

Российская академия наук. Сибирское отделение
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Государственная публичная научно-техническая библиотека

Серия "Экология"
Издается с 1989 г.
Вып. 30

**А.И. Кузнецова, Л.Л. Петров, В.А. Ветров,
Т.Н. Гуничева, Н.Л. Чумакова, В.Д. Цыханский**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ**
Аналитические исследования и проблемы
(на примере Байкальского региона)

Аналитический обзор

Новосибирск 1994

ББК Г46-4я46 + Е072.8я46 + Е081.4я46

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ:

Аналитические исследования и проблемы (на примере Байкальского региона) = MICROELEMENTS DETERMINATION IN THE ENVIRONMENT: Аналит. обзор / А.И. Кузнецова, Л.Л. Петров, В.А. Ветров и др.; РАН. Сиб. отд-ние. Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова; ГПНТБ. - Новосибирск, 1994. - 84 с. (Сер. Экология. Вып. 30).

Обзор посвящен одной из актуальных проблем - аналитическому обеспечению мониторинга микроэлементов в природных средах. На примере мониторинга территории Прибайкалья и, в частности, озера Байкал (снежные пробы, атмосферные выбросы, гидробиота, сточные воды, отходы промышленных предприятий) показана перспективность применения современных инструментальных методов анализа: атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного. Оптимальное сочетание этих методов с учетом их достоинств позволяет расширить круг анализируемых объектов биосферы и перечень определяемых микроэлементов. Особый интерес для специалистов представляют данные отечественных и зарубежных источников информации о стандартных образцах (СО) состава, предназначенных для обеспечения достоверности элементного анализа природных сред. Приведены характеристики уже известных и вновь разрабатываемых (отечественных или международных) СО состава таких природных объектов, как атмосферный воздух, природные воды, горные и осадочные породы, почвы, растения, животные ткани, продукты животного происхождения и т.д.

Представленный обзор хорошо иллюстрирован, содержит сведения по метрологическим характеристикам рассматриваемых аналитических методов.

Обзор будет полезен специалистам по экологии, геохимии, аналитической химии, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Ответственный редактор к.г.-м.н. Г.Н. Аношин

Обзор подготовлен к печати: к.п.н. О.Л. Лаврик

к.х.н. Н.М. Поповой

Н.И. Коноваловой

ISBN 5-7623-0760-3

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН). 1994

I. ВВЕДЕНИЕ.

МЕТАЛЛЫ В ПРОБЛЕМЕ ЗАЩИТЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

До 70-х годов XX века важнейшими загрязняющими веществами считали пыль, угарный и углекислый газы, оксиды азота, серы, ядохимикаты, синтетические органические вещества. И лишь в последние два десятилетия сложилось понимание, что микроэлементы, наряду с диоксидом серы, нефтью и пестицидами представляют важнейшую проблему в охране окружающей среды [1].

В связи с тем, что первые известные случаи загрязнения металлами были связаны с элементами с большим атомным весом (Hg, Pb, Cd), для загрязняющих химических элементов стал употребляться термин "тяжелые металлы". До недавнего времени именно эти металлы фигурировали в перечне опасных загрязнителей. По мере роста знаний о влиянии химических элементов на жизнедеятельность биологических систем список элементов, подлежащих изучению, постоянно увеличивается и в него кроме тяжелых металлов сейчас входят многие другие.

Опасность изменения естественных, фоновых содержаний металлов объясняется тем обстоятельством, что они являются компонентами главных физиологических регуляторов - ферментов, гормонов, витаминов. Без металлов невозможно дыхание, фотосинтез, образование крови, белковый, углеводный и жировой обмен, причем оптимальные области концентраций элементов, необходимых животным и растениям, достаточно узкие и обычно это - микроколичества [1].

Для обозначения микроколичеств металлов используется термин "микроэлемент". Он не имеет строгого определения, поскольку применяется как к элементам, содержащимся в живом веществе в концентрации менее 0,1 %, так и к тем, что присутствуют в малых количествах на уровне р.р.т. и р.р.в. [2, 3]. Согласно [4], условно называют "главными" элементы, составляющие в природных образованиях 1 % и выше, "второстепенными" - десятые доли процента, и "микроэлементами" - все прочие, концентрация которых не достигает 0,1 %. Первые две группы можно считать "макрокомпонентами". Для природных вод термин "микроэлементы" используется для содержаний меньших 0,001 % [5]. В зарубежной литературе существует обозначение "следы" и "ультраследы", особенно применительно к биологическим объектам [6].

