосфатов методом жидкостной адсороционной тонкослойной хроматографии на силикагеле пригодны реагенты с алкильными заместителями, содержащими 3-5 атомов углерода. Ртуть, кадмий и свинец можно экстрагировать при концентрации дипропилдитиофосфата выше  $5\cdot 10^{-4}$  М. Ртуть и кадмий можно извлекать количественно в широком диапазоне pH (I--7) из сред, содержащих 0,3 М Миц.

Прямое спектрофотометрическое определение  $\Re \mathfrak{q}$  ,  $\operatorname{Ed}$  и  $\operatorname{Pb}$  в экстрактах на уровне  $10^{-6}\text{--}10^{-5}$  М в виде дитиофосфатов эктруднительно из-за незысоких молярных коэффициентов погашения этих комплексов. По достигнутых предслам обнаружения метод находится на уровне атемно-абсорбилонной спектроскопии (ААС) с использованием пламенных атомизаторов, однако он требует в 10-100 раз меньшие пробы (абсолотный предел обнаружения намного ниже, достаточно для анализа иметь пробу объемом 50-300 мкл). По этому показателю метод уступает нейтронно-активационному анализу (при определении Гд и Нф), ААС с непламенными атомизаторами и некоторым другим методом. К достоинству метода следует отнести одновременное определение трех элементов, что стало возможным благодаря сочетанию экстракционного концентрирования и хроматографического разделения комплексов. Предел обнаружения при этом методе 0,2 мкг/мл.

Методом жидкостной хроматографии с ААС в качестве детектора с высокой чувствительностью и при отсутствии матричных эффектов определяют ртутьорганические и ртутьнеорганические соединения в объектах окружающей среды [205].

#### 2.2.4. Тонкослойная хроматография

Для систематического контроля химического состава природных технологических и сточных вод с целью охраны окружающей среды от загрязнения используется большой арсенал современных аналитических методов. В некоторых случаях в связи с низкими уровнями предельно допустимых концентраций (ПДК) токсичных металлов в водах требуется их предварительное концентрирование. Введение в схему анализа этого этапа усложняет и удлиняет методику, что недопустимо при проведении экспрессных тестовых определений, например, при контроле состава сбросных вод в ходе технологического процесса, в аварийных ситуациях и т.п. Поэтому важно иметь экспрессные, пусть даже менее чувствительные и точные методики, пригодные для быстрого определения вредных компонентов на уровне нескольких ПДК.

Такую задачу можно решить с использованием тонкослойной хроматографии (ТСХ)-метода, не требующего сложной аппаратуры и при сочетании с различными способами детектирования зон на хроматограммах, пригодного для использования в полевых и заводских условиях, особенно для серийных анализов однотипных по составу проб [206,207]. Использованию ТСХ при анализе вод посвящено много работ, обобщенных в обзорах [208,209] и монографии [210]. Известен метоп определения ртути в биоте (мясе, рыбе) с помощью ТСХ [211]. Этот метод можно применять и для анализа воды. Все

описанные методики реализованы в классическом линейном варианте ТСХ, когда объем анализируемой пробы составляет несколько микролитров, что часто требует предварительного концентрирования микроэлементов тем или иным способом.

В настоящее время разработан простой и экспрессный метод анализа технологических и сточных вод на содержание суммы тяжелых металлов ( Рр., Сп., Сп., Nf.) на уровне 5-10 ПДК с использованием ТСХ на фигурных пластиннах. Метод включает образование окрашенных диэтилдитискарбаминатов определяемых металлов непосредственно в тонком слое, их групповое концентрирование в ходе хроматографического процесса и последующее визуальное определение по интенсивности окраски хроматографических эсн [212].

При сочетании двух методов — газовой и тонкослойной хроматографии — определяли метилртуть в биологических объектах: лице, мясе, рыбе, печени, желчи с предварительной экстракцией метилртути бензолом [213-215].

## 2.2.5. Бумажная хроматография

Для разделения и обнаружения некоторых ртутьорганических соединений Бартлетт и Куртис [208] разработали метод с использованием бумажной хроматографии. Для нанесения на бумагу образец растворяли в диоксане и разделение вели смесью бутанола, этанола и аммиака. Ртуть проявляли раствором дитизона в хлороформе или водным раствором станнита натрия. Известен метод прямого определения ртути, в котором учитывается тот факт, что при термическом разложении ртутьорганических соединений образуются пары ртути [142].

Разработан метод определения  $A\mathfrak{q}^+$ ,  $P\mathfrak{b}^{2+}$  и  $\mathfrak{Cu}^{2+}$  методом пикевой хроматографии на бумаге без предварительной её обработки [216]. При определении  $A\mathfrak{q}^+$  для развития и проявлений хроматограммы рекомендованы 0.3%—ные растворы  $R_2\mathfrak{Col}_4$  или  $R_3\mathfrak{Fe}(\mathfrak{Col}_8)$  в качестве подвижной фазы можно также использовать 0.3%—ный раствор  $R_3\mathfrak{Col}_2$  с последующим проявлением хроматограммы 0.1% ный раствором  $R_3\mathfrak{Col}_4$ . При определении  $P\mathfrak{b}^{2+}$  рекомендован 0.5%—ный раствор  $R_2\mathfrak{Col}_4$ , а при определении  $\mathfrak{Cu}^{2+} = 0.5\%$ —ный раствор  $R_4\mathfrak{Col}_{4}$  . Стандартное отклонение при определении  $R\mathfrak{q}^+$  не превышает 1.86, при определении  $P\mathfrak{b}^{2+} = 14.60$  и при определении  $\mathfrak{Cu}^{2+} = 16.64$ 

В последние годы для определения тяжелых металлов в ооъектах окружающей среды дироко начала применяться ионная хроматография. Подробный анализ и возможности этого метода даны в обзоре [217].

#### 2.3. Ядерно-физические методы

Для анализа загрязненности природных объектов ртутью и другими тяжелыми металлами весьма перспективны ядерно-физические методы: нейтронно-активационный (НАА) и радиоиндикаторные (радиоизотопные) методы.

# 2.3.1. Нейтронно-активационное определение ртути и тяжелых металлов в природных объектах

Для активационного определения ртути используют радиоизотопы  $197 \, Hg$  (T 1/2 = 65 ч) и  $203 \, Hg$  (T 1/2 = 46.6 суток), образующиеся по реакции (n,j) при облучении потоком нейтронов проб воды и ядерных реакторах.

Как правило, при определении ртути применяется радиохимический вариант нейтронно-активационного метода. После облучения в реакторе проб воды объемом 5 мл в запаянных кварцевых ампулах потоком тепловых нейтронов пробу обрабатывают азотной кислотой и перексидом водорода для перевода всех определяемых металлов в высшую степень окисления, а затем нитраты переводят в хлориды обработкой концентрированной  $\mathcal{HC}$ . Анионные комплекси  $\mathcal{A}$ 3 ,  $\mathcal{C}$ 3 (П),  $\mathcal{C}$ 0 (П),  $\mathcal{M}$ 0 (П),  $\mathcal{H}$ 9 (П) и  $\mathcal{H}$ 7 (П) разделяют на смоле Дауэкс I-X 8 и элюируют каждый из комплексов последовательно растворами хлористоводородной кислоты раэличной концентрации, затем водой, а также растворами азотной кислоты. Ртуть элюируется последней при промивании анионита 6М раствором  $\mathcal{HNC}_3$  и 4М по  $\mathcal{NH}_4\mathcal{NC}_3$  [218].

Ионообменное концентрирование использовано для выделения ртути в работах [219,220]. Ртуть отделяют от сопутствующих  $\mathcal{C}d(\Pi)$  и  $\mathcal{H}$  ( $\Pi$ ) на колонке катионита  $\mathcal{H}J$  – 2, используя последовательное элюирование растворами  $\mathcal{H}N\mathcal{D}_3$  раэличной концентрации [219].

Для ускоренного неі гронно-активационного определения ртути отработан вариант метода, в котором в реакторах облучают непосредственно анализируемые пробы вод, и после облучения ртуть

концентрируют в виде иодидного комплекса, который экстрагируют рествором трибутилфосфата в гексане. Радиоактивность изотопоь  $203 \, \text{Hg}$  и  $197 \, \text{Hg}$  измеряют в экстракте по 8 ликам при 279 и 77 к3В соответственно [220]. Для отделения ртути из облучениях проб вод используют метод дистилляции [221], а также комбивированные методы, сочетающие дистилляцию с последующим электроссажнением ртути на катоде из золотой фольги [222].

Для определения ртути с высокой чувствительностью используы: её каталитические действия в реакциях окисления-восстановления и реакциях замещения. Описан кинетический метод определения ртути в объектах окружающей среды по каталитическому действию ртути (П) в реакции взаимодействия и-нитрозодифениламина с  $R_4(Fe(CS)_b I)$ ; предел обнаружения ртути  $2 \cdot 10^{-8}$  M [223].

Определение ртути в твердых природных объектах инструментальным нейтронно-активационным метолом проводится после 10-20 часового облучения в потоке нейтронов плотносты:  $1\cdot 10^{12}-2\cdot 10^{13}$  см $^{-2}$  с $^{-1}$  и выдержки 2-3 дней по аналитическому радисизотопу h - 203. В зависимости от природы объекта анализа достигаются пределы обнаружения –  $4\cdot 10^{-2}$ -1  $10^{-4}$ % масс  $\{224,225\}$ .

В работе [226] разработана методика инструментального определения II элементов (Se, Cz, Fe, Po, Sn, Se, Ro, Aq, Sb, We и #q) в костной ткани активизацией нейтронами реактора. Для исследования использовали образцы костной ткани человека, высушенные до постоянной массы с помощью криотенного диофилизатора, измеренные под прессом и гомогеневирозанные в агатовой ступке. Образцы помещали в пакетики из алюминиевой фольги, которые размещали в кварцевой ампуле. В качестве эталонов использовали синтетические биостандарты № 1, 2, 3, разработанные и изготовленные в ИФ АН Груз. ССР [227]. Запаянную кварцевую ампулу с пробами и эталонами в защитном контейнере из алюминия облучали в "мокром" канале реактора [228] при температуре 80°C в течение 84.5 ч., интегральный поток нейтронов составлял при этом  $1,4\cdot 10^{19}$ нейтр.см $^{-2}$ . После 90+100-дневной выдержки проводили измерение проб и эталонов в одинаковой геометрии на гамма-спектрометре. Идентификацию радиоизотопов проводили по энергии гамма-излучения. Количественное определение элементов проводили относительным способом, сопоставляя интенсивности аналитичесь ких фотопиков в спектрах проб и эталонов. Для ртути обнаружены

диапазоны концентраций  $5 \cdot 10^{-6} - 7.6 \cdot 10^{-4}\%$  от массы сухой кости. Данный метод может быть использован для определения микроэлементного состава костной ткани в экспериментальных исследованиях.

Авторы [229] определяют в горных породах и минералах 24 элемента нейтронно-активационным методом из одной навески в диапазоне содержаний  $1\cdot 10^{-7} - 40\%$ .

Нейтронно-активационный анализ обеспечивает низкий предел обнаружения микроэлементов в природних водах, но результаты сильно зависят от содержания сопутствующих элементов и макро-элементов ( Nu , Et , 82 и др.). Поэтому применяют предварительное концентрирование экстракцией, сорбцией, осаждением, соосаждением и др. [230]. Так, использовали в качестве матрицы при соосаждении большой группы р- и d-элементов из природных вод с гексаметиленаммонийгексаметилендитиокарбаминатом (ГМА - ГМДГК) [231] с последующим их нейтронно-активационным определением.

В результате исследований установлены оптимальные условия предварительного концентрирования Au, Eg, Co, Ce, Fe, Hg, Eo, So, No, N

Предложен способ концентрирования токсичных элементов кадмия и цинка в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов (в них содержится тяжелых металлов  $\sim 10^{-7} - 10^{-5} \text{ г/л}$ ) осаждением І-фенил-2,3-диметилпираволон-5-тионом (тиопирином) для последующего нейтронно-активационного определения [235]. Преимущество предлагаемого метода заключается в сокращении времени подготовки проб в 4-6 раз и предупреждении потерь исследуемых элементов, которые наблюдаются при концентрировании простым упариванием до сухого остатка [236].

При анализе уровней содержании растворимых форм ртути, кадмия, свинца, серебра, селена, сурьмы, висмута, меди, марганца, кобальта, железа, цинка, золота и ванадия в воде озера Сары-Челек на различных глубинах [237], в районе Берингова моря и на океанской станции "С" в Атлантическом океане [238] применяли нейтронно-антивационный анализ концентратов, полученных в полевих условиях соосаждением металлов с 8,8<sup>1</sup>-дихинолилдисульфидом.

С 1979 по 1981 гг. проводились исследования пространственного и временного распределения различных форм физиологически активных микроэлементов ( ½n, 0d, ±g, 0o, ±g, 0o) в водах Азовского, Черного и Эгейского морей с применением нейтронно-активационного анализа [239]. Для этого выполняли экстракционное концентрирование определяемых элементов в виде диэтилдитиокармаминатов хлороформом при pH = 6...8. Этот способ дает возможность достигать значений коеффициента концентрирования, равных  $10^6$  [240,241]. Мониторинг микроэлементов осуществляли научно-исследовательские суда. Концентрация ртути, определенная методом НАА, в Азовском море составила: 0,34 мкг/л - в поверхностном слое; 0,55 мкг/л - в природном слое; в Черном море: 0,47 мкг/л в поверхностном слое; 0,22 мкг/л - в поверхностном слое и 0,23 мкг/л на глубине (45 - 1215 м)

Однако нейтронно-активационный метод требует дорогостоящей аппаратуры, высококвалифицированного обслуживающего персонала, сложен в эксплуатации. В связи с этим определенный интерес представляет использование для целей мониторинга радиоизотопных методов анализа.

#### 2.3.2. Радиоизотопные методы

Радиоиндикаторные (радиоизотопные) методы анализа позволяют решать такие задачи, как определение следовых количеств элементов в веществах высокой чистоты, мониторинг загрязнений окружающей среды при анализе состава атмосферных аэрозолей, выпадений, природных и сточных вод, почв, а также растительных и животных объектов. Радиоизотопные методы надежно гарантируют идентификацию определяемого элемента, обладают достаточно высокой чувстыватьностью и позволяют повысить правильность и воспроизводимость анализа. Креме того, эти методы не требуют дорогостоящей аппаратуры, позволяют работать с низким уровнем радиоактивности, что делает их незаменимыми для использования в малых лаборатомах, на научно-исследовательских судах, в условиях высокогорных станций, в экспедиционных и полевых условиях. Это особенно

важно при анализе водчых проб, т.к. операции подготовки и хранения водных проб чреваты потерями и загрязнением их посторонними элементами.

При анализе загрязненности окружающей среды тяжелыми металлами концентрации определяемых элементов могут находиться в интервале от  $10^{-3}$  до  $10^{-8}$ %. Потенциальная же чувствительность денных методов может обес ечить предел обнаружения  $10^{-6} - 10^{-8}$ %. Важным преимуществом рассматриваемых методов является то, что
кроме задачи количественного анализа элементов, они, в сочетании с экстракцией, дают информацию о формах их нахождения, составе соединений, распределении элементов.

В настоящее время имеется большой круг радиоиндикаторных методов с большим диапазоном возможностей, которые позволяют выбрать тот или иной метод в зависимости от поставленных задач.

это – методы изотопного разбавления (ИР) в обычном и субстехиометрическом вариантах, суб-, супер-эквивалентный вариант метода ИР /242/, метод изотопного обмена и метод радиактивных реагентов. Названные методы нашли применение в анализе объектов окружающей среды для эпределения токсичных элементов ( $\mathcal{H}_{\mathbf{q}}$ ,  $\mathcal{C}_{\mathbf{d}}$ ,  $\mathcal{A}_{\mathbf{S}}$ ,  $\mathcal{C}_{\mathbf{u}}$  и т.д.) с пределом обнаружения  $10^{-5}$  –  $10^{-7}$ %.

Метод субстехиометрического топного разбавления. Принцип субстехиометрии, предложенный в радиоаналитической химии, основан на применении аналитических реакций, протекающих количественно, но при недостатке реагента (или одного из реагирующих компонентов) относительно стехиометрически необходимого количества определяемого элемента. Теория субстехиометрического выделения хорошо разработана, особенно для экстракционных систем. Здесь немалая заслуга принадлежит советским ученым. Создани новые направления в теории субстехиометрии - вытеснительная х и о м е т р и я, основанная на обменных экстракционных реакциях (вытеснительные реакции все чаще стали использовать в радиоаналитических методах для увеличения чувствительности); изотопного обмена, нашедшая приреакция менение при анализе объектов окружающей среды; р е д о к с с у б с т е х и о м е т р и я - применение окислительно-восстановительных реакций в комплексе с соосаждением, экстранцией для определения следов элементов с различной степенью окисления.

Таким образом, в радиоаналитической химии появилось новое направление — субстехиометрический анализ, который позволяет по-новому рассматривать равновесие реакций (экстракционных, ио-нообменных и др.) в условиях высокого разбавления и недостатка реагента (изменения рН, состава соединений, кинетики), предлатает новые методы расчета констант экстракции и обмена, времени жизни комплексов и использует кинетический фактор для выбора реагента при субстехиометрическом выделении.

Для проведения анализа методом ИР к образцу добавляется известное количество определяемого компонента, меченное родисактивным изотопом. Радиоактивность и химическое состояние добавленного вещества должны быть известны. После гомогенизации смеси и прохождения изотопного обмена выделяют часть изучаемого компонента явбым способом и определяют её радиоактивность и массу.

Искомое количество вещества в анализируемой смеси определя-

ется , как:

$$W_X = \left( \frac{f_0 \cdot W_1}{f_1 \cdot W_0} I \right) \cdot W$$

где  $\mathcal{W}_{\sigma}$  - масса добавленного меченного вещества,

 $\mathcal{W}_{\!\!J}$  - количество вещества, выделенное из смеси после изотопного разбавления,

 $\mathcal{A}_o$  - радиоактивность добавленного вещества,

A: - радиоактивность выделенной части.

Радиоактивность вещества, отнесенная к его массе, дает величину удельной радиоактивности  $\mathcal{S}_{\mathcal{O}}$  и  $\mathcal{S}_{\mathcal{I}}$  :

$$S_o = \frac{A_o}{W_o} \quad ; \qquad \qquad S_1 = \frac{A_1}{W_1}$$

поэтому  $\mathcal{W}_{\chi} = \mathcal{W} \left( \frac{\mathcal{S}_{\sigma}}{\mathcal{S}_{d}} - f \right)$  — это основное уравнение метода ИР

При субстехнометрическом ИР не нужно определять удельную активность, а, следовательно, и массу выделенного соединения. Это поволяет увеличить чувствительность метода ИР до  $10^{-5} - 10^{-7}\%$  и преведить определение только по измерению активности выделенных препаратов. При этом повышается избирательность и экспрессиость анализа. При субстехнометрическом ИР для расчета исходного содержания элементов в образце пользуются калибровочными

графиками вависимости активности от концентрации. В настоящее время известно около десяти субстахиометрических вариантов.

Методика, свободная от определения  $\mathcal{S}_{\theta}$  и  $\mathcal{S}_{f}$  была предложена в 1961 г. Ружечкой и Стары и приобрела известность как субстежиеметрический метод. Авторы определили большое число элементов этим способом [243].

Метод состоит в следующем: к образцу, содержащему  $W_{\chi}$  исследуемого вещества, прибавляется известное количество меченного соединения того же вещества  $W_{\theta}$ . Создаются условия для изотопного обмена. Затем к растворам, анализируемому и меченному, добав ляются равные (субстехиометрические относительно  $W_{\theta}$ ) количест ва реагента, и прореагировавшая часть элемента различными способами отделяется от непрореагировавшей. Измеряются радиоактивности  $\Lambda_{\chi}$  и  $\Lambda_{\theta}$  выделенных аликвотных частей и для расчета  $W_{\chi}$  используют уравнение:

$$W_X = W_0 \left( \frac{S_0}{S_1} - 1 \right) = W_0 \left( \frac{A_0 \cdot W_{borg}}{A_X \cdot W_{borg}} - 1 \right) = W_0 \left( \frac{A_0}{A_X} - 1 \right)$$

где  $\mathcal{W}_{\text{выд.}}$  - количество выделенного вещества, прореагировавшего с реагентом. При анализе это значение не определяют.

Метод двойного изотопного разбавления с применением изотопов высокой удельной радиоактивности. Определяемое количество злемента X находят в этом варианте методом субстехиометрического ИР:

$$\chi = \frac{A_2 Y_2 - A_1 Y_1}{A_1 - A_2}$$

где  $\mathbf{A}_1$  и  $\mathbf{A}_2$  - интенсивности счета проб, выделенных из анализируемого раствора, содержащего (  $\frac{\mathcal{Y}_2}{2}+\mathbf{X}$ ) (  $\frac{\mathcal{Y}_2}{2}+\mathbf{X}$ ) определяемого элемента,  $\frac{\mathcal{Y}_3}{2}$  и  $\frac{\mathcal{Y}_2}{2}$  известные нерадиоактивные добавки элемента.

В этом методе в обе равные порции раствора вводят разные количества радиоизотопа определяемого элемента высокой удельной радиоактивности ("без носителя"). Особенность данного метода заключается в том, что субстехиометрическое количество реагента находят, проводя экстракционное титрование с радиоактивным инди катором в условиях проведения субстехиометрического выделения образцов. Количество реагента для субстехиометрического выделения находят из количества реагента, необходимого для достижения точки эквивалентности.

Субстехиометрическое выделение экспериментально изучают следужщими способами:

- 1. Устанавливают оптимальное значение рН для серии растворов, седержащих известные увеличивающиеся количества определяемого элемента, меченного одинаковыми количествами радиоизотопа; если необходимо, добавляют буфер или маскирующий агент, затем добавляют равные субстехиометрические количества реагента и производят выделение подходящим методом. При этом должна получаться определенная зависимость, выражаемая кривой с плато, на котором будут получаться воспроизводимые результаты. Воспроизводумость зависит от рН раствора и от концентрации реагента: чем меньше концентрация, тем выше рН и тем меньше область воспроизводимого субстехиометрического выделения.
- 2. К каждому из серии растворов, содержащих известные воэрастающие количества радиоизотопа исследуемого элемента, добывляют равные количества неактивного элемента и, после достижения полного изотопного обыена, установления определенного рН раствора одновременно проводят субстехиометрическое выделение элемента равными количествами реагента. Прямолинейная зависимость между возрастающим количеством выделяемого элемента и его активностью соответствует хорошей экспериментальной воспроизводимости. Это справедливо в том случае, если используют радиоизотоп без носителя или содержащий количество элемента, которым можно пренебречь.