Учитывая роль металлов в жизни биологических систем, следует признать, что разделение понятий "тяжелые металлы" и "микроэлементы"

имеет чисто условный характер. Все металлы, содержащиеся в малых количествах в биологических системах, выполняют свою функцию в их жизнедеятельности. Термин "микроэлементы" с этой точки зрения более правомерен. Большой смысл, очевидно, имеет разделение металлов на биологически активные, жизненно необходимые (Na, K, Mg, Cu, Cr, Zn, Sn, Ti, Se, Mo, Fe, Co, Ni) и токсичные (Be, Cd, Hg, Ga, Tl, Pb) [6].

Биологическая роль микроэлементов, их промышленные источники и токсичность подробно обсуждаются в многочисленных публикациях [см., например, обзоры 6 - 9]. В частности, в работе [6] приведены обобщенные данные о роли более 50 элементов в жизнедеятельности биологических систем и о последствиях при изменении их баланса. Дж.В. Мур и С. Раммамурти [7] обсуждают химические свойства, производство, пути поступления в окружающую среду, распределение и миграцию, уровни содержания и другие аспекты поведения в водных системах 8 металлов (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn), являющихся наиболее опасными загрязняющими веществами водной среды.

Важной особенностью металлов является то, что они относятся к классу неспецифических веществ, т.е. в отличие от специфических загрязнителей таких, как пестициды или бенз(а)пирен, чуждых геохимическому фону, металлы в фоновых концентрациях присутствуют в различных компонентах экосистем. Нарушение этой "нормы" вызывает не только прямое токсичное воздействие, но и отдаленные последствия в виде нарушения воспроизводства и биопродуктивности организмов, т.е. проявляется на уровне популяций и поколений.

Еще одно отличие микроэлементов от многих загрязняющих веществ состоит в том, что при миграции они меняют лишь уровень содержания или формы нахождения и не включаются в процессы самоочищения [6]. Если большинство органических загрязнителей в природных процессах превращаются в конечном итоге в нетоксичные соединения, то для металлов такие природные процессы отсутствуют. В результате накопления металлов в объектах окружающей среды происходит загрязнение всех сред - воды, почв, воздуха и пищи [9, 10]. Это вызывает необходимость комплексного изучения окружающей среды, включая мониторинг металлов во всех средах.

При проведении мониторинга прежде всего изучается поведение металлов - наиболее опасных загрязнителей. Список их непрерывно и быстро увеличивается. Так, в 1980 г. в программе ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к числу приоритетных загрязнителей были отнесены As, Hg, Cd, Pb, Cu, Sn, Mo, Mn, Co, Ni. В настоящее время в этот список также входят В и V. Законодательством ряда стран регламентированы допустимые нормы содержания As, Be, Cd, Pb, Ni в природных средах [6]. Как приоритетные Агентство по охране окружающей среды (EPA), США выделяет 9 элементов (Cd, Cu, As, Hg, Ni, Pb, Zn, Cr, Se) [7]. В связи с этим при организации мониторинга следует учитывать тенденцию увеличивать число изучаемых металлов ("всю таблицу Менделеева") [7].

Стремление охватить возможно большее число металлов особенно важно при проведении работ в таких относительно чистых регионах, как ре-

гион оз. Байкал. Учитывая возможности базовых аналитических лабораторий при геохимическом мониторинге в природных средах оз. Байкал, желательна изучить поведение следующих металлов: Na, K, Mg, Ti, Fe, Mn, Sr, Ba, B, Be, Pb, Cu, Sn, V, Mo, Ge, Ag, Zn, Tl, Cr, Ni, Cd, As, Hg, Se.

Поведение перечисленных металлов в горных породах и минералах составляет содержание геохимических программ, выполняемых аналитическими службами Института геохимии СО РАН. В середине 70-х годов Институт в содружестве с другими организациями начал исследования природных сред региона оз. Байкал (воды, донные отложений и гидробионтов озера и его притоков), были изучены также атмосферные выбросы и стоки промышленных предприятий.

Программы потребовали специальных аналитических исследований с целью разработки новых или приспособления существующих методик определения металлов в различных природных средах. На первом этапе это относилось к атомно-эмиссионному анализу, обеспечивающему получение основного массива данных о содержании микроэлементов в различных по составу объектах. Аналитические исследования обнаружили настоятельную необходимость сочетания разных методов как для увеличения перечня исследуемых металлов, так и для обеспечения достоверности получаемых данных. С этой целью в течение ряда лет выполнялось межлабораторное сравнение результатов атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного методов анализа. В последнее время в Институте изучают возможности рентгенофлуоресцентного метода при определении элементного состава аэрозолей. На обеспечение качества аналитической информации направлены исследования Института по созданию номенклатуры стандартных образцов горных пород, минералов и таких природных объектов, как донные отложения и золы углей.

Предлагаемый обзор отражает прежде всего результаты исследований Института геохимии СО РАН в названных направлениях, а также некоторые данные об уровне концентраций металлов в природных средах региона оз. Байкал. Значительную часть обзора составляет обсуждение возможностей наиболее совершенных многоэлементных методов, широко применяемых за рубежом при анализе объектов окружающей среды.

Зарубежный опыт свидетельствует, что применение современных высокочувствительных методов не гарантирует качества аналитических данных, если не выполняются требования к организации всего аналитического процесса, начиная с отбора, транспортировки и хранения проб. Эти требования, сформулированные Комитетом по улучшению окружающей среды (СЕИ) Американского химического общества, обсуждаются в отдельном разделе настоящего обзора.

2. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

Надежность аналитических данных является важнейшим условием оценки состояния природной среды. Эти данные лежат в основе решений, касающихся многих аспектов жизни общества таких, как здравоохранение, улучшение качества окружающей среды и промышленных технологий.

В то же время международный опыт мониторинговых исследований свидетельствует, что в большинстве случаев результаты аналитических измерений трудно сравнивать между собой из-за различия применяемых методов, условий отбора, хранения и подготовки проб. В связи с этим в начале 80-х годов СЕИ были составлены руководства по выбору метода и выполнению аналитических измерений [11, 12]. Рекомендации касаются главных этапов аналитического процесса и регламентируют:

1. Планирование аналитических работ.
2. Контроль качества аналитических данных.
3. Условия пробоотбора.
4. Условия выполнения измерений.
5. Документацию и представление результатов.

План аналитической работы должен обеспечивать соответствие между требуемой информацией и получаемыми данными. Важнейший элемент планирования - выбор оптимальной схемы анализа, учитывающей доступное оборудование, время выполнения программы и ее финансирование. Но главным является учет факторов, определяющих надежность получаемых данных, а именно: возможности методов с точки зрения обеспечения уровня определяемых концентраций и уровня статистической надежности данных.

При анализе природных объектов в большинстве случаев определяют достаточно низкие (10^{-4} - 10^{-7} %) концентрации элементов в сложных по химическому составу матрицах. Низкий уровень содержания требует условий анализа, отсутствующих или несущественных в других измерениях. Необходимость предварительного концентрирования, обеспечения чистоты контрольного опыта и другие требования в конечном счете определяют стоимость анализа. Обычно чем ниже уровень содержания, тем выше стоимость анализа. Стоимость анализа зависит также от необходимой статистической надежности результатов, и чем она выше, тем выше требования к воспроизводимости и правильности метода и, соответственно, - стоимость анализа.

Не менее важна проверка надежности используемого метода, цель которой - установить, действительно ли метод обеспечивает требуемую специфичность и правильность. Однако часто даже использование надежного метода, арбитражных лабораторий, квалифицированного персонала не дает полной уверенности в достоверности аналитических данных. Поэтому при планировании учитывается необходимость постоянного аналитического мониторинга, т. е. организации системы постоянного межлабораторного контроля. Должны приниматься во внимание и последствия использования неправильных данных в зависимости от того, будут ли они использованы для рекогносцировочных целей или в дорогостоящих научных и социальных программах. Качественно соотношение между уровнем концентрации, статистической надежностью и уровнем аналитического обеспечения выражается графиками, представленными на рис. 1. При этом под уровнем аналитического обеспечения понимается вся совокупность факторов, определяющих конечное качество анализа.