Требования, предъявляемые к реагентам, применяющимся в субстехиометрических реакциях для определения следовых количеств элементов, следующие: 1) Реагенты должны быть устойчивы в разбавленных растворах; 2) Количественно расходоваться на образование комплексов; 3) Образовывать комплексы, легко стделяемые от избытка непрореагировавших металлов.

Чаще всего приденяют хелатообразующие реагенты, одним из котерых является 8-меркаптохинолии (тиооксин). Высокая устойчивость, малая растворимость в воде и хорошая в органических растворителях, интенсивная окраска комплексов, чувствительность к изменению рН - все это выднигает тиооксин и ряд его производных в перспентивные органические реагенты.

Изучены условия субстехиометрического выделения тяжелых ме-

таллов. Эни включают: изучение зависимости степени экстракции кемплексного соединения от количества введенного реагента при рН водной фазы, соответствующем максимальной экстракции в условиях избытка реагента. Время экстракции увеличивается при этом до 5 мин. и более. Полученные кривые радиометрического титрования показывают состав комплекса элемента с реагентом, и по ими можно предварительно оценить возможность субстехиометрического выделения элемента в виде комплекса с данным реагентом.

Авторами [244, 245] показано определение микроколичеств ртути, кадмия, меди, цинка, сурьмы, серебра, мышьяка и свинца субстехиометрическим ИР с тиооксином в качестве реагента. Ограничением данного определения может быть только отсутствие радионизотопа, подходящего по ядерным характеристикам.

Метод субстехиомотрического ИР наиболее точен и воспроизводим в случае анализа природных вод и других объектов, которые нужно подвергать предварительной обработке для перевода в раствор. При определении ртути регистрация у налучения радиоизотопа ртуть-203 производится на любой установка, регистрирующей у налучение. Метод ИР с субстехиометрическим выделением обла дает рядом преимуществ перед другими методами определения следов ртути в водах. Вследствие летучести ртути и её соединений, концентрирование образцов как холодным, так и горячим упариванием не пригодно для последующего определения ртути. При анализе методом субстехиометрического ИР определение следов ртути проводится прямо в растворе образца. В качестве реагентов можно использовать 8-меркаптохинолин и его производные [244].

Авторы [237] определяли ртуть, жедь, серебро и свинец в водах озера Сары-Челек, используя самый чувствительный вариант субстехиометрического ИР - прямое субстехиометрическое разбавление. Методом двойного ИР с применением изотопся без носителя было определено содержание кадмия, цинка, селена, ванадия, железа в водах этого озера. Определение проводилось в полевой лаборатории. Авторами проведена статистическая обработка первичных данных и рассчитаны коэффициенты парной корреляции для микроэлементов в поверхностном слое вод озера. Для элементов, имеющих высокие коэффициенты корреляции, составлены уравнения регрессии, позволяющие проводить оценку содержания каждого из элементов в поверхностных водах озера приз известной концентрации другого элемента.

Наряду с использованием метода ИР был проведен текже нейтронно-активационный анализ концентратов, полученных в полевых условиях путем соосаждения металлов с  $8.8^{\frac{1}{2}}$  – дихинолилдисульфидом. Данные определений микроэлементов этими двумя методами коррелируются.

Для определения содержания ртути и цинка в районе Верингова моря и на океанской станции С в Атлантическом океане применяли метод ИР со субстехиометрическим выделением с 8-меркаптохинолином в качестве реагента [238], вариант по схеме многократного изотолного разбавления [246]. Для определения радиоактивности препаратов  $H_0$ -203 и M-65 применялась аппаратура геофизической лаборатории научно-исследовательского судна - 120-канальный анализатор ( $\mathcal{A}u$ -128), датчик УСД-I, детектор излучения - монокристалл MaT размером  $40 \times 40$ . Относительная радиоактивность находилась по площади фотопиков. В исследуемых районах концентрации M находятся в пределах I – I5 мкг/л,  $\tilde{x}j$  – 0,0I – 0,I мкг/л. Полученные методом многократного ИР экспериментальные данные ссгласуются с результатами нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного анализов береговой даборатории и ранее опубликованными в литературе данными работ, в которых исследовались зоны Мирокого океана, удаленные от источников ангропогенного загрязнения [232-234. 247, 248].

В целях мониторинга применяли метод ИР со субстехиометрическим выделением элементов для определения ртути, цинка, адмия и меди в костных ткенях мелких млекопитающих и в растениях, отобранных в районе горного массива Уральского регисна [249]. Для растительных образцов уровни содержания ртути найдены от 0,27 до 0,60 мкг/г сухого вещества; для мелких животных - от 1,74 до 2,72 мкг/г сухого вещества. Результаты определений методом ИР ссгласуются с данными, полученными другими методами (нейтренно-активационным и атомно-абсорбционным).

Таким образом, метод ИР и его варианты применимы для определения содержания ряда токсичных элементов в воде, донных отложениях, в тканях растений и животных, т.е. в абиотических и биотических оредах, обеспечивая предел обнаружения  $10^{-6} + 10^{-8}\pi$ .

## 2.4. Инверсионно-вольтамперометрические методы Н.Ф. Захарчук

Для широкого внедрения того или иного физико-химического метода контроля примесного составы вод необходимо, чтобы метод обладал достаточно высокой чувствительностью и избирательностью. был экономически оправданным и имел приборное обеспечение. Среди известных электрохимических методов ионометрия, инверсионная хронопотенциометрия, полярография и инверсионная вольтамперометрия в наибольшей мере отвечают названным требованиям.

В [250] обстоятельно рассмотрена литература, касающаяс применения ионометрии в анализе ионного состава природных и сточных вод, поэтому в данном обзоре мы не обсуждаем достоинства и педостатки этого метола. Возможности хронопотенциометрии достаточно полно освещены в [251-254].

Для обоснованного ответа на вопрос, заслуживает ли полярография и вольтамперометрия широкого признания и внедрения в практику анализа природных объектов, Берзиер [255] сопоставил аналитические характеристики (селективность, экспрессность, пределы обнаружения) ряда используемых в настоящее время для этих целей методов: гравиметрия, поляриметрия, спектрофотометрия, епектрофлуориметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия (AAC), милс-спектромотрия, ядерно-физические методы, современные методы - полярография и вольтамперометрия. По мнению автора [255] методы ААС, дифференциальной импульсной полярографии и инверсионной вольтамперометрии (ИВА) равноценны и значительно превосходят другие, а пределы обнаружения (ПрС) адсорбционной ИВА наиболее низкие. Отличительной особенностью полярографии и вольтамперометрии по сравнению с выше названными методами является возможность определения органических и металлорганических соединений, идентификация не только суммарной концентрации того или иного элемента, но и отдельных физико-химических форм существования его ионов в растворах. В обворе [256] подробно опизаны теоретические принципы применения методов полярографии и вольтамперометрии для контроля степени загрязнения окружающей среды неорганическими, органическими и металлорганическими соединениями, перспективы определения следовых количеств  $\hat{G}(\cdot)$ , [# . NI . DO . Mo. 16 . Me . 17 . 10 . Cold", North , 3/1/2" n Vis . . . также альдегидов, детергонтов, азокрасителей, нитрозоаминов и

металлорганических соединений  $\mathcal{H}_{\mathcal{G}}$  ,  $\mathcal{S}a$  ,  $\mathcal{F}_{\mathcal{D}}$  , u  $\mathcal{A}_{\mathcal{S}}$  .

Анализируя возможности полярографии и вольтамперометрии при определении неорганических и органических веществ в природных волах, воздухе, почве, растениях и других объектах окружарщей среды авторы [257] отмечают как достоинства, так и ограничения полярографии постоянного и переменного тока, осциллографической, квапратно-волновой импульсной и инверсионной вольтамперометрии, оценивают их ПрО. По их мнению, постоянно-токовая и импульсная полярографии карактеризуются достаточно высокой чувствительностыр и селективностью при определении  $\mathcal{C}\mathfrak{U}$  ,  $\mathcal{C}d$  ,  $\mathcal{N}l$  ,  $\mathcal{M}\pi$  ,  $\mathcal{M}\eta$  ,  $\mathcal{N}H_{\mu}^{-l}$ Sb , Pb ,  $P\ell$  и  $\ell^{\prime}r$  . Анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВА) с ртутным, золотым, платиновым или стеклоуглеродным электродом позволяет определять пико- и нанограммовые количества  $\ell u$  , N i ,  $\ell \sigma$  ,  $\ell \delta$  ,  $\delta m$  ,  $\ell d$  ,  $\delta \ell$  ,  $\ell \ell$  ,  $\ell \delta \ell$  ,  $\ell \ell \sigma$  в водах, почвах и биологических матрицах. Для определения микро- и нанограммовых количеств анионов (галогенидов,  $SP^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $S^{2}$ , MadA,  $\mathcal{W}^{Q_4^2}$ и  $\mathcal{V}_{Q_3}^{-}$ ) используют катодную ИВА. Ещё ранее Люберт отметил [258], что современные методы полярографии и вольтамперометрик имеют практически одинаковые достоинства при определении следовых количеств токсичных металлов ( Pb , Cd ,  $T\ell$  ,  $\mathcal{H}c$  , As , BO ) в воде, но использование полярографических методов частично связано с токсичностью ртути. Применение твердых электродов, в том числе ртутно-графитового или ртутно-пленочного в вольтамперометрии, в известной мере снимают это ограничение [259].

Нюрнберг [260] подробно обсуждает роль вольтамперометрических методов в химии следов металлов, находящихся в природных водах и атмосферных осадках. Под химией следов металлов предложено понимать совокупность процессов, связанных с попаданием следов металлов в воды рек, озер, морей и океанов, а также атмосферных осадков, включая и твердые частицы, например, пыли и варозоли. Корректность заключения о причине и степени загрязнения вод и осадков токсичными тяжелыми металлами целиком зависит от точности контроля состава рассматриваемых объектов. Наиболее перспективны для данных целей, по мнению автора [260], вольтымперометрические методы.

Особое место занимают инверсионные варианты вольтамперометрии из-за достаточно низких ПрО, высокой разрешающей способности и возможности надежного детектирования различных физико-химических форм нахождения следов металлов в природных и сточных

водах. В связи с этим подробно рассмотрены отдельные варианты инверсионных методов вольтамперометрического анализа, включая различные режимы поляризации индикаторного электрода. В работе оценены возможности адсорбционной вольтамперометрии - успевно развивающегося направления в электрохимическом анализе вод.Детально рассмотрены основные этапы пробоотбора и пробоподготовки, необходимые при следовом анализе природных и сточных вод, а также атмосферных осадков. Показаны наиболее перспективные направления дальнейшего развития вольтамперометрического анализа применительно к рассматриваемым объектам.

Преимущества анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВА) в области анализа природных вод по сравнению с рядом современных методов обоснованы Голимовским и Сикорской [261]. Достигнуты более низкие, чем в методе ААС, пределы обнаружения и погрешности. Такие же аналитические характеристики ИВА по сравнению с ААС, нейтронно-активационным анализом (НАА) и атомно-флуоресцентным анализом достигнуты при определении  $\mathcal{C}u$  , Fb ,  $\bar{v}G$  и  $\partial R$ в океанической взвеси [262]. Результаты определения  $\ell(d)$ ,  $\ell(b)$  и  $\mathcal{C}u$  в образцах мор $\varepsilon$ кой воды [263] и  $\mathbb{R}_7$  ,  $\mathcal{C}u$  ,  $\mathcal{P}_6$  ,  $\mathcal{C}u$  , а также  $\mathscr{H}$  и  $\mathscr{M}_{\mathcal{T}}$  в растворительных материалах [264] методом АИВА и А $\mathscr{M}$ хорошо согласуются. Получено соответствие с паспортными данными стандартных материалов сравнения [264]. Неко эрые проблемы тесрии и практического использования АИВА при определении следовых количеств метал зв в природных водах обсуждены в работе [265]. Кроме того, опубликован критический обвор [266] инверсионных электрохимических методов контроля загрязнений водных объектов, охвативший практически все работы, появившиеся в печати до 1984 года. Представлены данные, полученные при анализ $\epsilon$ воздуха, вод, почв и биологических материалов методами АИВА в постеяннетоковом и дифференциальном импульсном вариантах 267 Наибольшее внимание при этом уделено обсуждению возможностей АМВА для определения физико-химических форм существования металлов в водах - " Speciation wantess".

На специальном совещании стран НАТО, посвященном биохимии морей, было представлено более десятка сообщений о биохимическом составе примесных компонентов воды и взаимодействии токсичных металлов с содержащимися в воде компонентами органического происхождения и образовании при этом ещё более токсичных соединений. Например, Пиотрович и сотрудники [268] в результате об-

работки данных, полученных методом АИВА при анализе вод пяти точек Мексиканского залива в течение нескольких сезонов, показали, что фульво- и гуминовые кислоты, обнаруженные непосредственно в морских водах, взаимодействуют с кадмием, медью и цинком на уровне содержаний этих металлов (  $\delta \pi$ ,  $\mathcal{C} d \gg 0.02$  нмоль/кг и  $\mathcal{C} u \gg 0.3$  н моль/кг). В искусственных образцах при рН соответствующих вод фульвокислоты взаимодействуют с цинком, а кадмий и медь практически не вступают с ними в реакцию за время цикла превращения планктона и бактерий. Механизм взаимодействия ионов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами отличатся заметной сложностью. Проблема отбора, хранения и предварительной химической обработки для сохранения физико-химических форм в связи с этим является не менее важной, чем разработка методов их обнаружения [ 267-270] .

Нюрнберг и Валента [269] рассмотрели возможности и перспективы использования различных вариснтов вольтамперометрии для выяснения химических форм нахождения микросодержаний тяжелых металлов в морских водах. Отмечается, что высокая селективность вольтамперометрии и простота выполнения определений в сочетании с высокой чувствительностью и точностью обусловливает широкое применение метода при исследовании процессов комплексообразования и ассоциации с участием  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  моль/кг таких металлов, как  $\mathcal{Cd}$ ,  $\mathcal{Pb}$ ,  $\mathcal{Im}$ ,  $\mathcal{Cd}$ ,  $\mathcal{Hg}$ , что весьма важно с точки зрения экологических исследований и биохимии морских вод. Возможности различных вариантов вольтамперометрии проидлюстрированы рядом конкретных примеров . Высказаны соображения по дальнейшей модернизации вольтамперометрических методов применительно к изучению состояний металлов в морской воде.

В [270] показано, что тяжелые металлы ( Pb, Eu, Ed, An, Hg и др.), оказывающие токсичное действие на человеческий организм, могут находиться в природных водах как в растворенном состоянии, так и входить в состав суспензированных в водах твердых частиц или адсорбироваться на них. Обсуждены причины перехода маталлов из растворенных форм в состав частиц ила, песка, планктона, бактерий и влияние на этот процесс солевого состава проб, рн, содержания растворенного кислорода, количества и формы металлов и твердых частиц, реакции комплексообразования. Сформулированы основные требования к метрологическим характеристикам метолов контроля содержаний и форм нахождения тяжелых металлов

в природных водах на базе предложенной основной схемы проведения анализа вод.

На основании большого материала сделан вывод, что по большинству показателей вольтамперометрические методы наиболее пригодны для решения поставленных перед аналитиками задач. Дана оценка возможностей этого метода для диагностических и кинетических исследований физико-химии растворов, приводятся формы и объемы информации, получаемой при использовании вольтамперометрических методов. Высказан ряд прогнозов по дальнейшему применению этих методов как средства идентификации форм нахождения тяжелых металлов в природных водах.

Нельсен и Лунд [271] разработали схему определения слабо и прочносвязанных ДД, РБ и ДД в растворенной и осажденной фракциях морской воды. Методом дифференциальной импульсной АИВА установлено, что основная часть свинца (≤ 400 мкг/л) асоциирована с твердыми частицами и находится в осажденной фракции вод, тогда как кадмий (≤ 0,058 мкг/л) присутствует только в растворенной форме. Медь занимает промежуточное положение, частичнаходясь в растворенной и ассоциированной формах.

Австрийский ученый-электроаналитик Флоренс [272, 273] много

исследований посвятил разработке специальных физико-химических методик изучения токсичности тяжелых металлов по отношению к водной биоте. Для оценки токсичности этих метадлов по отношения к водным организмам и для понимания переноса токсичных элементов в реках и эстуариях необходимо определение форм существования металлов в природных и сточных водах. Среди методов, применяемых для решения сформулированной здесь задачи, электрохимические методы анализа обладают рядом несомненных достоинств: из-за зысокой чувствительности позволяют проводить анализ природных вод с концентрацией металлов на уровне мяг/л и нг/л; 2) позволяют оптимизировать условия анализа таким образом, что только комплексы металлов с заданной скоростью диссоциации ста новятся электрохимически активными; 3) позволяют дифференцировать различные степени окисления металлов, например,  $\mathcal{F}e(2i)/$ То /3×1 . Ру (УН/Си 24) ; СУК+) /4°С/34 и др. На примере ме ди показано влияние различных органических комплексующих агентов на токсичность меди по отношению к микроорганизмам в морской воде. На основании электрохимических данных предложена инторирегания наблюдаемых явлений.

С помощью метода АИЗА изучено влияние катионных, анионных и мейтральных ПАВ и гуминовых веществ на высоты и потенциал пиков  $\mathcal{C}_{\mathcal{U}}$  ,  $\mathcal{F}_{\mathcal{U}}$  и  $\mathcal{E}_{\mathcal{U}}$  при проведении анализа искусственных раствовов, иммитирующих состав морских вод [274]. Рассмотрены возможности применения этого метода для изучения и количественной оценки форм существования свинца в поверхностных [275] и морских [276] водах. Метод ИВА с анодной (АИВА) и катодной регистрашией аналитических сигналов (КИВА) использованы для изучения взаимодействия различных металлов ( $\ell u$  ,  $\hbar n$  , N i ,  $\ell v$  ,  $\ell l$  и др.) с органическими веществами в морской воде. Рассмотрена роль органических соединений, находящихся в речной и морской воде, в геохимических циклах металлов [277]. В [278] предложен вариант способа изучения физико-химических форм существования следовых жоличеств ионов металлов в природных водах, основанный на построении псевдополярограмм в виде зависимости тока инверсионного анодного пика от потенциала накопления элемента. По сденгу потенциала полуволны псевдо-полярограммы рассчитаны состав и константа устойчивости нитратных и хлоридных комплексов цинка. в растворах (I-х) M по  $NaNO_3$  и хМ по  $Nall_*$ .

С целью выбора оптимального варианта индикаторного электрода для исследования различных физико-химических форм существования ионов металлов в природных водах проведено [279] подробное исследование 4-х типов стационарных ртутных электродов: типа "висячая капля", вращающегося пленочного ртутного электрода, полученного осаждением ртути на стехлоуглеродную подложку в режимах предварительного осаждения и " la Sifu" и ртутного электрода, работающего в условиях вибрации ртутной пленки, так называемого " [0] 34 x є сті по электропа. Электроды сравнивались по ряду основных показателей: достигаемой чувствительности и ПрО; разрешению аналитических сигналов и ширине пиков в дифференциальной импульсной АИВА; форме градуировочных графиков; воспроизведению ртутного электрода; времени, необходимому для равномерного распределения осажденного метадла в ртути и др. Пример определения меди ( $\Pi$ ) ( $3\cdot 10^{-7}$  и  $9\cdot 10^{-8}$  М для элентрода типа "висячая капля" и ртутно-пленочного соответственно) дает основание считать пленочный электрод с вибрационным перемешиванием ртути наиболее подходящей системой для решения сформулированной задачи, посмольку этот электрод имеет наивысшие помазатели по большинству параметров.

Результаты определения следов металлов методами ИВА в исходных пробах вод дают информацию с концентрации лабильных электрохимически активных форм ионов. При использовании метода добавок эта информация может быть серьезно искажена в том случае, когда происходит комплексообразование электроноактивных частиц, включающих определяемые элементы [280]. Нельсон [281] показал, что в зависимости от лабильности и устойчивости образующихся физико-химических форм, например,  $\Omega \in \{2+\}$ , возможны различные механия и процесса восстановления. Эти погрешности необходимо скомпенсировать с помощью корректных градуировочных графиков или устранением органических веществ.

Брайниной и сотрудниками [282] изучено влияние ряда органических веществ, моделирующих состав природных и сточных вод на результаты определения  $\mathcal{E}a$  , Pb и  $\mathcal{E}a$  методом AVBA с использованием графитового электрода. Полученные результаты показали, что при определении ионов металлов в водах необходимо предваритель ное разрушение органических веществ (особенно при определении  $\mathcal{P}b$  и  $\mathcal{L}u$  ) с помощью УФ-облучения или электрохимической обработкой раствора. Для уменьшения величины холостого опыта в процессе пробоотбора и обработки проб при вольтамперометрическом определении ультра-следовых количеств  $\ell \ell \ell$  ,  $\mathcal{P} \ell$  ,  $\ell \ell \ell$  ,  $\mathcal{H} \zeta$  ,  $\mathcal{N} \ell$ предложены [283,261] необходимые меры предосторожности. Рассмотрено использование контролируемой атмосферы, особочистых реактивов и посуды, правильных приемов отбора и хранения проб, их УФ-облучение и другие способы обработки для разрушения органических веществ , а также контроль чистоты электродов, примняемых при вольтамперометрии с предварительным накоплением. Исследование работы трех типов электродов [284] : вращающегося мембранного, покрытого ртутной пленкой, ртутно-капельного и ртутного пленочного показало, что при использовании мембранного ртутно-пленочного электрода для определения следовых (8,9·I0<sup>-7</sup> M) концентрации Pd(II) сорбция органических веществ сказывается в значительно меньшей мере, чем в тех же условиях при использовании двух последних электродов. Предложен способ [285] электра химической генерации ртутно-графитового электрода (РГЗ) с пери: дическим растворением пленки ртути в разбавленной  $^{-1}N \Omega_3$  и восстановлением поверхности электрода водородом. Это решает проблему использования РГЭ в непрерывных вариантах ИВ-анализа.

С этой же целью рекомендуют использовать проточный электрод

[286]. Авторы работы [287] проверили несколько способов подготовки проб при анализе природных вод методом инверсионной вольтамперометрии на содержание SR, CC, PE и CC : сухое оволение с окислителями, УФ-облучением образцов без и с добавками различных веществ. Исследсвано влияние количества окислителей, времени облучения, перемеливания, температуры на полноту и скорость разрушения органических веществ. Выявлены преимущества способа УФ-облучения с добавками муравьиной кислоты: сокращение времени анализа за счет совмещения двух операций — пребологотовки и удаления кислорода; устранение баллонов со сжатым инертным газом; возможность создания системы непрерывного автоматического контроля качества поверхностных вод.