Контроль над качеством получаемых данных достигается: 1) высоким профессиональным уровнем персонала; 2) использованием совершенных и унифицированных методов и лабораторного оборудования; 3) пред-

Обеспеченность качества результатов

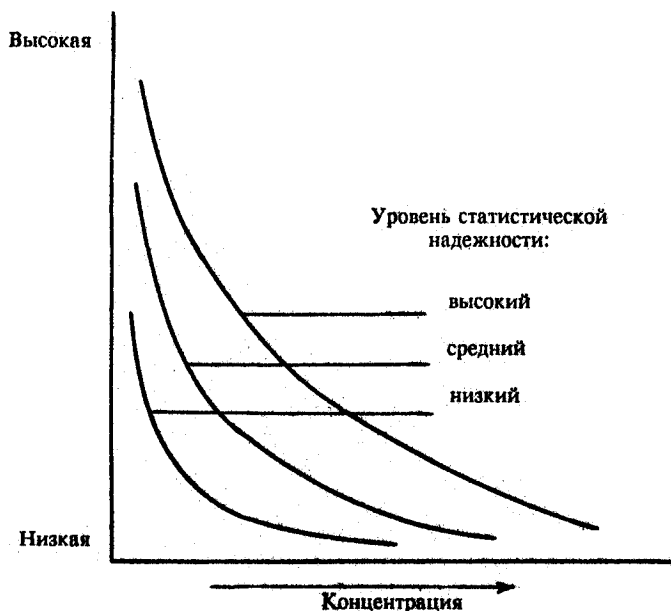


Рис. 1. Соотношение между концентрацией, требуемой статистической надежностью и уровнем обеспечения качества данных [12]

ставительностью проб; 4) межлабораторным и внутрिलाбораторным контролем с использованием стандартных образцов.

Отбор и подготовка проб являются определяющим этапом анализа и должны не только обеспечить представительный материал в соответствии с задачами исследования, но и исключить заражение и потери определяемых элементов. Программа отбора проб включает:

1) план пробоотбора, учитывающий цель предполагаемого исследования и допустимую неопределенность результатов, обусловленную количеством отбираемых образцов и природной дисперсией исследуемого распределения;

2) инструкцию по отбору, хранению, консервированию и транспортировке проб;

3) обучение персонала процедурам отбора.

Большинство природных объектов чрезвычайно неоднородны, особенно это относится к распределению микроэлементов. Чтобы оценить содержание элемента, необходимо анализировать большое число проб: десятки и сотни в зависимости от характера природного распределения и допустимой погрешности при оценке среднего содержания.

Следующий этап аналитического процесса после определения метода анализа - выбор конкретной методики или условий измерения, и оценка ее метрологических характеристик: пределов обнаружения, воспроизводимости и правильности.

Величина достигаемого в данной методике предела обнаружения обычно является наиболее важной характеристикой при анализе низких концентраций. Рекомендуется различать *предел обнаружения* и *границу количественного анализа* [13]. Принимается, что предел обнаружения соответствует сигналу, превышающему сигнал контрольного опыта на величину 3σ , а для границы количественного анализа это превышение составляет 10σ .

Важный этап анализа - представление результатов. Следует подчеркнуть, что результаты должны выдаваться пользователю анализов в окончательном виде, не требующем дополнительной интерпретации. Это, например, относится к учету контрольного опыта, матричных влияний, к пересчету единиц измерения и др. Обязательно должны приводиться доверительные интервалы и число результатов, использованных при расчете среднего содержания.

3. ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ПРИ МОНИТОРИНГЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

Аналитические задачи при проведении мониторинга микроэлементов достаточно сложны и для решения их обязательно использование высокочувствительных, надежных и, по возможности, экономичных методов. Прежде всего следует обеспечить определение предельно низких концентраций элементов в природных средах фоновых районов биосферы. Особенно это относится к слабоминерализованным природным водам таким, как вода оз. Байкал, химический состав которой может служить эталоном незагрязненных пресных вод суши. Не менее важным условием является достаточная простота методов, обеспечивающая воспроизводимость во времени аналитических процедур, так как мониторинг по своему смыслу рассчитан на длительный срок. Наконец, при организации наблюдений нужно учитывать, что перечень приоритетных элементов постоянно увеличивается и следует стремиться определять возможно большее число металлов.

Решение названных аналитических задач в определенной мере возможно лишь при использовании комплекса инструментальных методов, так как ни один из них в отдельности не удовлетворяет требованиям к пределам обнаружения, селективности и экспрессности. Сочетание разных методов при проведении мониторинга позволяет рационализировать общую схему анализа и для каждого метода на основе достоверного метрологического описания установить перечень наиболее эффективно определяемых элементов в данном объекте.

Сочетание разных методов служит также основой для решения важнейшей задачи при определении следов металлов - обеспечения правильности результатов. Известно, что при анализе низких концентраций все методы подвержены систематическим ошибкам, основной источник которых - матричные влияния. Общеизвестно, что при анализе микроколичеств металлов наиболее надежный способ выявления систематических погрешностей, контроля надежности метода и увеличения достоверности данных - межлабораторное сравнение результатов, установленных разными методами. Совпадение результатов двух принципиально различающихся методов, для которых нельзя предполагать одинаковых матричных влияний, доказывает, что получена надежная оценка содержания элемента

в пробе. Такой способ единственно возможный при анализе незагрязненных природных вод [14].

В программах по изучению состояния окружающей среды используются различные высокочувствительные методы, причем в мониторинговых программах стремятся применять многоэлементные инструментальные как более экономичные. Чаще других за рубежом используют атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (ИСП), атомно-абсорбционный с беспламенной атомизацией, нейтронно-активационный и ИСП-масс-спектрометрический методы. Последний метод появился в аналитической практике сравнительно недавно, и его характеристики интенсивно изучаются. В хорошо оснащенных зарубежных лабораториях при анализе природных объектов предпочтение отдается многоэлементному ИСП-атомно-эмиссионному методу из-за сочетания низких пределов обнаружения и скорости анализа [15]. Имеется тенденция заменять устаревшее атомно-абсорбционное оборудование дешевыми ИСП-спектрометрами; это доказывает, что метод стал рутинным. Дальнейшее его совершенствование, очевидно, связано с продолжением фундаментальных исследований механизма возбуждения и поиском возможности прямого анализа твердых проб. Практическое применение метода при анализе основных объектов, изучаемых в комплексных программах по охране окружающей среды - воды, донных грунтов и биологических объектов - позволяет назвать его ограничением.

При определении металлов в природных водах основным ограничением являются недостаточно низкие пределы обнаружения. Например, сравнение содержания микроэлементов в морской воде с пределами обнаружения, достигаемыми в оптимальных условиях (рис. 2), свидетельствует, что для большинства элементов требуется предварительное концентрирование. Содержание микроэлементов в незагрязненных речных водах несколько выше, тем не менее прямой анализ в большинстве случаев невозможен. Согласно [16], при 20-кратном концентрировании в прибрежных морских водах возможно определение 13 элементов (Al, As, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Ti, Y, Zn), а при 200-кратном концентрировании - 18 элементов (включая Cd, Co, Hg, Pb и Se).

С целью концентрирования микроколичеств металлов в природных водах были использованы экстракция, жидкостная хроматография, соосаждение и другие методы концентрирования, описание которых можно найти в работах [16 - 19]. Авторы подчеркивают, что высокая степень концентрирования связана с проблемой чистоты контрольного опыта и предъявляет особые требования к чистоте реактивов.

При анализе твердых проб - донных грунтов и биологических проб - требования к пределам обнаружения менее жесткие. В большинстве случаев содержание микроэлементов в анализируемом растворе после 50-100-кратного разбавления в процессе разложения пробы значительно выше, чем в чистых водах. Ограничения метода связаны с необходимостью учитывать спектроскопические наложения - наложение линий или фона от соседних линий. В биологических пробах такие помехи в основном создают щелочные или щелочно-земельные элементы, в донных грунтах -