Пля модификации и усовершенствования методик с целью приманения их в автоматизированных вариантях измерений в работе 288 использовали сочетание известных приемов повышения чувствительности и снижения ПрО в методе ИВА: произвольный режим регистрации аналитического сигнала (нивелируется влияние остат точного тока) и высокая скорость линейной развертки потенциала  $(0.4~{
m B~c^{-1}})$ . Анализ морских вод проводили на фоне самой воды, предварительно облученной. Предложен автоматический вольтамлерометрический анализатор для одновременного определения токсичных металлов в воде [267,289] . Обоснована [290,291] целесообразность использования компьютеризированной электрохимической системы для АИВА-анализа морской воды. Одновременное определение величины  $\mathbb{E}_{\mathrm{I}/2}$  , высоты пика и его полуширины в дифференциальной импульсной и квадратно-волновой АИВА [290] и сравнение полученных данных со стандартом позволяет тщательно оцемить характер электродного процесса и установить: 1) можно ли в данном случае применять метод градуировочного графика; 2) влияют ли на результаты анализа присутствующие в воде ПАВ и 3) применим яи метод стандартных добавок. Работа системы проверена на примере определения  $\ell d$  в морской воде.

Автоматическое программирующее устройство к полярографу в жифференциальном импульсном режиме поляривации электрода в виде "сидя" ей" ртутной капли использовано для определения  $\mathcal{L}u$  (от 0,31 до 3,57 мкг/л),  $\mathcal{L}d$  (от 0,06 до 0,17 мкг/л);  $\mathcal{L}n$  (от 1,6 до 9,5 мкг/л) и  $\mathcal{L}b$  (от 0,68 до 3,1 мкг/л) в питьевых минеральмых водах Италии [292]. Метод конкурентноспособен с ААС-аналивом природных вод, промышленных стоков и биоматриц.

Расширен круг фоновых электролитов для метода ИВА с фотохи-мической дезактивацией кислорода [293]. При рН 2-4 рекомендуется муравыная, виниая, лимонная, молочная, малоновая кислоты; рП 6-7 - соли молочной, винной, лимонной кислот; рН I2-I4-соли молочной, винной, лимонной, глутаровой кислот. Разработана экспрессная методика одновременного определения  $\mathcal{E}_{R}$ ,  $\mathcal{E}_{R}$ ,  $\mathcal{E}_{R}$ ,  $\mathcal{E}_{R}$  на фоне 0,5 М муравыной кислоты, обладающая высокими метрологическими и экономическими показателями.

Ускоренная и простая по аппаратурному оформлению методика предложена для определения  $\mathcal{F}a$  ,  $\mathcal{C}u$  ,  $\mathcal{P}b$  ,  $\mathcal{M}a$  и  $\mathcal{F}e$  в сточных водах комбинатов и обогатительных фабрик с использованием РГЭ [294]. Метод производной ИВА применен для определения в природных и сточных водах Са Рь и Са [295]. Выбраны оптимальные условия минерализации пробы, концентрирования и определения  $\mathcal{H}q$  ,  $\mathcal{A}s$  ,  $\mathcal{E}u$  ,  $\mathcal{P}b$  ,  $\mathcal{H}n$  и  $\mathcal{M}n$  из одной порции природной воды с ПрО 10 $^{-7} -10^{-6}$  г/л 296,297 . Рабочими электродами в этом случае служат ртутно-пленочный при определении  $\mathcal{C}d$  ,  $\mathcal{B}$  ,  $\mathcal{E}a$  ,  $\mathcal{S}n$  и  $\mathcal{M}n$  , графитовый с Аи - подложкой при определении Аз и графитовый с Си --подложкой при определении  $\mathcal{H}\phi$ . Ртутно-пленочный электрод формируют на серебряном контакте по стандартной методике. Электроды для определения Аз и Но готовят путем электролиза раствора AG (III) с концентрацией  $1.2 \cdot 10^{-5}$  г/мл в течение 5 мин при  $E_3 = -0.3$  В в первом случае и раствора AG (II) с концентрацией  $I_{1,5}$   $I0^{-5}$  г/мл в течение I5 мин при  $E_{3} = -0.9$  В - во втором. Пропедура анализа сводится к следующему. Сначало определяют содержание ртути. Для этого к 100 мл анализируемой пробы добавляют 5 мл  $\mathcal{H}_2SO_4(I:I)$ , I мл 2%  $\mathcal{H}_2NO_4$  и определение проводят после кипячения аликвотной части раствора в круглодонной колбе с обрат ным холодияьником в течение 10 мин. Для определения остальных элементов к 2000 мл воды добавляют I мл АСС (I:I), раствор или его аликвотную часть упаривают при 100°C с 0.5 мл Н2.504 и I мл 30% Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> до появления белого дыма. После охлаждения к остатку добавляют 2.5 мл 10% НСС, несколько кристаллов  $N_2H_4\cdot H_2SR_2$  и определяют  $A_S$  . Далее раствор в ичейке нейтрализуют и в нем определяют  $\ell d$  ,  $\ell b$  ,  $\ell u$  ,  $\ell m$  и  $\delta R$  . Содержание элементов находят методом добавок. Погрешность определения 🚣 10% относитель ных.

Для улучшения метрологических карактеристик определения  $\ell d$  Pb и  $\ell d$  в природных водах авторы [298] используют фотохими-

ческую подготовку проб.  $\mathcal{CL}$  (П) на уровне  $8\cdot 10^{-8}$  М определяют в моделирующих природную воду растворах с  $\mathcal{S}z=0.097$  на стационарном ртутном электроде [299]. Проведен анализ проб воды из экваториальных широт Тихого океана и донных осадков на содержание  $\mathcal{CL}$ ,  $\mathcal{Pb}$ ,  $\mathcal{CL}$  и  $\mathcal{SL}$  на уровне концентраций 0.1--0.01 мкг/л и 0.1--0.01 мкг/л соответственно 1300]. Разработан простой и быстрый способ определения следов  $\mathcal{CL}$ ,  $\mathcal{Pb}$ ,  $\mathcal{CL}$  и  $\mathcal{SL}$ , связанных с суспензированными твердыми частицами ( $\mathcal{L}$  I мг в 50 мл) в водах бассейнов [301]. 50 мл пробы центрифугируют (3500 об/мин) в тенение 20 мин в специальном автоклавном устройстве. После удаления фильтрата к осадку прибавляют 2 мл 9 м  $\mathcal{H}\mathcal{CDA}$ , по 10 мкл 14 м  $\mathcal{H}\mathcal{NB}_3$  и 28 м  $\mathcal{HF}$ , нагревают на алюминиевой подставке при 1500°С в течение I ч для полного разложения, охлаждают  $\mathcal{L}$ 0 комнатной температуры, удаляют крышку, выпаривают раствор при 100°С

Для определения в морской воде этих элементов в [302] испольвовали ртутно-пленочный электрод, а для устранения образования интерметаллических соединений, особенно мешающих определению цинка, в раствор добавляли  $\mathcal{B}\mathcal{Q}(3+)$ . К 25 мл анализируемой воды, профильтрованной через меморану (0,45 мкм), прибавляют 2 мл 2 М ацетатного буфера с рН 5.8, удаляют кислород током аргона в твчение IO мин и проводят накопление при -0,9 В (нас.к.э.) в течание 5 мин. Анодные пики регистрируют при -0,68, -0,54 и -0,35 В для Са, Рь и Са соответственно. Перед регистрацией следующей полярограммы электрод выдерживают при -0, I В в течение 2мин. Определение 2/2 достигается добавлением в раствор I,5 мкг Ва(3), накопление проводят при -1,25 В в течение 2 мин. Перед - регистрацией новой полирограмым электрод выдерживают при -0,068 в течение 5 мин, чтобы очистить его от образовавшегося при электролизе интерметаллида. Содержание элементов проведят по валибровочному графику. Авторы [302] в отличие от [274] полагают, что буферный раствор с pli 5,8 более пригоден в качестве фона, чем просто анализируемая вода, но не приводят никаких данных о влиянии органического состава морской воды на результаты анализа.

На фоне 2 М RSP2 рН I методом дифференциальной импульсной АИВА с использованием стационарной ртутной капли кроме RP, PA, PA определяют RA и RA в морской воде без предварительной пробоподготовки (303). Амилитуда импульса RA0 мВ, скорость скажирования потенциала RA10.

Ртутно-стеклоуглеродный электрод использован для определения  $\mathcal{C}a$ ,  $\mathcal{P}b$  и  $\mathcal{C}a$  в морской воде также без предварительной пробополготовки [263]. Ячейку заполняют анализируемой водой, подкисленной до рН 2, прибавляют по 25 мл  $1\cdot 10^{-3}$  М  $\mathcal{H}g$  (2+) на каждые 5 мл пробы (до конечной концентрации  $\mathcal{H}g$  (П)  $1\cdot 10^{-6}$ ), пропускают азот 15 мин, устанавливают потенциал -1.0 В на стеклоуглеродном электроде и проводят электролиз в течение 30 мин для получения пленки ртути толщиной  $\sim 100$  нм. Затем снижают потенциал до -0.18, выдерживают электрод при этом потенциале  $\sim 40$  с и проводят накопление  $\mathcal{C}a$ ,  $\mathcal{P}b$  и  $\mathcal{C}a$  при -1.0 в течение 300 с ( все значения потенциала отнесены к нас.к.э.). По окончании электролиза электрод выдерживают 30 с и регистрируют анодную вольтамперную кривую от -1.0 до -0.1 В со скоростью изменения потенциала 0.06

Ртутно-графитовый электрод в методе АИВА применен для изучения возможности загрязнения проб морской воды кадмием, свинцом и медью при фильтрации и хранении [304]. Показано, что при фильтровании через неочищенную мембрану вначале наблюдается выщелачивание, но после попускания I л воды дальнейшее загрязнение сводится к минимуму. При хранении проб в тщательно очищенных полиэтиленовых бутылях при  $4^{\circ}$ С (рН сохраняли равным исходному значению при отборе, т.е. не консервировали) загрязнения свинцом и медью не наблюдалось в течение 3-х месяцев, кадмием – пяти месяцев. Потери свинца и меди при хранении становятся ощутимыми через пять месяцев после отбора пробы. Воспроизводимость результатов (P = 0.95) составляет 8-10%, 3-8% и 5-6% при концентрации  $\mathcal{L}d$  ( $\Pi$ ) – 0.06 мкг/мл,  $\mathcal{P}\mathcal{L}$  – 2.5 мкг/мл и  $\mathcal{L}\mathcal{L}$  – 6.0 мкг/мл соответственно.

Для определения меди в приарктических водах Берингового моря и берегов Аляски применен метод дифференциальной импульсной

анодной инверсионной вольтамперометрии (ДМАИВА) с врадающимся стеклоуглеродным электродом (Су-3) и Су-3, покрытом ргутью в режиме "  $i\pi$  situ". Проанализированы пробы 24-х станций и установлено, что содержание  $\mathcal{C}\mathcal{U}$  (2+) колеблется от 2 до 30 нмоль/кг морской воды при относительной погрешности  $\pm 0$ , 10 [305] .

На примере определения  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{P}b$  и  $\mathcal{C}u$  методом AMBA показано [306], что электрод с нанесенной пленкой пиролитического графита не отличается от Су-Э и может быть успешно использован в качестве подложки для ртути. Пиролитический графитово-ртутный электрод применен для определения микроколичеств  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{P}b$  и  $\mathcal{C}u$  в водах Балтийского моря.

Сочетание полустационарного ртутного электрода (долго не отрывающаяся капля) [292]с ДИАИВА позволило определять 3n, Ca и PB в природных водах [307,308] на уровне  $\gg$  1.72 нг/л при погрешности  $\leq 3\%$ .

Серебряный электрод с большой поверхностью, покрытой ртутью, применен для определения свинца в морских, озерных и питьевых водах методом АИВА [309]. Анолный пик пропорционален концентра ции в области  $I^*10^{-9} - 4^*10^{-7}$  М  $\mathcal{P}b$  (П). При анализе пробы воды, содержащей 3,6 нг/мл  $\mathcal{P}b$  (П),  $\mathcal{S}2 = 0,067$ ,  $\mathbb{R}p0 \cong 0,2$  нг/мл

( $\Pi$ ). Результаты хорошо согласуются с данными импульсной полярографии.

Для определения свинца в морской всде предложен также инверсионный вольтамперометрический метод с быстрым ступенчатым изменением поляризующего потенциала с использованием вращающегося ртутно-пленочног электрода [310]. Метод поэволяет определять  $\sim 0$ , I мг/л Pb (II).

Свинец и серебро определяют в дождевой и речной воде методом АИВА на дисковом углеситаловом электроде на фоне  $H\ell\ell O_4$  с ПрО = =  $1\cdot10^{-9}$  M [311].

Определение следовых количеств  $\mathcal{I}n$ ,  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{P}b$ ,  $\mathcal{C}u$ ,  $\mathcal{S}e$  (4+),  $\mathcal{M}n$ (2+),  $\mathcal{N}i$ ,  $\mathcal{C}o$  в дождевой воде достигается применением метода ДИАИВА со стационарным ртутным электродом [312]. После фильтрования и подкасления анализируемой воды до  $\mathcal{P}i2$  ( $\mathcal{H}\mathcal{C}e$ ) определяют  $\mathcal{Z}n$ ,  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{P}b$  и  $\mathcal{C}u$  из одного раствора пробы. В электролизер помещают 10 мл воды, удаляют кислород в течение 4 мин, проводят накопление указанных элементов при -1, 2 В в течение 1-3 мин и после успокоения раствора в течение 30 с регистрируют дифференциальную импульсную анодную инверсионную вольтамперную кривув

до 0,0 В. Затем проводят накопление 32 при 0,0 В в течение 2-5 мин, и носле услокоения раствора в течение 30 с регистрируют катодную инверсионную вольтамперную кривую до -0,8 В. Для определения марганца устанавливают рН 9,0-9,1 (10 М аммиачный буферный раствор), проводят накопление при -1,7 В в течение 5 мин и регистрируют кривую растворения до -1,3 В. После добавления к раствору  $10^{-4}$  моль/л диметилглиоксима определяют 20 и 30 , используя адсорбционное концентрирование комплексов 20 и 30 с диметилглиписсимом на ртутном электроде при -0,7 В в течение 2 мин, после чего регистрируют катодную вольтаперную кривую до -1,3 В. Содержание каждого из указанных элементов находят методом добавок  $100 \sim 1,2$ ; 0,23; 1,4; 0,4; 0,01; 0,24 и 0,76 мкг/мл для 30 , 20 , 40 , 40 , 40 , 40 , 40 соответственно, 40 по соответственно с

Адсорбционное накопление в виде комплекса с пирокатехином на ртутном электроде типа "висячая капля" использовано [313] для катодного инверсионно-вольтамперометрического (КИВА) определения следов меди в природных водах. В качестве фона рекомендуется 0.005-0.01 м буферный раствор ( $\mathrm{pH}=7.7$ ), приготовленный из I м раствора N-2-оксиэтилпиперазин N-2-этансульфокислоты и 0.5 м раствора  $N\mathcal{QOH}$ . Высота инверсионного пика на катодной диф ференциальной импульсной вольтамперной кривой, соответствующал восстановлению  $\mathcal{LU}$  (2+) из комплекса до  $\mathcal{LU}$  (0), линейно изменяется в интервале  $10^{-10}-10^{-7}$  моль/л  $\mathcal{LU}$  (2+). Определению не мещают  $10^{-7}$  моль/л  $\mathcal{F}\mathcal{L}$  (3+),  $\mathcal{B}\mathcal{L}$  (3+),  $\mathcal{L}$  (6+),  $\mathcal{F}\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{L}\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{L}\mathcal{L}$  (6+),  $\mathcal{L}\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{L}\mathcal{L}$  (6+),  $\mathcal{L}\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{L}\mathcal{L}$  (6+),  $\mathcal{L}\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{L}\mathcal{L}$  (6+),  $\mathcal{L}\mathcal{L}$  (6+), 6+0

В питьевой воде методом АИВА определяют  $\mathcal{A}\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{C}\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{F}\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{F}\mathcal{B}$  (2+)  $\mathcal{C}\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{S}\mathcal{E}(4,)$ ,  $\mathcal{A}\mathcal{S}$  (3+) с использованием стационарного ртутного или ртутно-графитового электродов [314-316]. Показано [319], что на фоне анализируемой воды потенциал электролиза -1,3 В обеспечивает выделение всех четырех элементов одновременно и позволяет получать линейные градуировочные графики от 0 до 100 мкг/л  $\mathcal{E}\mathcal{A}$  (П) и  $\mathcal{P}\mathcal{B}$  (П) и от 0 до 500 мкг/л  $\mathcal{C}\mathcal{A}$  (П) и  $\mathcal{C}\mathcal{A}$  (П) и  $\mathcal{C}\mathcal{A}$  (П) и от 0 до 500 мкг/л  $\mathcal{C}\mathcal{A}$  (П) и  $\mathcal{C}\mathcal{A}$  (П) про =2-5 мкг/л. В [315] такое же определение проводят на фоне  $\mathcal{H}^{NO3}$  (рП 1,8) для  $\mathcal{C}\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{P}\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}\mathcal{U}$  и на фоне ацетатного буферного растера (рН 5,0) для  $\mathcal{A}\mathcal{A}$ . Определяют  $\mathcal{L}$  и мкг/л искомых ионов. Показано, что для получения достоверных результатов при анализе водопроводной воды, а также грунтовой большое значение имеет спо-

соб отбора пробы. Содержание тяжелых металлов в водопроводной воде зависит от времени контакта с трубами.

Для увеличения аналитического сигнала при определении  $\ell u$  и  $\ell u$  в раствор вводят  $4\cdot 10^{-4}$  –  $5\cdot 10^{-4}$  моль/л ПАВ [316] : олеата натрия ( $\ell u$ ) и глутаровой кислоты ( $\ell u$ ), в присутствии которых максимальный ток электрорастворения на фоне 0,1 М  $\ell u$  наблюдается при потенциалах 0,4 В ( $\ell u$ ) и  $\ell u$ 0,1 В ( $\ell u$ 0) по отношению к  $\ell u$ 0,4  $\ell u$ 0 по отношению к  $\ell u$ 0,4  $\ell u$ 0 по отношению к  $\ell u$ 0,4  $\ell u$ 0 по отношению к наблюдаемых на анодной вольтамперной кривой растворения элементов, осажденных в присутствии  $\ell u$ 1,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4  $\ell u$ 1,4 ги = 5:1 и  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 1,4 може при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,4 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,5 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 1,5 може присутствии  $\ell u$ 2,4 при соотношении концентраций  $\ell u$ 4,5 може присутствии  $\ell u$ 4,5 може присутствии  $\ell u$ 4,5 може присутствии  $\ell u$ 4.5 може присутствии  $\ell u$ 4 може присутстви

Приведены результаты определения  $\ell d$ ,  $\ell u$ , Ni и  $\ell \ell$  в морских водах на глубине 10-60 м и различных видов снегов районов Гренландии и Земли Франца-Йосифа методом ДИАИВА со стеклоуглеродным дисковым электродом, покрытом ртутью в режиме "  $in\ sidu$ " [317]. Для отбора проб воды и снега разработана специальная конструкция пробоотборников, а для проведения анализов использованы новые вольтамперометрические ячейки. Показано, что найденные содержания (нмоль/кг)  $\ell d = 0.078$ ;  $\ell b = 0.072$ ;  $\ell u = 1.49$ ;  $\ell i = 1.7$  находятся на обычном уровне незагрязненных морских и океанических вод. Найденные содержания металлов в снегах, исключая свинец, оказались ниже, чем сообщалось другими авторами.

С помощью вольтамперометрии проанализирована вода реки Рейн на содержание  $\exists n$ ,  $\ell d$ ,  $\ell u$ ,  $\ell i$ ,  $\ell a$ ,  $\ell l$ ,  $\ell$ 

Для анализа сточных вод предложены ИВА-методики определения микропримесей  $\ell d$  и  $\ell b$  [319] ,  $\ell u$  ,  $\ell b$  ,  $\ell d$  и  $\ell n$  [320] и  $\ell u$  [321]. Индикаторным электродом служит висящая ртутная капля.  $\ell d$  и  $\ell b$  определяют на фоне 0, I M тартрата натрия в присутствии избитка хромат- и  $\ell s$  ( $\ell u$ )-ионов, присутствующих в сточных водах [319].  $\ell u$ ,  $\ell b$ ,  $\ell d$  и  $\ell n$  определяют на фоне 0,0I моль/л  $\ell u$  [320], а фоновым раствором для определения меди является анали-

зируемая вода [321] при различных значениях рН. Влияние рК авторы связывают с устойчивостью органических комплексов  $\mathcal{L}(2+)$ . Рассмотрено также влияние  $\mathcal{U}$ -ионов на потенциал полуволны восстановления  $\mathcal{U}(2+)$ . Показано, что при электроосаждении  $\mathcal{U}(2+)$  при естественном значении рК сточных вод электродный процесс контролируется разрядом частиц  $\mathcal{U}\mathcal{I}$ . Ионы  $\mathcal{U}\mathcal{I}^2$  не влияют на восстановление в этих условиях.

Находит применение в анализе гидросферы метод квадратно-волно вой вольтемперометрии (КВВА) [322-324] .Применением КВВА достигнута более высокая чувствительность для  $\hbar a$  ,  $\aleph \ell$  и  $\ell a$  по сравнению с дифференциальной импульсной вольтамперометрией [322]. Особенный эффект повышения чувствительности достигается, когда регистрирующую частину можно сконцентрировать на поверхности электрода за счет адсорбции. Для определения  $3\pi$  ,  $\ell d$  ,  $\rho b$  и  $\ell d$  , а также  $\beta i$  в донных морских и речных осадках [323] мокрый ил обрабатывают смесью  $HNO_3$  и  $HC\ell$  . Аликвотную часть вытяжки выпаривают досуха, и осадок растворяют в  $H \ell \ell$  . Полученный раствор после добавления к нему соляновислого гидроксиламина нагревают для восстановления Fe (3+), мещающего определению, и после накопления при -1,2 В регистрируют анодную кривую растворения  $\bar{M}$  $\eta$  при -0,93 B, ld при - 0,57 B, lt при - 0,36 B, lt при - 0,11 B и Bi при - 0.02 В. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными ААС. Показана возможность определения  $> 10^{-3}$ моль/л Pb (П) и  $\ell \mathcal{Q}$  (П) из 10--25 мкл морской и водопроводной воды с использованием угольных волоконных цилиндрических микроэлектродов (  $\mathcal{I}=8$  мкм,  $\mathcal{L}=0.5$ -I мкм) [324].