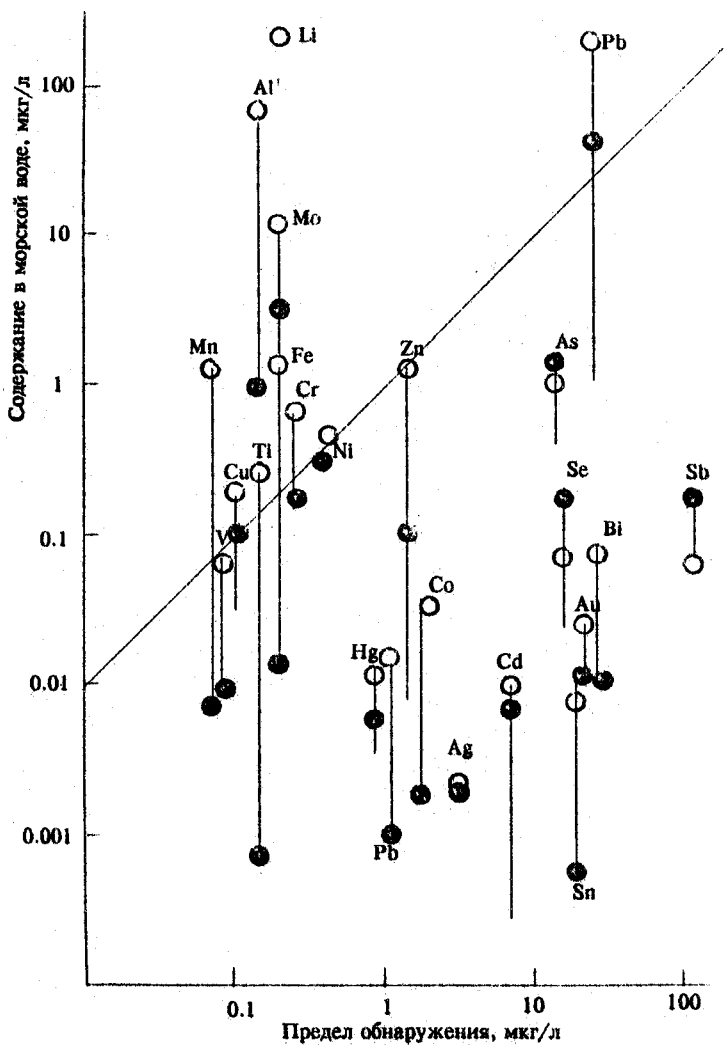


Рис. 2. Сравнение содержания металлов в морской воде с пределами обнаружения для разных методов анализа [16]:

(●) - среднее содержание в водах открытого моря; (○) - содержание в прибрежных водах

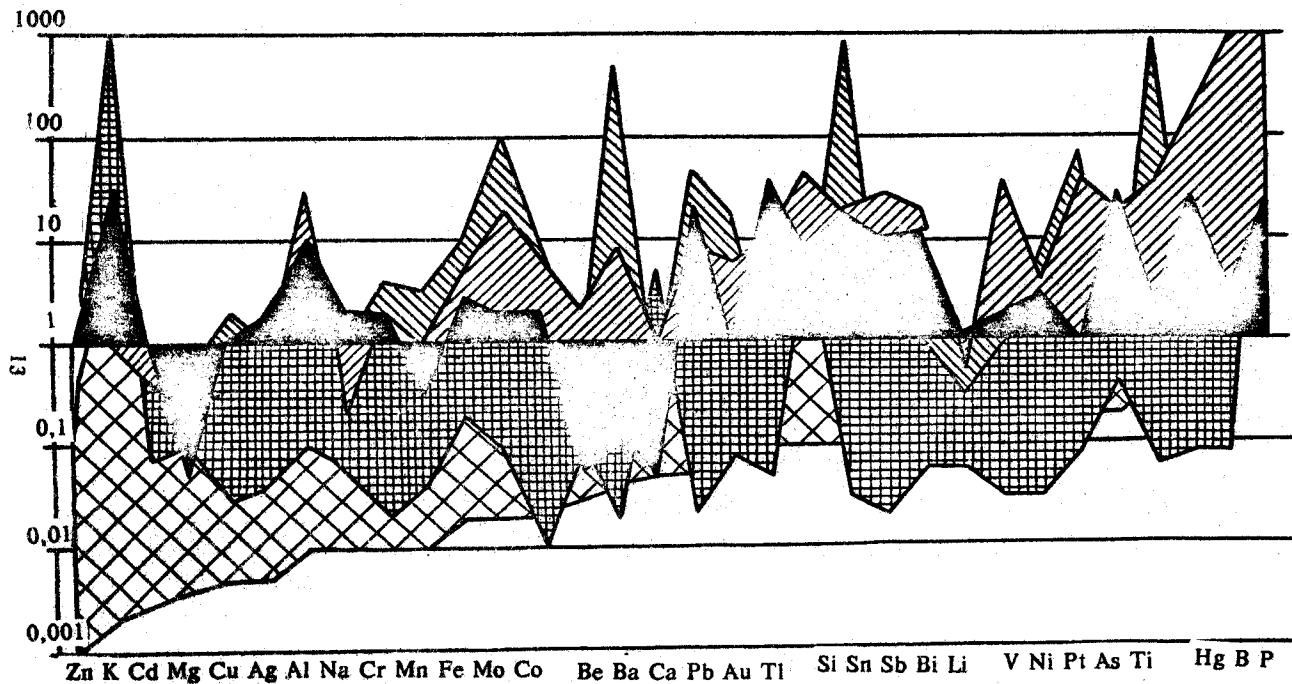
Fe и Al. Коррекция на спектроскопические наложения - обязательное условие для получения правильных данных о содержании металлов в этих объектах с использованием ICP-атомно-эмиссионного метода.