В [325] рассмотрено токсикологическое действие ряда соединений сурьмы на человеческий организм и сформулирована задача аналитиче кого контроля объектов гидросферы на содержание в них сурьмы на уровне IO-40 нг/л. Поназано, что наиболее простым и чувствительным методом определения сурьмы на указанном уровне является переменнотоковая инверсионная вольтаперометрия с пленочным ртутным электродом, полученным путем электролитического нанесения ртути на графитовую подложку. Разработан ряд методик определения сурьмы в природных водах и др. объектах. Исследовано влияние отдельных параметров, в том числе потенциала электролива и скорости развертки потенциала, на аналитический сигнел сурьмы. Установлены оптимальные условия определения сурьмы методом переменнотоковой ИВА: фон 0,5 М НСС + 0,6 М НССС4, В 3 =

= -0,6 В; > 300 С. Скорость развертки потенциала 10-20 мВ/с. Али определения следов сурьмы в виде 16 (3+) и 16 (5+) эти же авторы [326] предлагают использовать экстракцию 32 (3+) из ацентатисло буферного раствора (pH 4,5) раствором пирролидиндитикарбамата в метилизобутилкетоне. В этих условиях 36 (5+) количественно остается в водной фазе, из которой после подкисления 36 (5+) можно проэкстратировать раствором 36 -бензоид- 36 -фенилидронсиламина в 36 (3+) и 36 (5+) в пробах дождевой воды и снега.

для определения ртути методами инверсионной вольтамаерометрии предлагается применять или стеклоуглеродный [327,328] или дисковый золотой [329, 330] электроды. Разработана простыл, быстрая и селективная методика определения ртути в морской воде. Пробу воды ( = 45 мл), содержащую от 50 нг до I мг Mg (II), переносят в колбу емкостью 50 мл , прибацияют І мл раствора  $1\cdot 10^{-4}$  моль/л  $\ell a^{2+}$  (введение в анализируемые плобы  $2\cdot 10^{-6}$ моль/л (22+ способствует электроосаждению ртути на стеклоуглеродном или графитовом электроде), I мл I М ацетатного буферного раствора (рН 5,0), 2,5 мл 5 М раствора УССТ и разбавляют водой до метки. Проводят предварительное накопление ртути при I,I В в течение 2 мин. Спустя 30 с после окончания электролиза (время услокоения) регистрируют вольтамперную кривую от -1,1 В до +0,5 В. Содержание ртути находят по градуировочному графику, линейному в интервале от  $5\cdot 10^{-9}$  до  $10^{-4}$  моль/л % (П). Для 20 мкг/л  $\mathcal{H}_{\mathcal{G}}$  (П)  $\mathcal{L}_{\mathcal{A}}=0$ ,02 ( $\mathcal{A}=5$ ). Методика применена для определения ртути в поверхностных и плубинных слоях морской воды и сильно минерализованной озерной. В качестве фонов для определения ртути в особочистых реактивах [326] предложены растворы O, I M R3CN или O, I M Na3CN с рН 2 (НUf04). Высота анодного пика при 0.0 В пропорциональна концентрации 3iq (П) в интервале от  $1\cdot 10^{-8}$  до  $1\cdot 10^{-5}$  моль/л. Найдены оптимальные условин определения:  $E_3 = -0.7$  В;  $T_{ca} = 20-30$  мин; время успокоения -30 с; скорость развертки потенциала 160 мВ/мин. Пр0 = 5 мкг/л  $\mathcal{H}_{d}^{a}(2+)$ ,  $\mathcal{S}_{n} \leq 0,10$ . Методика может быть использована для ана лиза питьевых вод.

Предложена [329] специальная методика подготовки биологических проб, исключающая возможности потери ртути при разложении органических веществ и нагревании. Для определения ртути в моче (в равной степени в природной воде) использован метод переменнотоковой ИВА. С целью подавления смещения линий стсчета, вызванных присутствием микроколичеств органических веществ, использован переменнотоковый сигнал на 2-й гармонике. Правильность пелученных результатов подтверждена одновременным определением изотопа  $\frac{197}{Hq}$  (П) методом ИВА и радиохимически, а также методом стандартных добавок. Методика обеспечивает определение 0.5-5.0 мкг/л  $\hat{H}_q^q$ (П) с погрешностью  $\pm 3\%$  относительных.

Для определения ртути в морской воде [330] к пробе (40 мл) прибавляют 40 мкл  $\mathcal{H}_2\mathcal{O}_2$  и проводят УФ-облучение в течение 3 ч для разрушения органических веществ. Перед определением электред (АU-3) последовательно IO раз выдерживают 30 с при +I,7 и -0,28 В на фоне 0,1 моль/л  $\mathcal{H}\mathcal{E}\mathcal{O}_4$  и 2,5 ммоль/л  $\mathcal{H}\mathcal{E}\mathcal{O}_5$ . Деаэрируют пробу потоком  $\mathcal{N}_2$ , пропущенного над медным катализатором, и проводят электролитическое накопление ртути при -0,2 В в течение 40-60 мин при частоте вращения электрода  $\sim$  I500 об/мин. Высокое содержание хлор-ионов в морской воде мещает определению, поэтому необходима смена фонового электролита. В качестве фона рекомендован 0,1 м раствор  $\mathcal{H}\mathcal{E}\mathcal{O}_4$ , содержащий 2,5 ммоль/л  $\mathcal{H}\mathcal{E}\mathcal{E}$ . Достигнута HFOK  $\sim$  I0-II моль/л  $\mathcal{H}\mathcal{E}$  (II).

Для устранения влияния органических примесей на результаты вольтамперометрических определений элементов, на наш взгляд, во всех случаях пригоден недавно поедложенный способ 331 . Воду последовательно подвергают катодной и анодной обработке синусои-дальным ассиметричным током частотой  $50\pm0.5$  Гц с соотношением амплитуд катодной и анодной составляющих тока, равным II:1, при этом амплитуда катодной составляющей равна 200-400 мА. Скорость протэкания воды через катодную и анодную камеры  $\sim 0.2-0.4$  л/ч.

Таким образом, наиболее перспентивными методами определения ртути и других тяжелых металлов, удовлетворяющими требованиям эффективного контроля качества природных объектов (низкие пределы обнаружения  $10^{-6}-10^{-10}\%$ ; хорошая воспроизводимость  $\mathcal{L}_q=0.05+0.30$ ), являются атомно-абсорбционный метод в различных его вариантах, ядерно-физические методы анализа в вариантах нейтренно-активационном и метода изотопного разбавления, а также электрохимические методы в вариантах инверсионной вольтамперометрии и хронопотенциометрии. В последнее время при решении задач определения сосуществующих форм определения элементов важную роль приобретают хроматографические методы анализа в сочетания с атомно-абсорбционным скончанием.

Из перечисленных выше методов в качестве полевых могут быть использеваны метод изотопного разбалления, метод хронопотенциометрии, атомно-абсорбционный в варианте холодного пара. Они
не требуют дорогостоящей аппаратуры, экспрессны и просты в исполнении.

В 1960-е гг. одним из достаточно распространенных методов определения ртути в природных объектах был экстракционно-фото-метрический с использованием в качестве экстрагентов растворов дитизона в хлороформе. Самым распространенным в настоящее време методом, принятым при кентроле качества природных объектов практически во всех руководствах, является метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

## Литегатура

- I. Kampe W., Andre W. // Erushr.-Umachau. 1980. Bd.27, N 11. - S. 356 - 564.
- 2. Stooppler M. Programm Biozide und Umweltchemikalien Kennzeichen. - Jülich, 1980. - 79 S. - (Ber. Kernforschungsanlage Jülich; N 1375).
- 3. Подчайнова В.Н., Барбина Т.М., Дубинин Л.Ф. Современное состояние спектрофотометрических методов определения ртути органическими реагентами // Органические реагенты в аналити ческой химии. - Пермь, 1979, - С. 30-48.
- 4. Сауков А.А. Геохимия ртути. -М.: Наука, 1947. 127 с.
- 5. Гладышев В.П., Ливицкая С.А., Рилинкова Л.М. Аналитическая химия ртути.-М.:Наука, 1974.-С. 33, 121, 173.
- 6. Еременко В.Я. Спектрографическое определение микрозлементов в природных водых.-Л.:Гидрометеоиздат, 1969.- 90c.
- 7. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В.//ЖАХ.-1964.-Т. 19. № 8 - С. 937-948.
- 8. Palliere M., Gernez G. // Analysis. 1980. Vol. 8, N 1. . P. 23 25.
- 9. Виткун Р.А. Разработка и изучение непламенного атомно-абсорбционного метода определения ртути: Автореф. дис.канд. хим. наук. ИОНХ АН УССР. -Одесса, 1977. - 20 с.
- 10. Зелюкова В.В. Определение микроколичеств ртути в различных объектах атомно-абсорбционным методом //Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа.-Л.,1976.-С. 52-54.
- II. Magos L. // Analyst. 1971. -Vol. 96, N 1149.-F.847-853.
- I2. Mesaric S. // Arh. hig. rada i toksikol. 1974. Vol. 25. N 4. - F. 427 - 434.
- 13. Nishimura Masakichi, Matsunaga Katsuhiko // Bunseki kagaka. 1975. Vol. 24, N 10. P. 655 658.

- [4. Oda C.S., Ingle J.D. // Anal. Chem. 1982. Vol. 53, N 13. - F. 2030 - 2033.
- 15. Hre A.M. // Anal. Chem. Acta.-1975.-Vol.76, N 1.-P. 1-26.
- [6. Umodsaki Josimi, Ivanoto Kadzuko // Bunseki Kagak . 1971.
   Vol. 20, H 2. P. 173 179.
- Howley J.C., Ingle J.D. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47,
   A. F. 719 729.
- 18. Marming D.C. // J. Atom. Absorpt. Newslett. 1970. Vol. 9, N 5. P. 97 99.
- Bouchard A. // Atom-absorpt. Newslett. 1973. Vol. 12,
   N 5. P. 115 117.
- 20. Match W. Ronald, Ott Welland L. // Anal. Chem. 1968. Vol. 40, N 14. P. 2005 2087.
- 21. Виткун Р.А., Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В.//ЖАХ.-1974.-Т. 29, № 4. - С.691-694.
- 22 Duchi V. // Abbi Soc. Tosc. Sci. natur. Met. 1978. Vol. A85. P. 117 125.
- 23. The use of sodium bot hydride as a reductant in mercury determinations / Gamache S.M., Wiedeking E., Melcher M., Welz B. // Abstr. Pap. 29<sup>th</sup> Pittsburgh Conf. State Art. Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy, Cleveland, Ohio, 1978. Monroeville, Pa, S.a., 1976. P. 64.
- 24. Morita Hidcoshi, Shimomura Shigeru, Mitsuhashi Takao. // Bunseki kagaku, - 1978. - Vol. 27, N 10. - P. 666 - 668.
- 25. Rooney P.C. // Analyst.-1976.-Vol. 101,N 1205.-P. 678-682.
- 26. Виткун F.A., Дидоренко Т.О., Зелюкова Ю.В., Полуэктов Н.С. //ЖАХ.- 1982. - Т.37. № 5, -C.833-836.
- 27. Зелюкова D.B., Дидоренко Т.О., Полуэктов Н.С. //ЖАХ.-1987. -T.42,% 12. - C.1284-1289.
- 28. Harsanyi E.G., Polos L., Besur L., Pungor E. // High Sci. Instrum. - 1976. - N 36. - P. 13 - 17.
- 29. Буачидзе Н.С. Формы ртути, сосуществующие в по эрхностных водах и их ог еделение: Автореф дис...канд.хим.наук. ГЕОХИ АН СССР.-М., 1984.- 28с.
- 30. Дидоренко Г.О., Зелюкова В.В., Волкова Е.А., Полуэктов Н.С. //ЖАХ.-1984.-Т.39,№ II. -C. 2023-2026.
- 31. Дидоренко Т.С. Повышение универсальности непламенного атомно-абсорощионного определения ртути путем модификации процес-

- са восстановления: Автореф. дис., канд. хим. наук. Одесса, 1985. 19с.
- 32. Стахеев D.H., Стахеева С.А.//Завод.лаборатория.-1976.-Т.42, \*2. -С.144-146.
- 33. Невый метод определения ртути в водах/Назаренко И.И., Кощина Л.Н., Бахарева Т.В., Кислова Н.Б.//Методы исследования в области технологии редкометального сырья и охраны окружающей среды.-М., 1982.-С. 124-130.
- 34. Soo long Tong // Anal. Chem. 1978. Vol. 50, N 2. P. 412 414.
- 35. Nakahara Taketoshi, Tanaka Toshiaki, Musha Soichiro // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. Vol. 51, N 7. P. 2020 2024.
- 36. Биккулова А.Т., Иванов В.М.//ЖАХ.-1986.-Г.41, № 2.- С.262--265.
- 37. Тихомирова А.А., Патин С.А., Морозов Н.П.//ЖАХ.-1976.-Т.31, № 2.-С.282-285.
- 38. Deldime P., Tran-Trien-Van // Anal. Lett. 1976. Vol. 9, N 2. P. 169 178.
- 39. Назаренко И.И., Кислова И.В., Кашина Л.И. и др.//ЖАХ.-1986. - Т.41, № 8, - С.1385-1389.
- 40. Симонова Л.Н., Кудрявцев Г.В., Брускина И.М., Исправникова В.В.//ЖАХ.-1987.-Т. 42, № 6, -С.1047-1050.
- 41. Степанов И.И. Исследование методов атомно-абсорбционного определения ртути с промежуточной селективной сорбцией на металлическом золоте: Автореф. дис. ... канд. хим.наук.-Алма-Ата, 1977.- 24c.
- 42. Brandenberger H. // Chimia. -1968.-Vol.22,N 12. P.449-459.
- 43. Makamachi Hideo, Okamoto Kijoju, Kusumi Isamie // Bunseki Kagaku. 1974. Vol. 23, N 1. P. 10 15.
- 44. Bousanne M., Sire J., Vointvitch J.A. // Analusis. 1979. Vol. 7, N 2. P. 62 ~ 68.
- 45. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ.-М.:Химия, 1982.- 223c.
- 46. Вольнский А.Б., Спиваков Б.Я. Теория и практика экстракционных методов.-М.:Наука, 1986. - 249 с.
- 47. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. -М.:Химия, 1971.- 271 с.
- 48. Золотов Ю.А., Курьмин Н.М. Кондентрирование микродлементов. -М.: Химия, 1982. 284 с.

- 49. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. Киев.: Наукова пумка. 1982. 199c.
- 50. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия.-М.:Мир,1971. 354 с.
- 51. Пилипенко А.Т., Самчук А.И.//WAX.-1987.-Т.42, № 7. -С.II70-- II89.
- 52. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976. 354 с.
- 53. Фишкова Н.И.//ЖАХ.- 1974. -T. 29.10 II.- C. 212I-2126.
- 54. Харезов И., Цалев Д.Л. Атомно-абсорбционный анализ.-Л.:Химия. 1983.- 144с.
- 55. Чарыков А.К., Немец С.М., Осипов Н.Н.и др.// ЖАХ.-1986.-Т. 41, № 2. - С. 236-241.
- 56. Gresser M.S. Solvent extraction in flame spectroscopic analysis. London: Butter-worth, 1976. 200 p.
- 57. Shou L., Chao T., Meier A. // Talanta. 1984. Vol. 31, N 1. F. 73 80.
- 58. Welz B. Atomic absorption spectroscopy. Weinheim: New York. 1976. 267 p.
- 59. Пятницкий И.В., Пилипюк Я.С.//Укр.хим.журн.-1977.-Т.43,№ 6. С. 639-641.
- 60. Kremling K., Petersen H. // Anal. Chim. Acta. 1974. Vol. 70. N 1. P. 35 39.
- 61. Sturgeon R.S., Berman S.S., Desaulmiers A. // Talanta. -1980. - Vol. 27, N 2. - P. 65 - 94.
- Yamamoto Y., Kumamaru T. // K1 sei Sagaku, 1975. Vol. 21.
   N 2. P. 71 76.
- 63. Akama Y., Nakai T. // Bunseki kagaku. 1976. Vol. 25, N s. P. 496 450.
- 64. Akama Y., Nakai T., Kawamura F. // Fresenies'Z. anal. chem. - 1982. - Bd. 340. N 5. - S. 429 - 434.
- 65. Calligaro L., Nantovani A., Riolfatti M. // Inquinamento. 1982. Vol. 24, N 7-8. P. 33 35.
- 66. Goto T. // Bunseki kagaku. -1974.-Vol.23,# 10.-P.1165-1169.
- 67. Viels I. // Anal. Chem. 1978.-Vol.50,N 8. P. 1097.
- 68. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Козырева Г.И. и др.//ЖАХ.-1977. Т.32,№ 2.-С.265-269.
- 69. Gastillo J., Beilarra M. // Talanta. 1982. Vol. 29, N 6. - P. 485 - 493.

- 70. Осипов Н.Н., Чарыхов А.К., Паничев И.А./ ЖАХ.-1983.-Т.38, \* 5.- С.835-840.
- 71. Роционова Т.В., Иванов В.М.//ЖАХ.-1986.-Т.41,№ 2.-С.2181--2185.
- 72. Коварский Н.Я., Ковековдова Л.Т.,Пряженская И.С. и др.// ЖАХ.-1981.-Т.36, ₩ 11.-С.2264-2270.
- 73. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Сванидзе З.С. и др.//ЖАХ.--1986.-Т.41,№ 3.- С.477-480.
- 74. Орешкин В.Н., Малофеева Г.И., Внуковская Г.Л. и др.//ЖАХ. 1986.-Т.41,# 3.-С.481-485.
- 75. Полуэктэв Н.С., Тиминский D.А., Зелюкова П.В., Ульянова Т.М./ химия и технология воды.-1982.-Т.4, №4.-С.324-326.
- 76. Michalik F., Stephens A. // Talanta. 1982. Vol. 29, N 6. P. 443 446.
- 77. Kempton S., Sterritt R.M., Lester J.N. // Talanta. 1982. Vol. 29, N 8. P. 675 681.
- 78. Немец С.М., Свистов П.Ф., Туркин D.И.//Вест. ЛГУ -1982.ж 10.- С. 115-118.
- 79. Landsberger S., Jervis R.S., Aufreiter S.V., Loon J.C. // Chemosphere. - 1982. - Vol. 11, N 3. - F. 237 - 247.
- 80. Dabeka R.W. // J. Assoc. off. Anal. Chem. 1982. Vol. 85, N 4. P. 1005 1009.
- GI. Koirtyohann S., Roy Kaiser M.L. // J. Assoc. off. Angl. Chem. - 1982. - Vol. 65, N 4. - P. 999 - 1064.
- 82. Preer I.R., Stephens B.R., Sland G.W. // J. Assoc. off.
  Anal. Chem. 1982. 1982. Vol. 65, N 4. F. 1010 1012.
- 83. Rains T.C., Rush T.A., Bulter T.A. // J. Assoc. off. Anal. Chem. - 1982. - Vol. 65, N 4. - P. 994 - 998.
- 84. Hausknecht K.A., Ryan E.A., Leonard L.P. // Atom. Spectrosc. 1982. Vol. 3, N 2. P. 53 56.
- 85. Hoenig M., Lima C., Dupire S. // Analusis. 1982. Vol.10, N 3. P. 132 139.
- 86. Wawschinek O., Petek W., Leng I. // Mikrochim. Acta. 1982. Vol. 1, N 5-6. P. 335 339.
- 87. Whitehouse R.G., Prasad A.S., Rabbani P.I., Cossach 3.T. // Clin. Chem. 1982. Vol. 28, N 3. P. 475 480.
- 88. Brzozowska B., Zawadzka T. // Rocz. Penst. Zaki. Hig. 1981. Vol. 32, N 4. F. 323 326.

- 89. Camara R.C., Kirkbright G.F. // Sci. total environ. -1982. - Vol. 22, N 3. - P. 193 - 201.
- 90. Maker W. // Anal.Chim.Acta.-1982.-Vol.138,N 2.-P.365-370.
- 91. Ребинин А.И., Романов А.С., Мирошниченко М.М.//ЖАХ.-1976. -Т.31, № 2.- С.390-392.
- 92. Васильевская А.Е., Щербаков В.П., Левченко А.В.//ЖАХ.-1963.-Т. 3,# 7. - С.8II-8I5.
- .3. Жидкова Л.В., Романов А.С., Пастернак Л.М. Колориметрический метод определения ртути в морской воде, морских взвесих, биообразцах и грунтах //Методика анализа морских вод. Труды совместного бслгарского сотрудничества.-Л.:Гидрометеоиздат, 1982.- С.102-105.
- 94. Бейсова М.М., Генералова В.А., Фесенко Н.Г. К методике определения ртути в природных водах в связи с оценкой степени их загрязненности//гидрохимические материалы.-1965.-Т. 40. - С. 184-187.
- 95. Braun T., Abbas M.N., Bakos L., Elek A. // Anal. Chim. Acta. - 1981. - Vol. 131, N 2. - P. 311 - 314.
- 96. Гладышев В.П. Определение микроколичеств ртути в природных и сточных водах//Методы аналитического контроля окружающей среды. Мат-лы семинара.-М., 1980. С. 60-63.
- 97. Дубовенко Л.Н., Пилипенко Л.А., Ланрухина Н.Г.//Вест.Киев. ун-та. Химия. 1981. № 22. С. 29-32.
- 98. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А.//ЖАХ. -1977. - Т. 32, # 10. - С. 1942-1950.
- 99. Тананайко М.М., Биленко Н.С.//Завод. лаборатория. 1974. —Т. 40, № 9. — С. 1049-1051.
- 100. А.С. № 3853236 МКИ 9 01 гг 21/24, С 01 g . Способ экстракционно-фотометрического определения ртути/ Киш П.П., Витенко Г.М. – Зеявл. 1.03.71. – Опубл. 17.08.73.
- 101. Izuki Kamichino, Komuro Chideo // Eunseki kasaku. 1970.
  Vol. 19, N 9. P. 1214 1218.
- IO2. Murty M.V.R., Khopkar S.M. // Vishwakarma. 1979. Vol. 20, N 4. P. 10 13.
- 103. Popa G., Popescu M., Danet I. // Rev. roum. chim. 1980.
   Vol. 25, N 9-10. P. 1427 1432.
- IG4. Саввин С.Б., Роева Н.Н.//ЖАХ.- 1986. Т. 40, № 5, С. 820-822.

- 105. Золотов Ю.А., Поддубных Л.П., Ямитриенко С.Г. и др.//ЖАХ. 1986. Т. 41, № 6. С. 1046-1050.
- 106. Антонович В.П., Суворова Е.Н., Шелихина Е.И.//ЖАХ.-1982. - Т. 37. № 3. - С. 429-434.
- 107. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучелин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. -М.:Наука, 1973. - 379 с.
- 108. Киш П.П., Балог п.С.//ЖАХ.- 1979. Т. 34, № 12. С.2326-2332.
- 109. Крылова А.Н., Жуленко В.Н., Маларова М.А.//ЖАХ.- 1986. Т.41, № 1. С. 69-72.
- 110. Марченко 3. Фотометрическое определение элементов. М.:Мир. 1971. - 502 с.
- III. Шпигун Л.К., Колотыркина И.Я., Эолотов Ю.А.//ЖАХ. ~ 1986. ~ Т. 41. № 7. - С. 1224-1227.
- 112. Bek F., Sychra V. // Chemicke Listy. 1971. Vol. 65, N 12. - P. 1233 - 1255.
- II3. Jost T.S. //Miner.Sci.and Eng.-1970.- N 1. P. 31 40.
- II4. Winefordner J.D. //Accounts chem. Res. 1971. Vol. 4, N 7. - P. 259 - 265.
- II5. Ригин В.И.//ЖАХ.- I979.- Т. 34. № 2. С. 26I-267.
- II6. Faray B.J., Nelson L.A., Relph M.G. // Analyst. 1978. Vol. 103, N 1227. P. 656 660.
- H7. Wagstaff K. // Analyst.-1982.-Vol. 107, N 1275.- P.664 -670.
- II8. Tetsuga K'moto, didoyoski Morita, Hiromu Sukurai, Shimemura S. // Bunseki Kagaku. 1983. -Vol.32,N 5. P. 324-327.
- II9. Ригин В.И.//ЖАХ.- 1981. Т. 36, № 8. С. 1522-1528.
- I20. D'Silva A.P., Fassel V.A. // Anal. Chem. ~ 1972. Vol. 44, N 12. P. 2115 2116.
- I2I. Clanet F., Deloncle R., Popoff G. // Analusis. 1981. Vol. 9, N 6. P. 276 282.
- I22. Muskat V.J., Vickers T.J., Andren A. // Anal. Chem. -1972. - Vol. 44, N 2. - P. 218 - 221.
- 123. Rabinson J.C., Arakthgi Y.E. // Anal. Chem. Acta. 1973.
   Vol. 63, N 1. P. 29 35.
- 124. Ригин В.И.//ЖАХ. 1986. Т. 41, № 1. С. 46-49.
- I25. Бусев А.И., Бырько В.М., Лернер Л.А. и др.//ЖАХ.- 1972.- Т. 27, № 3. С. 607-610.
- 126. Александров С., Петрова М.И.//Докл.Болг. АН. 1970.- Т.30, № 10. - С. 1435-1440.

- 127. Egaas E., Julshamn K. // Atom-Absorpt. Rewsletter. 1978.
   Vol. 17. N 6. P. 135 140.
- I28. Kaiser G., Gotz D., Schoch P. // Talanta. 1975, Vol.22, N 10-11. - P. 809 - 895.
- [29. Kozuchowski J. // Anal. Chim. Acta. 197c. Vol. 99.
  N 2. P. 293 299.
- I30. Wreabel H.Z. // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City.-Pittsburgh Pa, 1980.-
- ІЗІ. Боровик-Романова Т.Ф., Фарафонов М.М., Грибовская И.Ф. Р. 34О. Спектральное определение микроэлементов в растениях и почвах. – М.: Наука, 1973. – 111 с.
- 132. Зырин Н.Г., Обужов А.И. Спектральный анализ почв, ра тений и других биологических объектов.-М.: Изд. МГУ, 1977.-334 с.
- 133. Нарякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы.-М.:Химия, 1979.-207 с.
- 134. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. -М.:Наука, 1978.- 326 с.
- 135. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии/ Под ред. Райхбаума Я.Д.- Новосибирск: Наука, 1976. - 222 с.
- I36. Ковальчук Л.И., Корлокова В.П., Смирнова Л.В., Шабанов Е.В. //ЖАХ. 1979. Т.34, № 6. С. 1136-1139.
- 137. Лактионова Н.В., Егоров А.П., Борц Н.М.//ЖАХ.М 1982. Т.37; М 7. С. 1232-1238.
- 138. Савинова Е.Н., Коробова Е.М., Шумская Т.В.//ЖАХ.-1981-Т. 36, № 7. - С. 1267-1271.
- 139. Шумская Т.В., Коробова Е.М., Савинова Е.Н.//ЖАХ.- 1986.-Т. 41, № 8. - С. 1376-1380.
- 140. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анадиве. - М.:Мир. 1984. - 256 с.
- 141. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ: Пер. с англ. -М.:Мир, 1987. 429 с.
- 142. Мазор Л, Методы органического анализа: Пер. с янгл.-М.:Мир, 1986. - 584 с.
- I43. Fox D.L., Jeffries H.E. // Anal. Chem. 1983. Vol. 55,
  N 15. P. 233R-245R.
- I44. Schwedt G. Chromatographic methods in inorganic analysis.
  Heidelberg: Huethig. Verlag, 1981. 226 p.
- 145. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха.-М.:Химия. 1981. - 254 с.

- 146. Соколов Д.Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов.-М.:Наука. 1981.- 123 с.
- 147. Уильямс У.Д. Определение анионов.-М.:Химия, 1982.- 662 с.
- 148. Chemical hazarda in the wotkplace (ASS symp. ser.) / Ed. Choudharcy G.-Washington: Amer. Chem. Society, 1981. + 628 p.
- 149. Cover C.J., Derose A.J. The analysis of gases chromatograghy. - New York: Forgonon Press, 1983. - 250 p.
- 150. Grompton T.R. Gas chromatography of organometallic compounds. - New York: Plenum Fress, 1982. - 589 p.
- 15I. Grob R.L., Kaiser M.A. Environmental problem solving using gas and liquid chromatography. Amsterdam etc.: Elsevier 6ci. Publ., 1982. 240 p.
- I52. Meyerhoff M.R., Fraticelli Y.M. // Anal. chem. 1982. Vol. 54, N 5. P. 27R 44 R.
- I53. Risby T.M., Field L.R., Yang F.J., Cram S.P. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 5. P. 410R 428R.
- 154. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах.-Л.:Химия, Ленингр. отд-ние, 1976.-191с.
- 155. Лейте В. Опредоление органических загрязнений питьевых природных и сточных вод: Пер. с нем./Под ред. Лурье Ю.Ю.— М.: Химия, 1972. — 199 с.
- 156. Лурье 10.10. Аналитическая химия промышленных сточных вод.— М.:Химия, 1984. — 454 с.
- 157. Назарова В.И.// Газовая хроматография.- 1967.- № 5.-С.132--138.
- 158. Семенченко Л.В., Каплин В.Т.//Гидрохимические материалы.-Л.:Гидрометиздат, 1968.-Т. 46. - С. 158.
- 159. Семенченко Л.В., Каплин В.Т., Лурье Ю.Ю.//Завод.лаборатория. 1970. Т.36, № 4. С.412-419.
- 160. Якобсон Б.С. Хроматографический анализ опружающей среды/ Под ред. Березкина В.Р.- М.:Химия, 1979. - 368 с.
- I6I. Baker R.A. // J. Water Pollut. Control Federat. 1965. Vol. 37. N 8. P. 1164 1170.
- 162. Методы анализа загрязнений воздуха /Другов Ю.С., Семенов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М.- М.:Химия, 1984.-384с.
- 163. Liquid Chromatography Detectors / Ed. Vickrey. New York; Basel; Dekker, 1983. - 434 p. - (Chromatography scienci;
- 164. Jennings W.A., Rapp A. Sample preparation for gas cromatographic analysis. -Heidelberg: Hucthig Verlag, 1983. -100 p.

- 165. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. 4-е изд.- М.:Химия. 1974. - 335 с.
- 166. Жуховицкий А.А., Яновский С.М.//Журн.Воес. хим. об-ва иг. Д.И.Менделеева. - 1983. - T. 28, # I. - C. 12-17.
- 167. Яновский С.М.//Химия и технология воды.- 1983.- № 3. - C. 334-340.
- I68. Crccelius R.A., Sanhers R.W. // Anal. Chem. 1980. Vol. 52, N 8. F. 1310 1312. I69. Grohse P.M., McGangheyy J.F., Gangwal S.K. // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. - Pittsburgh. Ps. 1980. - P. 325.
- 170. Brinkman J.U. // J. Chromatogr.-1973.-Vol.85,N2.-P.187-521
- I71. Dorner W.G. // Lab.-prax.-1981.-Bd.5,N 5.- 5. 332, .34.
- 172. Maelowska J., Siarzynski S. // Wiad. Chem. 1982. -Vol. 36. - P. 669. 675.
- 173. Neeb R. // Pure and Appl.Chem.-1982,-Vol.54,k4.-P.847-860.
- 174. Patni P.M., Pand S.P. // Metals and Miner. Rev. 1982. -Vol. 21, N 3. - P. 51 - 55.
- 175. Shimono T., Isobe T., Tarutani T. // Mem. Pac Sci. Jushu Univ. - 1982. - Vol. C13, N 2. - P. 303 - 309.
- 176. Janak J. // Chromatogr.: Fundam. and Appl. Chromatogr. and Electrophor. Meth. PtB:Appl.-Amsterdam; Elsevier, 1983.-P.B491
- 177. Другов Ю.С.//ЖАХ. 1985.- Т. 30, № 4. С. 585-613. 178. inalytical aspects of environmental chemistry / Ed. Natusch
- D.F.S., Hopke P.K. New York: Wiley, 1983. 267 p. -(Chemical Analyses Series; Vol. 64).
- 179. Schulte E. Praxis der kapillar-gas-chromatographie mit Beispilen aus Lebensmittel - und Umweltchemie-Heidelberg etc: Springer, 1983. - 162 S.
- 180. Chemical desivatisation in analytical chemistry. Vol. II. Separation and continuous flow techniques / Ed. Fre1 R.W. -Modern Analyt. Chemistry. - New York: Flenum Press, 1982. -298 p.
- 181. Dungss W. Pre-chromatographic micromethods. Heidulbergs Hulthig Vetlag, 1983. - 310 p.
- 182. Häring N., Zeil M., Ballschmitter K. // Fresenius Z. anal. chem. - 1981. - Bd. 305, N 4. - S. 285 - 288.
- 183. Marriott P.J., Gill J.P., Eglinton G.O. // J. Chromatogr. -1982. - Vol. 249. N 2. - P. 291 - 311.

- 184. Riekkola M.L. // Mikrochim, Acta -- 1982 -- Vol. 1, N5-6. P.327-334.
- 185. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.:Химия, 1980. — 256 с.
- IB6. Другов Ю.С., Горячев Н.С.//ЖАХ.- 1981.- Т.36, № 2.- С. 371-389.
- 187. Другов Ю.С.// ЖАХ.- 1980. Т. 35, № 3. С. 559-581.
- 168. Karasek F.W., Onuska P.J., Yang F.J., Clement R.F. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56, N 5. P. 174R 199R.
- 189. Lederer M. // Chromatogr.: Fundam. and Appl. chromatogr. and Electrophor. Methods. Pt B: Appl. - Amsterdam etc.: Elsevier, 1983. - P. B459 - B490.
- 190. Другов D.C., Баликов А.Б., Горячев Н.С.// ІУ Всесоюзная конференция по аналитической химии органических соединений.— Тез. докл.— М.:Наука, 1979.— С. 174.
- 191. Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Беляев В.Н.// І2-ый Менделеевский съезд по общей и прикледной химии: Реф. докл. и сообщ. - М.:Химия, 1981.- Т.І.- С. 275.
- 192. Анализ неорганических газов: Сб. пленарных докл. І Всес. конф. по анализу неорганических газов, Ленинград, 1983. – Л.: Наука, 1983. – 216 с.
- 193. Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Беляев В.Н.//Завод.лаборатория. 1981. Т. 47, # 3. С. 3-9.
- 194. Vierdorn-Rudolph B., Bächman K. // Advances en chromatography.-Amsterdam etc.: Elsevier, 1981. F. 303.
- 195. Chiba K., Yoshidie K., Tanaba K. // Und. Chem. 1983. Vol. 55, N 3. P. 450 453.
- 196. Measures C.J., Burton J.D. // Anal. chim. Acta. 1980. -Vol. 120, N 1. - P. 177 - 184.
- IS7. Montiel A, // Analusis. 1981. Vol. 9. P. 102 110.
- 198. Chan Y.K., Wang F.T.S., Kramer O. // Anal. Chem. acta. 1983. Vol. 146, N 1. P. 211 220.
- 199. Ballantine D.S., Zoller W.H. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56, N 8. P. 1288 1293.
- 200. Dressman R.C.J. // Chromatogr. Science. 1972. Vol. 10, N 7. - P. 468 - 472.
- 201. Horlick G., Codding E. // Anal. Chem. -- 1974. -- Vol. 46, N 1. - P. 133 -- 136.
- 202. Салов В.В., Шевченко В.П., Петрухии О.М. и др.//І Всес. совет. по проблеме "Емологически активные соединения, мечен-

- ные радиоактивными изотопами: Тез. докл.-М, 1985.-С.16.
- 203. Салов В.В., Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Шевченко В.П. и др.//ЖАХ.-1986.-Т. 41, № 2, С. 256-261.
- 204. Тимербаев А.Р., Салов В.В., Петрухин О.М.// ЖАХ.-1985.-Т. 40. № 2. - С. 237-246.
- 205. Pujita N., Takabatake E. // Anal. Chem. 1983. Vol. 55. N 3. P. 454 457.
- 206. Вольниев М.П. Тоннослойная хроматография в неорганическом анализе .- М.:Наука, 1974. 151 с.
- 207. Тимербаев А.Р. Обоснование и выбор условий разделения и определения металлов в виде хроматов методом жидкостной адсорбционной хроматографии после предварительного зстракционного концентрирования: Дис. ... канд.хим.наук.-М., 1985. 284 с.
- 208. Klass P.J., McSweeneg W.P. // Anal. Chem. 1962. Vol. 34. N 1. P. 30 33.
- 209. Schwedt G. // Top.Curr.Chem.-1979.-Vol. 85. P. 159-212.
- Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д. Идентификация орган ческих соединений: Пер. с англ.-М.:Мир, 1983.-704 с.
- 211. Изотов Н.Б. Химико-токсикологическое исследование низших алкилртутных солей на примере этилмеркурохлорида: Дис. ... канд. фармацевтических наук.-М., 1971.
- 212. Вольнец М.П., Китаева Л.П., Тимербаев А.Р.//ЖАХ.-1986.-Т. 41, № II, - С. 1989-1995.
- 213. Westöö G. // Acta chem. Scand. 1968. Vol. 22, N 7. P. 2277 2280.
  - 214. Westöö G. // Acta Chem. Scand. ~ 1986. Vol. 20, N 8. P. 2131 2137.
  - 215. Westöö G. // Acta Chem. Scand. 1967. Vol. 21, N 7. P. 1790 1800.
  - 216. Вардин В.В., Махов А.А., Шичко В.А., Монтьева Л.Б.//MAX. -1983.- Т. 38, № 6. - С. 997-999.
  - 217. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография метод быстрого и избирательного определения ионов //Завод. лаборатория. 1982.- Т. 48, № 9. С.4-I4.
  - 218. Steinhes F. // Acta Agric. Scand.-1977.-Vol.27,N2.-P.110-112.
  - 219. Кутбединов А., Абдуллаев А.А.//Докл.АН Узб. ССР,- 1979.-# 8, - С. 34-35.

- 220. Хакимов С., Куроединов А., Абдулаев А.А.//Радиохимия. 1978. Т. 20, № 6. С. 626-826.
- 22I. Kosta L., Ravnik V., Syrne A.R. // J. Redicanal. Chem. 1978. Vol. 44, N 2. P. 317 332.
- 222. Öttar Jensen K., Carlsen V. // J. Radioanal. Chem. 1976. Vol. 47. N 1-2- P. 124 134.
- 223. Phull M., Baijaj N.G., Nigam P.C. // Talanta. 1981. Vol. 28, N 8. P. 610 612.
- 224. Ahmad S., Chavdhary M.S., Mannan A. // J. Radioanal. Chem. 1983. Vol. 78, N 2. P. 385 390.
- 225. Mishra V.C., Shaikk G.N. // J. Radioanal. Chem. 1983. Vol. 78, N 2. P. 375 383.
- 226. Калашников В.М., Зайчик В.Е.//ЖАХ.-1980. Т. 35, № 3, С. 530-534.
- 227. Мосулишвили Л.М., Колобийцев М.А., Дундуа В.О. и др.-Препринт ИФ АН Грув. ССР, 20-БФ,-Тоилиси, 1974.
- 228. Моисеенко П.П., Карпов В.Л.//Труды 2-ой Междунар- конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1958, Докл. сов. ученых. Т. 2. М.:Атомиздат, 1959. С. 302.
- 229. Ширяева М.Б., Любимова Я.Н., Сапмин Ю.П., Рюмина К.Н. и др. //ЖАХ. 1983. Т. 38, № 6. С. 984-988.
- 230. Бырько В.М. Дитиокарбаматы.-М.: Наука, 1984.-342 с.
- 23I. Вырько В.М., Виненский В.А., Молчанова Т.П.//ЖАХ.- 1987.-Т. 42, № 9. - С. 1576-158I.
- 232. Анохин Ю.А., Воронская Г.Н., Николишин И.Я. Глобальный баланс свинца в биосфере: Обзор. - Обнинск, 1978. - 22 с.
- 233. Анохин D.A., Воронская Г.Я., Николишин И.Я. Глобальный баланс ртути в биосфере: Обзор. Обнинск, 1978.— 43 с.
- 234. Бакшеева И.П., Ламанова И.А., Филиппов В.И. Нейтронно-активационное определение некоторых минроэлементов в морской воде//Физические методы анализа в геохимии: Сб. научи. тр.— Новосибирск: ИГиГ, 1979. — С. 130-138.
- 235. Биккулова А.Т., Родионова Т.В., Ивенов В.М., Никитин Ю.Е. и др.//ЖАХ. 1985. Т.40, № 3. С. 447-451.
- 236. Salbu B., Steinnes E. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. N 7. P. 1011 1016.
- 237. Распределение и балано растворенных форм микроэлементов в водах бассейна озера Соры-Челек/Николишин И.А., Воронская Г.Н., Грошева Е.И., Роли В.Ф. и др.// Ядерно-физические

- методы анализа в контроле окружающей среды: Труды il Всес. совещания, Рига, 20-22 апреля 1982. Л.:Гидрометесиздат. 1985. С. 168-174.
- 238. Применение ядерно-физических методов анализа для определения содержания тяжелых металлов в морских водах в экспедиционных условиях/Вирцавс В.М., Грошева В.И., Волобуева Е.В. Крюков Е.В. и др.//Мониторинг озонового загрязнения природных сред. № 3. С.192-197.
- 239. Нейтронно-активационное изучение и мониторинг цинка, кадмия, ртути, кобальта, серебра и хрома в водах Азовского, Черного и Эгейского морей/Рябинин А.И., Салтыкова Л.В., Еркушов Б.А., Барчук И.Ф.//Мониторинг осонового загрязнения природных сред. 1986. Вып. 3. С. 198-205.
- 240. Перспективы применения многоэлементных экстракционно-нейтронно-активационных методов анализа для изучения и контроля качества морских вод/ Рябинин А.И., Барчук И.Ф., Салтыкова Л.В., Огородник А.Ф.// Тр. Гос. океанографич. ин-та. -1981.- Вып. 153. - С. 99-III.
- 241. Экстракционно-нейтронно-активационный метод определения ртути, сурьмы, кадмия, серебра, кобальта цинка и хрома в воде Черного моря/Барчук И.Ф., Булкин В.С., Огородник А.Ф. и др.//Методики анализа морских вод:Тр.советско-болгарско-го сотрудничества.-Л.:Гидрометеоиздат, 1981.- С.83-90.
- 242. Громева Е.И., Веверис О.Э.Суб- и суперэквивалентное изотопное разбавление как метод анализа сверных вод на следы ртути//Тезисы докладов Всесовзной конференции по аналит. химии.-Минск, 1979. - С. 221-222.
- 243. Ruzicka J., Stary J. Substoichiometry in radiochemical analysis / Ed. Williams M.-Oxford: Pergamon Press, 1968.-151 p.
- 244. Грошева Е.М., Ванковский D.А., Веверис О.Э., Стурис А.П.// Изв. АН Латв. ССР. - 1980. - № 7. - С. 117-136.
- 245. Грошева Е.И. Стурис А.П., Банковский D.А. Определение следов кадмия в озерных водах методом изотопного разбавления //Тезисы докладов 3 Всесораной конференции по аналитической химии.— Минск, 1979. С. 219—220.
- 246. Грошева Е.М., Банковский Ю.А., Веверис 0.3.//Мав. АН Латв. ССР. Сер. химическая.— 1977.— № 6. С. 724—727.
- 247. Морозов Н.П. Переходные и тяжелые металлы в водах Северной

- Атлантаки//Тр. Гос. океанография, ин-та.- 1975.- Вып. 120. - С. 77-93.
- 248. Прокофьев А.К., Степонченко Т.В.//Тр.Гос.океанография, ин-та.- 1981. Вын. 163. С. 34-41.
- 249. Мелкив млекопитающие в системе регионального экологического мониторинга/Безель В.С., Попов Е.В.,, Садыков О.Ф., Грошева Е.И. и др.//Техногенные элементы и животный организм (полевые наблюдения и эксперимент).-Свердловск, 1986. - С. 3-13.
- 250. Ионометрия в анализе состава многокомпонентных водных систем/Дингарелли В.Г., Слоним В.З., Сенявин М.М., Крунчак В.Г. и др.//Определение нормированных компонентов в природных и сточных водах.— М.:Наука, 1987.— С. 101-106.
- 251. Огасян П.К., Калинея А.И., Лунев М.И. Хронопотенциометрия мак электрохимический метод исследования и анализа//ЖАХ.-1976. - Т. 31. № 1. - С. 121-142.
- 252. Баканов В.И., Захаров М.С. Инверсионная амальгамная хропопотенциометрия//Успехи химии.-1976.- Т.45, № 1. - С.2-28.
- 253. Гончаров Ю.А., Доронин А.Н. Бестоковая инверсионная хронопотенциометрия свинца на углеситаловом электроде//ЖАХ.-1976. - Т. 31. № 5. - С. 897-901.
- 254. Доронин А.Н., Кабанова О.А. Инверсионная бестоковая хронспотенциометрия//Вольтамперометрия органических и неорганических соединений.- М.:Наука. -1985.- С.173-188.
- 255. Bersier P.M. //Anal.Proc. -19d6.-Vol.24, N 2. P. 44-49.
- 256. Smyth W.F., Goold L., Dadger D., Jan M.R., Smyth M.R. //
  Amer. Lab. 1983. Vol. 15, N 11. -P. 113-114, 116, 119-127,
- 257. Hornander L., Zapardiel A., Bornejo E., Porez Lopez 120.

  // Quim. e ind. 1985. Vol. 31, N 3. P. 191 198.
- 258. Lubert Karl-Heinz //Z.chem.-1981. Bd.21, N6.- S.201-209.
- 259. Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Сравнение полярогрфического и инверсионно-вольтамперометрического методов определения Са и Zn в сточных водах//ЖАХ.-1983.-Т.38, \$ 5. - C. 942-944.
- 260. Nürnberg H.W. // Anal.chim.acta.-1984.-Vol.164,M1.-F.1-21.
- 261. Golimowski J., Sikorska A. // Chem. anal. (FRL). 1983. Vol. 28, N 4. P. 411 420.
- 262. Курильчикова Г.Е., Демина Л.Л. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения Сu (II), Рь (II),

- $\psi d$  (II) и Zn(II) в океанской взьеси//ЖАХ.- 1984.- Т. 33, # 2. - С. 2246-2246.
- 263, Green D.G., Creen L.W., Page J.A., Peland J.S. von Louis J. // Can. J. Chem. 1981. Vol. 59, N 10. F. 1476 -14888.
- 264. Lo aclli C., Gagioli F., Bighi C., Landi S. //Mosy. kem. folyorat. 1984. Vol. 90, N 10. P. 446 493.
- 265. Pandya G.H. // Indian and East. Eng. 1931. Vol. 125, N 2. P. 77 62.
- 266. Инверсионные электрохимические методы контроля загрязнений водных объектов/Боайнина X.З., Ройтман Л.И., Хамина Р.М., Грузкова Н.А.//Химия и технология воды.— 1985.—Т.?, № 2.— С. 27—38.
- 267. Hatle M. // Chemisty.-1986.- Vol.80, N S. P. 808-320.
- 268. Piotrowiez S.R., Harvey G.R., Courant R.A., Boran D.A.

  // Trace metals sea water. Proc. NATO Adv. Res. Inst. Erice 30 March 3 apr. 1981. New York; London, 1983. P. 699 717.
- 269. Nürnberg H.W., Valenta P. // Trace metals sea Water. Proc. NATO Adv. Res. Inst., Erice 30 March 3 Apr., 1981, New York; London. 1983. P. 671 697.
- 270. Nürnberg H.W. // Presentus' Z. anal. Chem. 1983. Bd.316. N 6. S. 557 565.
- 27I. Nilson S.K., Lund W. // Mar. chem. 1982. Vol. 11, N 3. P. 223 233.
- 272. Florence T.M. // Anal. chim. acta. 1982. Vol. 141. N 1. - P. 73 - 94.
- 273. Florence T.M. // Anal. Proc. 1983.-Vol.20,N11.-P.552-554.
- 274. Sagberg P., Lund W. // Talanta. 1982. Vol. 29, N 6. P. 457 460.
- 275. Benes P., Cejchanova M. // Hydrochemia 83. Nove anal. metody chem. vody. Zb. prednes. 20 semin. Bratislava. -1983. - P. 63 - 50.
- 276. Nakata R.O., Satoshi F.T. // Bull. chem. soc. Jap. 19d2. Vol. 55, N 7. P. 22d3 22d4.
- 277. Ven den Berg C.M.B. // Anal. Proc. 1984. Vol. 21, N 8. P. 359 361.
- 278. Komoaky-Lovtics., Lovric M., Bramica M. // J. Electroanal. chem. 1986. Vol. 214, N 1-2. P. 37 50.

- 279. Krawer Cees J.M., Guo-Hui Gu., Duinker Jan G. // Anal.chim. acta. ~ 1984. Vol.164. N 1. P. 167 170.
- 280. Gorman W.C., Skogerboe R.K., Davies P.H. // Anal. chim. acta. 1986. Vol. 1987, N 1. P. 325 331.
- 28I. Nelson A. // Anal. chim. acta. -1985.-Vol.169,N1.-P.273-286
- 282. Brainina Kh.Z., Khanina R.M., Roitman L.I. // Anal. Lett. 1985. Vol. A18, N 2. P. 117 134.
- 283. Mart L. //Talanta. -1982.-Vol. 29, N 11B. P.1035-1040.
- 284. Smart R.B., Stewart E.E. // Environ. Sci. and Technol. 1985. Vol. 19, N 2. P. 137 140.
- 285. Брайнина Х.З., Грузнова Н.А., Ройтман Л.И. К вопросу разработки методик непрерывного контроля содержания тяжелых металлов в природных водах// Завод. лаборатория. 1983. Т. 49. № 9. С. II-I3.
- 286. Alzend I.K., Langford C.H. // Can. J. chem. 1985. Vol. 63. N 3. P. 643 650.
- 287. Выбор способа пробоподготовки для анализа природных вод на содержание .Zn , Cd , Po и Очметодом инверсионной вольтам-перометрии: Деп. рукопись/ Хустенко Л.А., Волкова В.Н.,Захарова Э.А., Катюхин В.Е.; Томск. гос.ун-т.— 1984.— 6с.—(Рукопись деп. в ОНИИТЭх им. Черкассы, № 425хп-84Дсп).
- 288. Nürnberg H.W., Valenta P., Mart L. u.a., // Fresenius' Z. anal. hem. 1976. Bd.282, N 4. P. 357 367.
- 289. Velenta P., Sipos., Kramer J., Krumpen, P., Rütrel H. // FreseniusZ. anal. chem. - 1982. - Vol. 312, N 2. -P.101-103
- 290. Bond A.M., Heritage J.D., Thormann W. // Anal. chem. 1986. Vol. 58, N 6. P. 1063 1066.
- 291. Gunasingham H., Ang K.P., Ngo C.C., Thick P.C., ! al. // J. Electroanal. chem. 1985. Vol. 186, N 1-2. P. 51-61.
- 292. Andruzzi R., Trazza A., Marrosu G. // Ann. chim. (Ital.). 1983. Vol. 73, N 5-6. P. 321 332.
- 293. Волкова В.Н., Захарова Э.А., Хустенко Л.А. Выбор условий о оценка метрологических характеристии определения тяжелых металлов в природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением // ЖАХ. 1987 Т.42, № 2. С. 246-251.
- 294. Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.В. Определение меди, цинка, свинца, марганца и железа в сточных водах ме-

- тодом инверсионной вольтамперометрии//ЖАХ.- 1983.- Т.38, № 7. - С. 1325-1327.
- 295. Грузкова Н.А. Определение токсичных элементов в водах методом производной инверсионной вольтамперометрии //2авод.даборатория. — 1982. — Т.48, № 1. — С. 12-15.
- 296. Инверсионно-вольтамперометрическое определение биологически активных микрокомпонентов в природных водах/Алешина Л.А. Быкова В.В., Каплин А.А., Мордвинова Н.М.//Анализ окружарщей природной среды: Межвуз. сб.- Горький, 1960. - С.42-44
- 297. Алешина Л.А., Каплин А.А. Применение метода инверсионной вольтамперсметрии для спределения нд, ав, Сu, Po, Cd, In и Мо. в поверхностных водах//Гигиена и санитария.— 1982.— № 1.— С. 41-42.
- 298. Захарова Э.А., Волкова В.Н., Данивль Л.Я. Фотохимическая подготовка проб при анализе вод на содержание тяжелых металлов методом инверсионней вольтамперометрии с УФ-облучением/Завод. лаборатория.— 1987.— Т. 53, № 9.— С. II-I3.
- 299. Явлошевский А.Д., Болдассаров К.Н. Определение кадмия в моделирующих природную воду растворах методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и пределектролизом на стационарном ртутном электроде: Деп.рукопись/Томск. гос. ун-т.- 1984.- 6 с. (Рукепись деп. в ОНИИТЭхим. г. Черкассы. 25 окт. 1984г.
- 300. Курильчикова Г.Е., Николаева Т.Д., Жданов С.И. С возможности использования полярографии и вольтамперометрии для определения Си., Ръ. Са и Zn. в морской воде и донных осадках//методы аналитического контроля окружающей среды: Материалы семинара.-М.:-1980.- С. 38-43.
- 301. Ziwa Tamoo, Jin Li-Tong, Mizuike Atsushi// Mikrochim. acta. 1984. . Vol. 3, N 3-4. P. 259 264.
- 302. Abdullan M.J., Berg B., Klimek R. // Anal. Chim. acta. 1976. Vol. 84, N 2. P. 307 317.
- 303. Gillain G., Dyckaerts G., Disteshe A. // Anal. chim. acta. 1979. Vol. 106, N 1. P. 23 27.
- 304. Scarponi G., Capedaglio G., Cascon F. // Anal. cnim. acta. 1982. Vol. 135, N 2. P. 263 276.
- 305, Heggie D.T. // Trace metals sea water Proc. NATO Adv. Res. Inst., Euke 30 March 3 Apr. 1981. New York; London, 1983. P. 97 113.

- 306. Gustavason I., Lundstrom K. // Talanta. 4963. Vol. 30, N 12. P. 959 962.
- 307. Andruzzi R., Trazza A., Marrosu G. // Talanta. 1982. Vol. 29, N 9. P. 751 756.
- 308. Andruzzi R., Trazza A., Marrosu G. // Anal. Lett. 1962.
   Vol. 415, N 19. P. 1565 1584.
- 309. Liu Yanguo, Liu Fengzhi // Fenxi huaxue. 1984. N 1. F. 43-44. 310. Svensmark B. // Anal. chim. acta. 1987. Vol. 197.

N 1. - P. 239 - 243.

- ЭП. Реутова Т.В., Доронин А.Н. Инверсионное вольтамперометрическое определение серебра (1) и свинца (П) в дождевой и речной воде//Определение ибмированных компонентов в сточных водах.-М., 1987. С. 141-143.
- 312. Vos L., Komy Z., Reggers G. et al. // Anal. chim. acta. 1986. -Vol. 184. N 1. P. 271 280.
- 313. Van den Berg C.M.G. //Anal. Lett. 1984. Vol. A17, N 19. P. 2141 2157.
- 314. Guo Xuewen // Fenxi huaxue. 1983. N 5. P. 362-364.
- 315. Frimmel F.H., Immerz A. // Fresenius Z. anal. Chem. 1980. Bd 302, N 5. S. 364 369.
- 316. Никулина И.Н., Галдобина Л.В., Малыхин А.П. Определение токсичных тяжелых металлов в питьевых водах инверсионной вольтамперометрией// Проблемы гигиены и эпидеминологии на железнодорожном транспорте и в транспортном строительстве. М.: Транспорт, 1985.— С. 95—99.
- 317. Mart L., Nürnberg H.W., Dyrasen D. // Trace Metals sea Water- Proc. NATO Adv. Res. Inst., Ericl 30 March - 3 Apr., 1981. - New York; London, 1983. - P. 113 - 130.
- 318. Weidenguer M., Lieser K.H. // Fresenius'Z. Anal. Chem. 1985. Bd.320, N 6. S. 550 555.
- 319. Балецкая Л.Г., Романенко Л.В., Катаева Н.А. Определение микроколичеств Рь и Оd в сточных водах методом инверсионной вельтамперометрии//Изв.вузов. Химия и хим.технология. 1963. Т.26, № 1. С. 33-35.
- 320. Пыщева Л.Л., Евстифеев М.М., Лисовина О.И. Определение ультрамалых количеств тяжелых металлов в промстоках и природных водах Волгодсиского территориально-промышленного комплекса методом инверсионной вольтамперометрии //Изв. Северо-

- -Кавказ. научищентра высиши. Серия Естеств. наук.-1985. - № 4. - С. 3-5.
- 32I. Nelson A., Mantoura R.F.C. // J. Electroanal. chem. 1984. Vol. 164, N 2. P. 253 264.
- 322. Ostapezuk P., Valenta P., Nürnberg H.W. // J. Electroenal. Chem. - 1986. - Vol. 214, R 1-2. - P. 51 - 64.
- 323. Kitamura Hideki, Okawa Kazunobu, Kuge Yoshio // J. chem. Soc. Jap. 1979. N 12. P. 1702 1707.
- 324. Balcerzak J.J., Wolciechowski M. // Abstr. Pap. Pitts-burgh. Conf. anal. Expo. Anal. chem. and Appl. Spectrose. Atlantic. City. New York. March 9 3, 1987. Fittsburgh Pa. 1987. P. 177.
- 325. Braun H., Metzoger M. // Fresenius Z. Anal. chem. 1985. Bd 320, N 3. S. 241 246.
- 326. Methger M., Braun H. // Anal. chem. acta. 1986. Vol. 189, N 2. P. 263 275.
- 327. Joga Sambamoorthy, Rao Talasila Prasada, Rac Collokota Prabnakara // Analyst. - 1985. - Vol. 110, E 1. - P.1361-1364.
- 328. Tanasa I,, Vartiros J., Totiz N.D. // Rev. roum. dum. 1935. Vol. 30. N 8. P. 679 687.
- 329. Leu M., Seiler H. // Fresenius'Z. Anal. chem. 1985. Bd 321, N 5. S. 479 482.
- 330. Gustavsson J. // J. Electroanal. chem. 1986. Vol. 24, N 1-2. P. 31 36.
- 331. А.С. 1300376 СССР, МНИ of 01 и 27/48. Способ приготовления пробы воды для вольтамперометричес-кого анализа/ Каплин А.А., Образцов С.В., Мордвинова Н.М., и др.— № 3952665/31-25; Заявлено 30.07.85// Б.И., 1987.— № 12.

#### PAABA 3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ФОРМ РТУТИ

## Г.М. Варшал, Т.С. Папина

Формы соединений ртути, сосуществующие в фазе раствора поверхностных вод, многообразны. Среди них элементная ртуть, ртуть (П) в ионной форме, комплексные соединения ртути (П) с неорганическими лигандами, главным образом хлоридные и гидроксокомплексы  $\{I-4\}$ , комплексные соединения с растворенными органическими веществами природных вод  $\{I,5-7\}$ , а также ртутьорганические соединения: метилмеркурхлорид, фенил-меркурхлорид, другие алкил- и арилртутные соединения  $\{I-3,8,9\}$ .

Среди сосуществующих форм ртути в природных водах наиболее токсичны для челевека и биоты ртутьорганические соединения. В этой форме в пробах речных вод обнаружено до 46% от общего содержания ртути [10], в пробах нефильтрованных вод – до 63% [2], в донных отлежениях ов. Онтарио до 6% метияртути от общего количества ртути. До 85-95% общего содержания ртути, обнаруженного в рыбах, представлено метияртутью [2]. Многие авторы отмечают, что реакция метилирования является одним из основных процессов трансформации соединений ртути (П) в водоемах [1-3,8,9], и именно эти процессы ответственны за вторичное поступление ртути в воду из донных отлежений.

Различная токсичность оосуществующих форм соединений ртути в природных объектах - хорошо установленный факт. Поэтому получение количественных дачных о главных формах существования ртути в природных сбъектах совершенно необходимо.

Работы в области количественного анализа сосуществующих форм ртути развивается в настоящее время в следующих главных направлениях: используются либо различия в способности этих форм к восстаневлению, либо различия в сорбционной способности и экст-рагируемости.

Обычно свойства восстановительных систем регулируют измерением кислотности среды и состава восстановительных смесей. Так, в среде 2М #2504 хлорид олова восстанавливает только ионную форму ртути и её комплексы с неорганическими лигандами [II]. В I М NoOH хлорид олова в присутствии меди (П) [II] и кадмия (П) [I2,13] восстанавливает все формы ртути до элементной, и, таким образом, создается возможность атомно-абсорбционного определения суммарного содержания всех форм #0. По разности валового содержания ртути и неорганических форм соединений ртути определяют долю ртути, связанную с органическими лигандами.

При изучении поведения ртутьоргенических соединений было показано, что они восстачавливаются смесью Snlls и Lalls в среде 45% Nath. Таким образом, по разности валового содержания ртути и неорганической ртути можно определить атомно-росороционным методом содержание метияртути в биологических материалах [14].

Использование процедуры щелочного вываривания [15], которая является модификацией метода, предложенного Ода и Инглом [16], позволяет последовательно в пробе определять неорганические формы ртути (+ фенилртуть), а затем органические формы ртути. Последовательность операций в ходе анализа состоит в следующем.

Навеску образца помещают в сосуд, добавляют гидролсид натрия, сосуд плотно закрывают и нагревают на кипящей водной бане 15-30 минут. После охлаждения добавляют избыток взотной кислоты, раствор вновь охлаждают и переносят в сосуд для восстановления. После добавления восстановителя (10% \$nel2, 2% ldll2, 5% H2SO4) регистрируют сигнал, обусловленный ртутые неорганического происхождения (+ фенияртуть), а затем, после добавления избытка щелочи и барбатирования паров в аналитическую кювету, регистрируют сигнал, обусловленный ртутью органического происхождения.

Описанный метод определения различных форм соединений ртути [15] сравнивали на примере 77 образцов рыбы с методом определения общего количества ртути, который вильнает кипячение с кислотой, екисление перманганатом калия и восстановление клоридом олева (П). В случае содержания в рыбе ртути менее, чем I мг/кг, разница в результатах двух методов была незначительной. В иных случаях результаты, полученные по методу спределения общего ко-

личества ртути, существенно презыпали данные последовительного определения.

Поточная инжекционная система с атомно-абсорбционным окончанием услешно используется для «нализа различных объектов окружсющей среды на содержание ртути [17] . Здесь в качестве восстановителя при определении неорганических форм ртути применяется гидроксиламин олова (П) в щелочной среде, а при определении всессуществующих форм ртути –  $\Im n \ell \ell_2$  с добавкой  $\ell \alpha$  (П) в щелочной среде.

Как уже было отмечено выше (см. 2.1), все формы соединений ртути эффективно восстанавливаются растворами борогидрида натрия, в которые добавлены соли  $F^{\alpha}(3+)$  [18]. Аналитические возможности применения данного восстановителя при определении ртуплодробно рассмотрены в работе [19].

Обработка проб воды персульфатом калия с последующим восстановлением растворами гидроксиламина в присутствии хлорида натрин в щельчной среде обеспечивает количественное восстановление всех форм ртути до элементной. Исключение стадии окисления и введения в восстановительную смесь водных растворов ЭДТА позволяет весстановить до элементной ртути лишь её неорганические формы. В смеси водных растворов и хлорида олова (П) восстанавливаются неорганические формы ртути и арилртутные соединения. Далее в системе более сложного состава, включающей смесь растворов гипроксиламина, хлорида натрия, хлоридов олова (П) и кадмия (П) достигают количественного восстановления всех госуществующих форм ртути, включая метилртуть, Вышеиэложенный принцип использован в создании автоматических проточных систем, обеспечивающих определение различных форм ртути не менее, чем в 20 образцах вод в час с пределом обнаружения до 1 нг/л [20].

Для концентрирования смесей неорганической ртути, фенилртутв и метилртути и последующего разделения этих смесей, выделенных из природных вод, большой интерес представляет метод сорбции в динамических условиях неорганических и органических соединений ртути на полиуретановой пене, предварительно обработанной 40%-ым раствором дивтилдитиокарбомата диэтиламмония в хлороформе. В динамических условиях при pH=2 и скорости потока воды 50 мл/мин этот сорбент извлекает из воды 97-99% ионных форм ртути, метили фенилртуть при содержании их в водах на микрограммовом уровне {21}.

Наиболее распространенным метедом концентрирования раутьорганических соединений, в том числе и метилмеркурхлорида ивляется экстракции их бензолом из растворов улористоводородной кислеты, вперные эта методика была предложена Гейджем (22) для экстракционного концентрирования следовых количести фенал- и метилртути в биологических материалах. Концентрацию ртути в экстрактах он определял титриметрическим методом, используя в вачестве титранта раствор дитизската в цетыреххлористом углероде с концентрацией I-IO-5 м. В точке эквива ентности оранжевая окраска хлороформного слон, обусловлениям присутствием дитивоната ртути, становится серой из-за наложения зеленой окраски непрореагировавшего дитизона. Предел обпаружения ртутьорг чнических соединений ниже І мкг. Бри экстракции бензолым соединений ртути из растноров хлосистоводородной кислоты неорганические формы соединений ртути не экстрагируются, а ртутьорганические формы соединений экстрагируются практически количественно: СБ--95% 「22].

Условия экстранции бензолом и другими растворителями были детально исследованы в работе [25] с помощью клоридов метил-, этил- и метоксиэтилртути, меченных радиоизотолом  $[203] H_0$ : при экстранции из 6.1 М растворов 6.1 коэффициент распределения для этилртути равен: при экстранции бензолом — 16.6; толуолом 27.4; ксилолом — 22.6 и диэтилбензолом — 16.5. Таким образом, бензол являются лучшим из исследованных экстрагентов 124.1. Экстранции бензолом ртутьорганических соединений, а именно метил- и этилмеркуппроизводных, широко применяют при анализе вод [22.24.25], почв [7.26], донных осадков [22.25.27] и других бислогических материалах [22.27-30].

Все вышеперечисленные работы по концентрированию бензолом ртутьорганических соединений, в основном, отличаются методикой подготовки материала для анализа, которая, в своы очередь, зависит от природы анализируемых образцов [7,22,25 28,31].

Для определения индивидуальных ртутьорганических соединений в бензольных экстрактах применяют главным образом хроматографические методы: газовую хроматографию 22,24,25,28,31,27,29,30,32,33], газо-жидкостную [34-36] и тонкослояную хроматографию [12,37].

В работах [22,24,25,27-31] предложены методы определения ультрамалых количеств  $(CH_3H_9)\lambda$  (X =  $\partial P$  ; 82; D и  $(CH_3h_9)\lambda$  ну

Методом газовой и газо-жидкостной хроматографии можно определяють как органические, так и неорганические формы ртути. Для этого после определения ртутьорганических соединений неорганические формы ртути переводят в ртутьорганические соединения обработкой образца ароматическими сульфинатами [35], металлоорганическими реагентами [36] или триметилсмелильными производными [34].

При использовании тонкослойной хроматографии неорганическую, моноалкил- и арилпроизводные ртути экстрагируют растворами дитизона в хлороформе и дитизонатные комплексы различных форм ртути раздел ют на пластинке со слоем окиси алюминия, обработанной раствором Маси (толщина слоя 20 мкм). В качестве подвижной фазы используют четырехклорызтый углерод. В работе [37] ртуть экстрагируют бензолом, в экстракт добавляют очищенный раствор дитизона в пороформе и концентрируют экстракт под струей воздуха до объема 0, 1-0,2 мл. Растворы хроматографируют на пласлинах Силуфол, используя в начестве растворителя смесь генсана и ацетона (4:1). Дитизонатные комплексы различных форм ртути жарактеризуются следущими значениями  $R_f$ : дитизонат ртути (П) - 0,26±0,02, дитизонатный комплекс фенилртути - 0,45+0,02; дитизонат метоксизтилртути - 0,49 $\pm$ 0,02, дитизонат метилртути - 0,54 $\pm$ 0,02, дитизонат этияртути - 0,57+0,02. Дитизонатные комплексы ртутьорганических соединений имеют ярко-оранжевую окраску. Ввиду этого количественную оценку их концентраций в зонах можно произвести " in situ " путем визуального сравнения интенсивности окраски зои стандартных растворов и образцов. Наиболее современным вариантом метода является эльирование соединений ртути из эон, с последующим атомно-абсорбщионным определением ртути.

Для определения форм ртути в водах применяют и колоночную (жидкую) хроматографию. Инжекционная колоночная хроматография в сочетании с атомно-абсорбционной спектрофотометрией [38] позволяет определять последовательно неорганические формы ртути, метил-ртуть, этилртуть и алкены ртути. В качестве элюента для алкенов

ртути используется раствор ацетонитрила, воды и М<sub>2</sub>SL; а для неорганических форм и алкия-совдинений ртути — 0,2 М раствор цистенна в 0,02 М уксусной кислоте. Для разделения элеированных вместе неорганических форм НД и алкилртути используют сочетание восстановителей NGSH, в щелочной среде и сернокислый раствор \$TCl<sub>2</sub>.

Таким образом, разрабатываемые в настоящее время методы разделения и определения различных сосуществующих форм ртути могут быть использованы при экологических исследованиях процессов комплексообразования, биотрансформации и аккумуляции этого металла в водоеме и биоте и тем самым способствовать грамотному проведению природоохранных мероприятий.

### Литература

- І. Прокофьев А.К.//Успехи химии.-1981.-Т.50,№ 1.-С.54-84.
- Horence T.M., Betley G.B. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1980. Vol. 9, N 3. P. 219 221, 285 296.
- 3. Florence T.M. // Talanta.-1982.-Vol. 29, N 5.-P. 345-364.
- 4. Morel F., McDuff R.E., Morgan J.J. // Trace Metals and Metal-organic Interactions in Natural Waters / Ed. Singer P.C. Michigen: Ann Arbor Sci. Publ. Inc., 1974. - P. 157 - 200.
- Вармал Г.М., Вуачидзе Н.С.//МАХ.-1983.- Т.38, № 12.- С. 2155 2155-2167.
- Вармал Г.М.//Методы анализа природных и сточных вод.-М.: Наука, 1977.- С. 94-107
- 7. Mantoura R.F.C., Dicson A., Riley S.P. // Estuarina and Coastal Marine Sci. - 1978. - Vol. 6. - P. 387 - 395.
- 8. Jernelöv A., Lendner L., Larsson T.I. // Water Pollution Control Federations. - 1975. - Vol. 47, N 4. - P. 810 - 822.
- 9. Strohal P., Huljev D. // Proc. Simp. Nucl. Tech. Environ Pollut. Publ. IAEA. - Vienna, 1970. - P. 439.
- 10. Ohsava K., Fuzikawa K., Imaeda K. // Bunseki Kagaku. 1981.
   Vol. 30, N 5. P. 305 315.
- Умедзаки Йосима Ивамото Кадзуко Вунсаки катаку.-1971.-Т.20.
   № 2. С.173-179.
- 12. Harsanyi E.G., Polos L., Besur L. // High Sci. Instrum. 1976. N 36. P. 13 17.
- I3. Magos L. // Analyst. 1971. Vol. 96, N 1149. P. 847-853.
- 14. Hawley I.B., Ingle I.D. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47, N 4. - P. 719 - 729.
- I5. Surma-Aho K., Passivirts J. // Chempsphere. 1986. Vol. 15, W 3. P. 353 372.
- I6. Ada C.E., Single I.D. // Anal. Chem. 1982. Vol. 53, H 13. - P. 2030 - 2033.
- 17. Distribution and transport at pollutants in flowing water scosystems. Ottawa, 1977. 166 p.

- 18. Morita Hideoski, Shimomura Shigere, Mitauhashi Takao // Bun-seky kagaky. 1978. Vol. 27, N 10. P. 666 668.
- I9. Böhnke M.Z. // Chem. für Lab. und Betr. 1986. Bd.37.
  N 12. S. 619 625.
- 20. Изразль D.А., Николацин И.Я., Воронская Г.Н. Определение антропогенного вклада в загрязвение природной среды и ядерно-физические методы анализа/Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Труды Ш Всесоюз. совещ.-Л.:Гидрометеоиздат.- 1987.-С. 21-31.
- 2I. Braun T., Abbas M.N., Bakos L., Elek A. // Anal. Chim. Acta. 1981. Vol. 131, N 2. P. 311 314.
- 22. Cage I.C. // Analyst. 1961. Vol.86, N 1024. P.475-459.
- 23. Kosta L., Ravnik V., Byrne A.R. // J. Radioanal. Chem. 1978. Vol. 44. N 2. P. 317 332.
- 24. Cappon S., Smith S.C. // Anal. Chem. 1977. Vol. 49, N 3. P. 365 369.
- 25. Ealy I.A., Shults, Wilbur D. // Anal. Chim. Acta. 1973. Vol. 64, N 2. P. 235 241.
- 26. Rogers R.D. // J. Emrron. Quality. 1977. Vol. 6, N 4. P. 463 467.
- 27. Westoo G. // Acta Chem. Scand. 1967. Vol. 21, N 7. P. 1790 1800.
- 28. Burg R.V., Farris F., Smith I.C. // J. Chomatogr. 1974. Vol. 97, N 1. P. 65 70.
- 29. Westoo ^. // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22, M 7. P. 2277 2280.
- 30. Westöö G. // Acta Chem. Scand. 195.. Vol. 20, N 8. P. 2131 2137.
- 3I. Cappon S., Smith S.C. // Bull. Maviron. Centam. Toxicol. 1978. Vol. 19, N 5. F. 600 607.
- 32. Rogers R.D. // J. Environ. Quality. 1976. Vol. 5, N 4. P. 454 459.
- 33. William S.L., Grossman S.I. // Anal. Chim. Acta. 1972. . Vol. 60, N 2. P. 447 449.
- 34. Lomes P., Nickless G. // J. Chromatogr. 1974. Vol. 89, N 2. P. 201 208.
- 35. Mushak P., Tibbets F.E., Zarnegar P., Fisher G. // J. Chro-matogr. 1973. Vol. 87, H 1. P. 215 226.

- 35. Jarnegar P., Mushak P. // Anal. Chim. Acta. 1974. Vol. 69. N 2. F. 389 407.
- 37. Ермаков В.В.//Методические указания о дифференцированном определении ртути и ртутьорганических пестицидов в биологических материалах, об определении Сайфоса и Базудина в трудном материала.-М.: 1962.- С. 6-10.
- 38. Fujita M., Takabatake R. // Anal. Chem. 1983. Vol. 55, B 3. P. 454 457.

#### ГЛАВА 4

### МЕТОЛЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

### Г.П. Трошкова, И.Г. Юделевич

Анализ биологических объектов различного происхождения - актуальная задача аналитической химии, которая осложняется многообразием форм существования органической материи. Для унификации анализируемых объектов с успехом используют разные методы разложения органической матрицы, из которых можно выделить два основных способа озоления образцов: I) высокотемпературное сухое озоление с последующим растворением остатка в растворах минеральных кислот; 2) мокрое озоление в концентрированных минеральных кислотах.

Температура и время сухого разложения зависят от природы органической матрицы. Обычно используемое время озоления от 2 до 24 часов при температуре  $550\text{-}600^{\circ}\text{C}$ . Во время сухого высокотемпературного озоления некоторые элементы могут быть потеряны вследствие высокого давления паров металлов и их оксидов при температуре озоления, а в ряде случаев из-за улетучивания элементов в виде металлоорганических соединений [1]. Для увеличения скорости разложения иногда рекомендуется добавлять нитраты магния или алюминия  $\{2\}$ .

Снижение температуры до  $\leq 200^{\circ}$ С при мокром озолении уменьшает вероятность улетучивания элементов. Однако озоление мокрым способом не исключает возможности загрязнения образца за счет применяемых реактивов, требует использования концентрированных кислот. Для озоления биологических материалов используют различные кислоты и смеси кислот (азотной, серной, хлорной и др.) [3].

Для определения  $\mathcal{H}_q$ ,  $\mathcal{C}_d$ ,  $\mathcal{P}_b$ ,  $\mathcal{E}_b$ ,  $\mathcal{E}_b$ ,  $\mathcal{S}_b$ ,  $\mathcal{S}_b$ ,  $\mathcal{S}_b$  мокрое озоление биологического образца проводят, помещая пробу в колбу  $\partial p$ -ленжейера и нагревая 5-IO мин. при  $120^{\rm D}$ C в смеси концентрирован-

ных азотной и соляной кислот, добавляя по каплям 30% раствор িএং . После разложения основной части органической матрицы добавляют концентрированную соляную кислоту, температуру повышают до 180°C при добавлении 30% раствора 🚧 💪. Упарив пробу до объема  $\sim 0.5$  мл. остаток растворяют в 6 М HCC до заданного объема и анализируют. Методом радиоактивных индикаторов установлено, что при таком спо обе озоления потери определяемых элементов аналитически незначимы [4]. Разработан метод полного мокрого озоления биологических материалов, пищевых продуктов для последующего количественного определения следов ртути, основанный на нагревании пробы со смесью особо чистых  $\#N\theta_S$  и  $\#\ell\ell\ell\theta_{\Psi}$ в закрытом кварцевом сосуде при температуре  $= 200^{\circ}\text{C} - 5$  . Продолжительность разложения зависит от типа анализируемого материала: для разложения биологических жидкостей и тканей и растительных материалов требуется  $\sim 1.5$  часа, для жиросодержащих материалов - 3 часа. Полное разложение жиросодержащих проб достигается тольков закрытых сосудах при небольшом избыточном давле-HNN.

Для сокращения в емени кислотного разложения биологических и растительных проб герметизированный сосуд из фторпласта натревают с помощью СВЧ-излучения (2450 МГц; 600 вт). Процесс полного разложения биологических и растительн х проб (0.25-0.5 г) в среде  $H\Lambda^*U_3$  происходит при температуре  $160-180^{\circ}\mathrm{C}$  в течение 6-10 мин. [6] . Так, иля определения UU,  $\Omega$ , TV методом пламенной ААС минерализацию проб цельной крови проводят с помощью микроволновой печи в варианте проточно-инжекционного анализа [7].

Избежать применения //ССС4 при разложении биологических материалов позволяет использование смеси азотной кислоты и нитрата магния при нагревании [8].

Оптимальные концентрации микроэлементов в биологических материалах, а также их токсичность зависят не только ст абсолютной концентрации следового элемента, но и от соотношения с концентрациями других элементов. Поэтому при анализе биологических объектов широкое применение находят многоэлементные методы анализа: атомно-абсорбционный, атомно-амиссионный, нейтронно-активационный. В настоящем обзоре освещены аналитические воэможности данных методов для внализа биологических объектов.

# 4.1. Атомно-абсорбционные методы

Наибольшее распространение при определении микроэлементов в биологических объектах получили атомно-абсорбционные методы. Возмежности атомно-абсорбционной спектроскопии при определении микроэлементов в биологических образцах, конкретные методики по определению ряда элементов представлены в монографиях [2,9].

Енологические материалы имеют сильную вариацию следовых и ультраследовых элементов. Например, в сыворотке крови основные элементы (  $f(d_1, G_2, AC_1, AC_2)$ ) содержатся в концентрациях  $G = \mathbf{r}/\mathbf{n}$ , содержание  $G = \mathbf{r}/\mathbf{n}$ ,  $G = \mathbf{r}/\mathbf{n}$ , содержание остальных микроэлементов значительно ниже [10].

Определение основных и некоторых следовых элементов в сиологических жидкостих (моча, сыворотка, цельная кровь, спинномозговая жидность) возможно примым атомно-абсорбционным методом после разбавления образцов буферным раствором.

После простого разбавления сыворотки крови всдой определяют в ней содержание меди, железа и цинка. Распыление неразбавленных растворов приводит к засорению горелки и распылительной системы, нестабильному горению пламени. Для определения меди и железа сыворотку разбавляют в два раза, для определения цинка в десять раз [II]. В качестве образцов сравнения используют как чистые растворы, так и растворы с добавкой органической основы, например, полиглюкина.

Применение буферного разбавления позволяет устранить влияние мешающих элементов, снизить пределы обнаружения, улучшить воспроизводимость анализа.

При определении микроэлементов в биологических образцах химически модифицируют матрицу, добавляя в неё ЭДТК, HLSM [12],  $LaCC_{\mathcal{S}}[9]$ , тритон X-100 [13,14].

Для уменьшения фоновой абсорбции обусловленной неорганической солевой матрицей при определении кадмия в биологических материалах используют смесь нитрата палладия и нитрата аммония [15].

Этот модификатор позноляет проводить прямое определение кадмия в крови, сыворотке и моче с пределами обнаружения 0.4;0.14; 0.10 мкг/л соответственно. Смесь нитрата палладия с нитратом магния служит универсальным модификатором для определения ряда элементов и имеет следующие преимущества: позволяет использовать довольно высокую температуру пиролиза (800-850°C); моди-

фикатор не дает незмежности чрезмерной абсорбции фона; палладий высокой чистоты доступен. Представляет интерес работа [16], в которой при определении низких концентраций золота в биологических образцах рекомендуют непользовать в качестве модификаторов аминокислоты.

Снижение пределов обнаружения возможно за счет увеличения длины поглощающего слоя пламени, модернизации методов распыления. В работе [17] дл. снижения пределов обнаружения Fb и Cc в крови, Cc и Fc в сыворотие крови, Cc и Fc в моче при определении методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии предложено устанавливать над горелкой кварцевую трубку с продоленой щелью, напривленной вниз. Наличие разрезанной трубки над горелкой способствует увеличению времени пребывания атомов в зоне светового луча лампы с полым катодом и приводит к увеличению чувствительности. Конструкция кварцевой трубки описана в [18].

Изменением формы абсорбционной ячейки, применением вихревого смесителя, оптимизацией расхода газа, объема сосуда для восстановления и уменьшением "мертвого объема" системы удалось повысить чувствительность определения ртути в пять раз, и определять ртуть с пределым обнаружения 0.7 нг и относительным стандартным отклонением 0.03 [19].

В большинстве работ используют следующую схему атомно-абсороционного анализа биологических материалов: озгление (мокрое или сухое), переведение микроэлементов в раствор, атомно-абсорбцион ное определение беспл именным методом в графитовой печи, либо в пламени с предварительным концентрированием элементов. По такой схеме выполнены определения микроэлементов в различных биологических образцах. Так, в работе [20] проведено определение си и бл в тканях крыс. Измольченные образцы пробы обрабатывали смесью 700-й НЛОЗ, 70% НСССА и дистиллированной воды (I:I:I) и кипятили до потемнения растворов. Затем растворы упаривали до объема > 2 мл и охлаждали. При охлаждении выпадает болый мелкокристаллический осадок, который растворяли в воде. Определение проводили в воздушно-ацетиленовом плямени по линиям 324.8 и 213.9 нм соответственно.

Разложение образцов ткани в азотной кислоте при нагревании (80 $^{\circ}$ C) с последующим разбавлением остатка в воде позволяет определить  $\mathcal{CO}$ ,  $\mathcal{CO}$ ,  $\mathcal{NS}$  и  $\mathcal{NS}$  с пределами обнаружения 0.16; 0.2; 0.4 и 1,0 миг/л и относительным стандартным отклонением 0.009; 0.08

и 1.0 мкг/я и относительным стандартным отклонением 0.009;0.086: 0.095; 0.009 соответственно [21].

Пробы биологических материалов после озоления и переведения минроэлементов в раствор имеют сложный солевой состав. Исследование взаимовлияния различных минроэлементов при их определении в сыворотие крови методом беспламенной атомной абсорбдии с графитовым атомизатором показало снижение атомной абсорбдии  $\frac{2}{2}$  в присутствии  $\frac{2}{2}$  и  $\frac{2}{2}$ , и атомной абсорбции  $\frac{2}{2}$  в присутствии  $\frac{2}{2}$  и  $\frac{2}{2}$ .

R определение ртути атомно-абсорбционным методом в восстановлением хлоридом олова оказывает влияние SF и TC в результате образования селенида (теллурида) ртути в анализируемом растворе, что преиятствует поступлению атомов ртути в газовую фазу [23].

Для учета или подавления неселективного поглощения при определении микроэлементов в пробах биологических материалов применяют разные методы: 1) метод добавок, 2) использование модификаторов, 3) разбавление растворов.

Для снижения пределов обнаружения микроэлементов изпользуют, сочетание атомно-абсорбционной спектрометрии с эфф ктивными способами концентрирования - экстракцией, ионным обменом, соосаждением, сорбцией [24].

Многие следовые элементы присутствуют в биологических образцах на уровне  $10^{-9}$  г/г и ниже  $\{25\}$ . Использование химического способа концентрирования в анализе биологических объектов ослежняется присущими им специфическими свойствами: анализируемые объекты слежны по составу, часто могут быть представлены только небольшими пробами.

По простоте исполнения, аппаратурному эформлению, степени абсолютного концонтрирования наиболее предпочтительным является метод соосаждения. Концентрирование с органическими соосадителями проводят следующим образом: анализируемую пробу минерализуют, устонавлийнит в растворе рН, необхедимую для образования соосаждаемого соединения элемента с органическим реагентом, добавляют орг. ический реагент (8-оксихинолин, дитизон), а затем 5-20%-й спиртовый или ацетоновый раствор органического соосадителя (\$-нафтол, дифениламин, фенолфталени, 2,4-динитровнилин и др.). Выпадая в осадок соосадитель захватывает труднорастворимые соединения определяемых элементов (8-оксихиноменаты, дитизонаты и др.). Осадок отфильтровывают, озоляют и определяют

сконцентрированные микроэлементы.

Предложена методика определения кадмия, представляющего в последнее время из-за токсичности его соединений повышенный интерес, в биологических объектах, растениях, водах, почвах, породах, содержащих до 30% F2. Методика основана на концентрировании кадмия соосаждением в виде дифенилгуанидиниевой соли комплекса с кадионом  $\mathcal{C}$ , 2,4-динитроанилином. При рН 9.0-10.4 кадион  $\mathcal{C}$  образует с кадмием растворимое в воде комплексное соединение, которое соосаждается при введении в раствор катиона дифенилгуанидиния. После озоления аналитического концентрата и растворения солевого остатка кадмий определяют атомно-абсорбционным методом [26].

Большое распространение для концентрирования следовых элементов биологических образцов получили ионно-обменные и хелатные смолы. В работе [27] описана методика концентрирования следов ИД, Со, Си, V и Ял в биологических материалах на колонках с анионообменной смолой Яльбегег 400 в СМ-форме. Одновременное элюирование всех элементов проводят 2М НССОД. Использование хелатных смол для концентрирования следовых элементон из образов мочи и для уменьшения влияния щелочных и щелочноземельных элементов рассмотрено в [28,29]. Селективность хелатных смол обусловлена главным образом природой введенных функциональных аналитических групп и условиями сорбции.

Метод сорбционного концентрирования тяжелых метадлов ( $\mathcal{U}d$ ,  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{B}l$ ,  $\mathcal{B}l$ ,  $\mathcal{P}b$ ,  $\mathcal{B}n$ ,  $\mathcal{T}l$ ,  $\mathcal{J}n$ ) с применением полимерного тиоэфира в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия применен при анализе биологичесних материалов, золы растений, воды [30]. Биологичесние пробы анализировались после минерализации смесью концентрированных азотной и хлорной кислот. К достоинству предложенного метода концентрирования авторы относят возможность простого и быстрого выделения минроэлементов  $\mathcal{C}\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{L}o$ ,  $\mathcal{L}u$ ,  $\mathcal{B}l$ ,  $\mathcal{N}l$ ,  $\mathcal{P}B$ ,  $\mathcal{F}\mathcal{A}l$ ,  $\mathcal{P}l$ ,  $\mathcal{P}l$ ,  $\mathcal{F}l$ 

Экстракционное концентрирование микроэлементов проводят с использованием дивтилдитиокарбамината натрия, дитизона, 8-гидроксихинолина, купферона и других соединений.

Для определения никеля в биологических объектах (сыворотка и плазма крови, цельная кровь, моча, пот, слюна, волосы, легкие, печень, почки) предложена методика экстракции никеля в экстракционной системе тетраметилендитиокарбаминат аммония метилизобутилиетон [31]. Концентрирование позволяет проводить определение никеля с пределом обнаружения 0.2 мкг/л или 0.4 мкг/кг исходной ткани.

Экстранцией ртути (  $\#g^{\mathcal{L}I}$ ) из 2 М раствора авотной кислоты раствором 0-изопропил-N-метилиарбамина в хлороформ определяют ртуть на фоне других металлов (  $\mathcal{C}u$ ,  $\mathcal{C}d$ ,  $\mathcal{C}a$ ,  $\mathcal{F}e$ ,  $\mathcal{F}b$ ,  $\mathcal{G}n$ ,  $\mathcal{C}a$ ,  $\mathcal{N}i$ ,  $\mathcal{P}U$ ) [32].

При определении молибдена с пределом обнаружения 0.1 мкг/л используют экстракцию Мо-комплекса с бензогидрооксаминовой кислотой в генсанол [33].

Методика определения свинца, кадмия, хрома, ртути в биологических образцах представлены в публикациях [34,35,36,37].

#### 4.2. Атомно-эмиссионные методы

Все большее использование при определении микроэдементов в биологических образцах получают атомно-эмиссионные методы, обла дающие высокой чувствительностью, экспрессностью определения, возможностью одновременного определения большого числа элементов. Трудности при применении атомно-эмиссионных методов связаные с разнообразием состава и отсутствием стандартных биологических образцев, сложностью процесса испарения и возбуждения атомнов в источнике света, а также и тем, что содержание многих элементов лежит на границе чувствительности прямых атомно-эмиссионных методов, что требует предварительного концентрирования микроэлементов.

Так как метод спектрального анализа является относительным, то правильность получаемых результатов определяется качеством применяемых образцов сравнения. Возможно увеличение погрешности определения микроэлементов в 2-4 раза из-за несоответствия образцов сравнения и проб по физико-химическим характеристикам [38]. Необходимого соответствия образцов сравнения и проб достигают двумя путями а) использованием пробы биологического материала, содержание микроэлементов в которой определено другими методами, или спектральными методами в нескольких лабораториях; б) приготовление образцов сравнения на искусственной основе, соответствующей исследуемым объектам [38]. В монографии [39] предлежено два варианта приготовления образцов сравнения при анализе сыворотки таким образом, чтобы состав их был близох к составу

сыворотки как по неорганической, так и по органической составляющей. В первом случае образцы сравнения готовились на основе продукта конденсации глюкозы, мочевины, гликоля и хлороформа в качестве антикоагулятора. Во втором случае готовились образцы сравнения, содержащие  $\Delta \mathcal{C}^{\dagger}$ ,  $\mathcal{C}(\tilde{\mathcal{C}}^{\dagger})$ ,  $\mathcal{C}(\tilde{\mathcal{C}}^{\dagger})$  в лимонной кислоте. Содержание  $\mathcal{C}$ ,  $\mathcal{C}$ ,  $\mathcal{C}$  и у в образцах сравнения, приготовленных таким образом, соответствовало содержанию элементов в сыворотне.

На основе смеси солей MICC,  $R_2CC_3$  и CCC были приготовлены образцы сравнения для определения хрома в щитовидной железе [40]. Аналогичные приемы используются при анализе других биологических объектов [26,41] и позволяют определять микроэлементы прямым спектральным методом с возбуждением атомов в дуге постоянного тока с пределами обнаружегия  $\sim 10^{-4}$ %.

Повышение чувствительности атомно-эмиссионного определения микроэлементов возможно за счет использования других источников возбуждения: полый катод, плазменный генератор. В публикациях [42,43,44] описано определение микроэлементов в биологических образцах с использованием разряда в полом катоде и показано, что чувствительность определения при использовании полого катода повышается на 1-2 порядка, при этом в 3-4 раза уменьшается коэффициент вариации [45].

В работах [46,47,48,49] рассмотрено применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой при анализе биологических и биогеохимических материалов (растительные и животные ткани, пищевые продукты, биологические жидкости, почвенные вытяжки и т.д.), а также вопросы подготовки биологических материалов к анализу и способы снижения и устранения матричных эффектов.

Более универсальным способом снижения пределов обнаружения является создание комбинированных химико-спектральных методов, позволяющих снизить пределы обнаружения на I-2 порядка. Использование химико-спектральных методов дает возможность не только повышения чувствительности определения, но и унификации образцов сравнения. Приемы концентрирования и разделения элементов перед их определением изложены в монографиях [50,51]. Вопросы отделения ртути от других элементов подробно рассмотрены в [52], где показано, что ртуть может быть экстрагирована в виде её

внутрикомплексных соединений (хелатов), галогенидных и роданидных соединений, галогенидных соединений с основными красителями

# 4.3. Нейтронно-активационный анализ

Преимущества использования нейтронно-активационного метода для определения микроэлементов в Сиологических образцах связаны с возмежностью многозлементного анализа, высокой чувствительностью, минимальной подготовкой образца, что уменьшает возможность загрязнения во время процедуры анализа. Указанные преимущества создают необходимые предпосылки для внедрения данного метода в практику медико-биологических исследований, хотя нейтронно-активационный анализ все ещё остается малодоступным и дорогостоящим.

Внедрение нейтронно активационного анализа в практику медико--биологических исследований также сдержигается отсутствием паспортизированных биостандартов. В работах [53,54] в качестве стандартных образцов используют синтетические многоэлементные стандарты на основе фенолформальдегидной смолы. Опыт использования международных и отечественных биостандартов при ядерно-физических измерениях концентраций элементов в медико-биологических исследованиях обобщен в [55].

Нейтронно-активационный анализ биологических материалов может осуществляться двумя путями: І). Без предварительного разделения определяемых микроэлементов; 2). С разделением определяемых элементов на отдельные элементы или группы химическими методами. Такой путь более длителен, трудоемок, но обладает и большей чувствительностью.

Так, для определения ртути в печени проводят мокрое разложение облученного образца смесью серной и азотной кислот с последующей количественной экстракцией ртути в толуол из  $10 \ M + 2 S 04$ -0.025 М 23 среды. После отмывки органической фазы раствором 10 M HgSD4 - 0.005 M HJ, модид ртути реэкстрагируют в 0.034 M ЭДТА, определение проводят по 197 на [56]. В медицинских и косметических средствах ртуть определяют с пределом обнаружения 100 пкг. Анализируемые пробы заворачивают в алюминиевую фольгу и запамвают в кварцевые ампулы. После облучения в нейтронном потоке  $4\cdot10^{12}$  н/см $^{2}$ С в течение 72 часов, проводят радиохимическое выделение ртути и измеряют её редиоактивность [57].

Методика определения следов меди в биологических образцах

пределом обигружения 9.5 нг и стносительным стандартным отидонением 0.01-0.03 вильмает радиохимическое выделение меди из облученией пробы посредством субстехнометрической экстрепции мези в виде комплекса с 2-мериаптобензотизолом [58].

Элементный анализ биологических материалов ИНАА с короткоживущими родионуклидами серьезно ограничен присутствием  $^{24}$  N/2 и  $^{38}$  Сг. Присутствие радиоизотопов  $^{24}$  N/3 и  $^{38}$  Сг. Присутствие радиоизотопов  $^{24}$  N/3 и  $^{38}$  Сг. увеличивает пределы обнаружения таких элементов, как  $^{14}$ ,  $^{12}$ ,  $^{16}$  и  $^{18}$  Св случае определения  $^{82}$  по радиоизстопу  $^{18}$  Ср. [59]. Наличие больших количеств натрия и хлорида в бислегических образых целает необходимым выделение этих элементов из эбразиов до или после облучения. [60].

Оценка возможностей нейтронно-активационного акализа при определении элементного состава растений и биологических объектов животного происхождения приведена в [26]. Авторы предлагают использовать в качестве одного из способов оценки принципиальных возможностей нейтронно-активационного анализа биологических объектов сопоставительный анализ величины предела обнаружения влемента и его концентрации в анализируемой пробе.

Вопросы применения ИНАА в биологии и медицине освещены в моннографиях [61,62], в работах [63,64,65,66].

Из вышесказанного ясно, что наиболее информативным методом анализа биологических объектов является нейтренно-активационный анализ. Однако этот метод малодоступный и дорогостоящий, что не позволяет широко использовать его в медико-биологических исследованиях.

Атомно-абсорбционные и атомно-эмиссионные методы могут быть реализованы практически в любой лаборатории. Несмотря на доступность лоследних, многие следовые элементы в биологических образцах не могут быть определены прямым атомно-абсорбционными и атомно-эмиссионными методами.

При анализе биологических объектов часто используют предварительное концентрирование и разделение одементов. Комбинирование методы, сочетающие предварительное концентрирование с высоке-чувствительными инструментальными методами, снижают пределы обнаружения микроэлементов на I-2 порядка, что является очень важным для решения ряда задач медицины, биологии, биотехнологии в контроля объектов окружнющей среды.

#### Литература

- I. Wurts L., Smeyors-Verbeke, Massary D.L. // Clin. Chim. Actua. 1976. Vol. 72, N 2. P. 405 407.
- Loon J.C. van. Selected methods of trace metal analysis: Biological and environmental samples. - New York a.c. Wiley, 1985. - (Chemical analysis, vol. 80).
- Hill A.D., Patterson K.J., Veillon G., Morris E.R. // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 11. - P. 2340 - 2342.
- 4. Heas H.F., Kriven V. // Talanta. 1984. Vol.31,N4.-P.307-
- 5. May K., Stoeppler M. // Fresenius Z.anal. Chem. 1984. 309. Bd.317, N 3-4. S. 248 251.
- Kingston H.M., Jassie L.B. // Anal. Chem. 1986. Vol. 58,
   N 12. P. 2534 2541.
- 7. Burquera M., Burquera I.L., Alaoron O.M. // Anal. Chim. Acta. - 1986. - Vol. 179, N 1. - P. 351 - 357.
- 8. Hansson L., Petterson J., Ake Olin // Talanta. 1987. Vol. 34, N 30. P. 829 833.
- 9. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия.-М.: Мир, 1976, - 356 с.
- 10. Viellon C., Lewis S.A., Patterson K.I. et al. // Anal. Chem. - 1985. - Vol. 57, N 11. - P. 2106 - 2109.
- Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском ховяйстве и медицине: Тезисы докл. УПІ Всес. конф. Ивано-Франковск. 1978. - Т. 2. - 254 с.
- 12. Slawin W., Carurich G.R., Mauning D.C. // Anal. Chem. -1982. - Vol. 54, N 2. - P. 621 \_ 625.
- I3. McAnghey I.I., Smith N.I. // Anel. Ghim. acta. 1987. 7
  Vol. 193, N 1. P. 137 146.
- I4. McDonald C., Tessmer D. // Microchem. J. 1987. Vol. 35, N 2. - P. 227 - 231.
- I5. Ruefeng Jin, Gerhard Schard Schlemmer, Wolz B. // Anal. Chem. - 1987. - Vol. 59, N 10. - P. 1462 - 1466.

- 16. Mauthews D.O., McGahan N.C. // Spectrochimica acta. 1987.
   Vol. 42E, N 7. P. 909 913.
- I7. Brown A.A. // Amblyst. 1985.-Vol. 10, N 6. P. 579 -581.
- I8. Brown A.A. // Analyst. 1983. Vol. 108, n 1290.-P. 1159-1166.
- 19. Whiteside P.I., Dymott T.C., Küllmer G. // Chem. für Lab. und Betr. 1985. Bd. 36, N 1. S. 21 24.
- 20. Marrela Mauro, Milanino Roberto // Atom. spectrosc. 1986. Vol. 7, N 1. P. 40 42.
- 21. Tinggi V., Maher W. // Microchem. J. 1986. Vol. 33, N 3. P. 304 308.
- 22. Favier A., Ruffieux D., Arnaud J. // Nutr. Res. 1985. N 1. P. 63 70.
- 23. Дидоренко Т.О., Зелюкова Ю.В., Волкова Е.А. и др.//ЖАХ.-1984.- Т. 39, № 11. - С. 2023-2026.
- 24. Зелотов D.A., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. -М.: Химия, 1962. ~ 288 с.
- 25. Claude Veillon // Anal.Chem.-1986.- Vol. 58, N8.- P. 851-852.
- 26. Биологическая роль микроэлементов.-М.:Наука, 1983.-238с.
- 27. Kiriyama T., Kuroda R. // J. Chromatogr. ~ 1986. Vol. 21, N 1. - P. 12 - 15.
- 28. Barnes R.M., Geuna J.S. // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 1065 1070.
- 29. Miyesaki A., Barnes R.M. // Anal. Chem. 1981. Vol. 53, N 2. P. 299 304.
- 30. Назаренко И.И.//ЖАХ.-1985.- Т. 40, № 2. С. 2129-2133.
- 3I. Sunderwan F. // Environ. carcinogene selec. meth. anal. -1986. - Vol. 8. - P. 319 - 334.
- Donard O., Pedemay Ph. // Anal. Chim. Acta. 1983. Vol. 153, N 1. P. 301 305
- Briscon S.P., McHalsky M.L., Jaselskis B. // Talanta. -1987. - Vol. 34, N 2. - P. 271 - 276.
- 34. Delves H.T. // Analyst.-1970. Vol. 95, N 1129.-P.431-440.
- 35. Hodges D.J. // Analyst.-1977. Vol. 102, N 1210.-P. 66-69.
- 36. Lundgren G., Brodie R.G., Routh M.W. // Nutr. Res. 1985. N 1. P. 51 58.
- 37. Lindstedt G. // Analyst. 1970.-Vol. 95, N 1128. P. 264 270.
- Методы определения микроэлементов в природных объектах.-М.: Наука, 1976. - 200 с.

- 39. Анализ следов элементов.-М.: Изд-во иностр. лит., 1981,-624с,
- 40. Биологическая роль микроэлементов в организме человека и животных Восточной Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ, 1963. 164 с.
- Виологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.-Л.:Наука, 1970. - 552 с.
- 42. Garoli S., Sonofonte O., Femmine P.D. // Analyst. 1983. Vol. 108, N 1283. P. 196 203.
- 43. Alimounti A., Caroli S., Petrucci F. // Anal. Chim. Acta. 1984. Vol. 156. N 1. P. 121 127.
- 44. Caroli S. // Prog.analyt. atom. spectrosc. 1983. Vol. 6. P. 253 - 292.
- 45. Атнашев Ю.Б., Музгин В.Н.// II Всес.симпозиум по методам определения микроэлементов в природных объектах: Тез. докл.-Самарканд: СамГУ, 1973.-С.119.
- 46. Sanz-Medel A., Roza R.R., Alonso G. et al. // J. Analyt. Atom. Sprctrom. - 1987. - Vol. 2, N 2. - P. 177 - 184.
- 47. Mianzhi Z., Barnes R.M. // Appl. Spectrosc. 1985. Vol.39, N 5. P. 793 796.
- 48. Kuennen R.W., Wolnik K.A., Fricke F.L. et al. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54, N 13. P. 2146 2150.
- 49. Mermet J.M., Hubert J. // Prog. analyt. atom. spectrosc. 1982. Vol. 5. P. 1 33.
- 50. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. -М.:Химия, 1971. 272 с.
- 51. Мицуике А. Методы концентрирования в неорганическом анализе. -М.:Химия, 1986. 155 с.
- 52. Гладышев В.П., Левициая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути.-М.:Наука, 1974.- 228 с.
- Ядерно-физические методы и установки: -М.:Энергоатомиздат, 1986. - 100 с.
- 54. Коломийцев М.А., Амбарданишвили Т.С., Лундуа В.О.// Атомная энергия. 1973. Т. 35, № 5. С. 348.
- 55. Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Труды III Всес. совещания. -Л.:Гидрометеоиздат, 1987.- I72 с.
- 56. Grimanis A.P., Kanias G.D. // J. Radioanal. Chem. 1982. Vol. 72, N 1-2. P. 587 595.
- 57. Smith M. // J. Radional. Chem. 1982. Vol. 72, N 1-2. P. 627 635.

- 58. Rajadhyaksha M., Turel L.R. // J. Radioanal, and nucl. Chem. Lett. 1986. Vol. 106, N 2. P. 99 105.
- 59. Blotcky A.J., Hahn H.K.J., Agborn R.E. // J. Hadional. Chem. 1969. Vol. 2, N 5-6. P. 345 352.
- 60. McKown D.M., Morsis J.S. // J. Radioanal, Chem. 1978. Vol. 43, N 2. P. 411 420.
- 61. Применение активационного анализа в биологии и медицине, Тбилиси: Мецинереба, 1977. 103 с.
- 62. Piantin L.O. Multi-element determination in biological tissues by neutron rectivation analysis and semiconductor gamma spectroscopy // Nuclear rectivation techniques in the light sciences; Proc. IARA. Vienna: IARA, 1972. P. 73 88.
- 63. Siegers M.P., Kasperek K., Heiniger H.J. et al. // J. Radional. Chem. 1977. Vol. 37, N 1. P. 421 426.
- 64. Chue-Inta Siripone, Wals C.D., Das H.L. // J. Radicanal. Chem. 1983. Vol. 79, N 1. P. 35 41.
- 65, Simkova M., Krivenek M. // J. Radioanal. Chem. 1969. Vol. 2, N 3-4. P. 229 233.
- Sato T. // J. Radioanal. Chem. 1983. Vol. 76, N 1: P. 215 224.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Acta Agric. Scand. - Acta Agriculturae Scandinavica

Acta chem. Scand. - Acta Chemica Scandinavica

Amer. Lab. - American Laboratory

Anal. Chem. - Analytical Chemistry

Anal. Chim. Acta - Analytica Chimica Acta

Anal, Lett. - Analytical Letters

Anal. Proc. - Analytical Proceedings

Ann. Chim. - Annales de Chimie

Ann. occup. Hug. - Annals of Occupational hygiene

Appl. Spectrosc. - Applied Spectroscopy

Arh. hig. rada j toksikol. - Arhiv za Higijenu Radaj Toksikologiju

Atom. sbsorpt. Newslett. - Atomic absorption newsletter

Atom. Spectrosc. - Atomic Spectroscopy

Atti Soc. tosl. Sci. natur. Met. - Atti della Societa Italiana di Scienze Naturali e del Museo Cirico di Stana Naturale di Milano

Bull. Chem. Soc. Jap. - Bulletin of the Chemical Society of Japan

Bull. Environ. Contam. Toxicol. - Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

Can. J. Chem. - Canadian Journal of Chemistry

Chem. anal. (PRL) - Chemia Analityczna

Chem. fur Lab. and Betr. - Chemie fur Labor und Betrieb

Clin. Chem. - Clinical Chemistry

CRC Csit. Rev. Anal. Chem. - Chemical rubber Gleveland. Cri-tical reviews in analytical chemistry

Environ. Sci. and Technol. - Environmental Science and Technology

Ernahr. - Umschau - Ernahrung Umschau

Fresenius'Z. anal. chem. - Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie

High Sci. Instrum. - High Science Instrumentation

- J. Analyt. Atom. Spectrom.-Journal of Analytical Atomic Spectrometry
- J.Assoc. off. Anal. Chem. Journal of Association of official analytical Chemists
- J. Chem. Boc. Jap. Journal of the Chemical Society of Japan
- J. Chromatogr. Science Journal of Chromatographie science
- J. Chromatogr. Journal of Chromatography
- J. Electroanal, Chem. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry
- J. Environ. Quality Journal of Environmental Quality
- J. Jap. Chem. Journal of Japan Chemistry
- J. Radicanal. Chem. Journal of Radicanalytical Chemistry
- J. Radioenal. and nucl. Chem. Lett. Journal of Radioenalytical and Nuclear Chemistry Letters

Lab.-Prax. - Labor-Praxis

Magy. kem. folyorat - Magyar Kamial Folyoirat

Mar. Chem. - Marine Chemistry

Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. - Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University. Series C. Chemistry

Metals and Miner. Rev. - Metals and Minerals Review

Microchem. J. - Microchemical Journal

Microchem. acta - Microchimica acta

Miner. Sci. and Eng. - Minerals Science and Engineering

Nutr. Res. - Nutrition Research

Prog. analyt. atom. spectrosc. - Progress in analytical atomic spectroscopy

Fure and Appl. Chem. - Pure and Applied Chemistry

Quim. e ind. - Quimica e Industria

kev. roum. chim. - Revue roumaine de chimie

Rocz. Panst. Zakl. Hig. - Roczniki Panstwowego zokładu higieny

Sci. total environ. - Science of the Total Environment

Top. Curr. Chem. - Topics in Current Chemistry

Wiad. Chem. - Wiadomosci chemiczne

Z. Chem. - Zeitschrift für Chemie

Вести. Киев. ун-та - Вестник Киевского университета

Вестн. ЛІУ - Вестник Ленинградского университета

Докл. Болг. АН - Доклады Болгарской Академии наук

ЖАХ - Журнал аналитической химии

**Турн.** Всес. лим. об-ва им. Д.И. Менделеева - Турнал Всесовзно-

го кимического общества им. Д.И. Менявлеева Завод, наборатория — Заводская лаборатория Изв. сузов — Иввестия вузов Изв. Северо-Кавиаз, науч. центра внеш. шк. — Известия Северо-Кавиазского научного центра внешей школи Укр. ким. журнал — Украинский кимический журкал.

# Сведения об авторах

Вармал Галина Моисеевна — старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР. г.Мосива, канд. хим, наук.

Долматова Людмила Анатольевна - научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО АН СССР, канд. хим. наук.

Захарчук Нина Федоровна - старший научный сотрудник Института наорганической химия СО АН СССР, канд. хим. наук.

Кузубова Людмила Ивановна - старший научный сотрудник ППНТВ СО АН СССР, канд. хим. наук.

Папина Татьяна Савельевна - старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО АН СССР, канд. хим. наук.

Трошнова Галина Павловна — научный сотрудник Института молекулярной биологии.

Вделевич Иосиф Гаршевич - зав. лабораторией Института неорганической химии СО АН СССР, доктор хим наук, профессор.

# Содоржиние

Предисловие
Глава 1. ОТЕОР И ПОДГСТСВИА ВРОБ ЛРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ
И РЯДА ТЕМЕЛЬХ МЕТАЛЛОВ Г ПРИГОДНЫХ ОБЪЕНТАХ.
Л.И. Кузубова Е
I.I. Природиме воды. Подготовка проб к анализу 6
1.2. Почвы. Подготовка преб к вналкзу
Литература
CHARLEM KHITARUR I MITTH RUBERTHAPINO HIGHEN METALIOB
В ПРИРОДИНУ ОБЪЕНТАХ. Г.С.Папина, Г.М.Вариал,
Л.А.Долматова, И.Г.Юделевич
2.1. Атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, атом-
но-флуоресцентные, спектральные и спектрофото-
метрические методы
2.2. Хроматографические методы
2.3. Ядерно-физические методы £4
2.4. Инверсионно-вольтамперометритеские методы,
R.Ф. Захарчук 74
Литература 92
Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСУПРСТВУЛИХ В ПРИРОДИНХ ОБЪЕКТАХ
ФСРМ РТУТИ.Г.М.Варшел, Т.С.Пепвна
Литература
Глава 4. МЕТОЛИ СПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛИХ МЕТАЛЛОВ
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕНТАХ, Г.П.Трошкова, И.Г.Оде-
левич
4.1. Атомно-абсорбцисиння методы
4.2. Атомно-эмиссионные методы
4,3. Нейтроинс-активационный анализ
Литература
Список сокращений
Сведения об авторах

#### NOBERBHAS PTYTA A APYTAX THEFINX METAJJAOB B SKOCHOTEJAX

#### Аналитический обзор

Часть I. Физико-химические методы определения содержания ручии и других гимелых металлог в природных объектах

Редакционная коллетая: чл.-ксрр. АН СССР О.Ф.Вакамевев, отв. ред. к.х.н. Л.И. Нузубова; к.ж.н.А.Н.Леобдови д.г.-м.н. Н.А. Росликов; к.б.н. В.А.Сми нов; к.ф.-м.н. С.А. Суменко, отв. секре тарь; д.х.н. И.Г. Иделевич.

Обзор подготовлен к печати Л.И. Кувубовой, О.Л. Лаврик, А.Н. Лебедевой, С.А. Сухенко

Тукожник В. Н. Лебедев

Подинсано и печати 24 04 89 мн м 15154 формат 60x84/16. Вумага офективи Ротапринт. Усл. печ. л. 8,1. Уч.-над. л. 7,8. Тираж 500 экз. Заказ м 941 Цена 2р80 г

НБО ГЛИТЕ СО АН СССР. Новесибирек, ул. Воскод, 15. Типография ГЛИТЕ СО АН СССР. Новесибирск, пр. К. Маркса, 2.