Возможности атомно-абсорбционного метода (АА-метод) ограничены прежде всего одноэлементным характером анализа и недостаточными пределами обнаружения наиболее распространенного варианта с пламенным возбуждением. Применение непламенной атомизации снижает пределы обнаружения на 1-2 порядка, и тем не менее в наиболее удобном объекте анализа - водных пробах - пределы обнаружения все же недостаточны для определения многих металлов в чистых природных водах без предварительного концентрирования. Кроме того следует подчеркнуть, непламенная атомизация - это один из методов, наиболее подверженных матричным влияниям, и надежность аналитических данных для объектов со сложной матрицей (донные грунты, биологические материалы и др.) зависит от возможностей используемой модели прибора и методической проработки условий анализа. Важнейшим условием для получения правильных результатов является коррекция фона с использованием приборов с Зееман-эффектом. Специальное исследование [20] показало, что в этом случае при определении As, Se, Te, Pb, Sb, для которых АА-метод является оптимальным, можно избежать мешающих влияний K, Na, Ca, P, Mg, Tl, Al, присутствующих в матрице объектов окружающей среды. В то же время при обычном способе учета непрерывного фона сильное мешающее влияние оказывают K, P, Al и Fe соответственно при определении Tl; As и Se; Al и Sb; Se, Tl и Sb.

Низкими пределами обнаружения (10^{-4} - 10^{-6}) для большого числа элементов обладает инструментальный нейтронно-активационный метод. Но, к сожалению, необходимость использовать для активации атомный реактор ограничивает широкое применение метода. Кроме того для выполнения анализа по короткоживущим радионуклидам и полной реализации многоэлементных возможностей метода лаборатория должна находиться в непосредственной близости от атомного реактора.

Следует остановиться на возможностях методов анализа природных вод, так как это наиболее сложный объект анализа из-за чрезвычайно низкого уровня концентраций (< 1 мкг/л). Сравнение этого уровня содержания с инструментальными пределами обнаружения методов, предназначенных для анализа водных проб (рис. 3), показывает, что лишь два метода - атомно-абсорбционный с непламенной атомизацией (G-AAS) и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой в качестве источников ионов (ICP-MS) - позволяют выполнять прямой анализ чистых природных вод на большое число элементов [21]. В этом обзоре даже не обсуждаются возможности наиболее распространенного пламенного варианта атомно-абсорбционного метода, так как они ограничены определением лишь макрокомпонентов вод таких, как Fe, Mn, Mg и Ca.

Нужно подчеркнуть, что инструментальные пределы обнаружения (см. рис. 3) дают представление лишь о соотношении пределов обнаружения разных методов анализа природных вод. При анализе реальных объектов пределы обнаружения могут быть иными. Инструментальные пределы



G-AAS
 ICP-MS
 ICP-AFS
 F-AAS
 ICP-AES

Рис. 3. Инструментальные пределы обнаружения 32 элементов для различных методов [21]: MS - масс-спектрометрия; AAS - атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенем (F) или графитовой кюветой (G); AFS - атомно-флуоресцентная спектрометрия; ICP - индуктивно-связанная плазма

обнаружения, оцениваемые как 2- или 3-кратное превышение уровня сигнала над фоном в чистом растворе, обычно в 5 - 10 раз ниже, чем реализуемые на практике для природных объектов. Об этом свидетельствует, например, сравнение инструментальных и практических пределов обнаружения микроэлементов в природных водах методами атомно-абсорбционного и ICP-атомно-эмиссионного анализа.

В табл. 1, составленной по данным работы [22], сравниваются значения инструментальных и практических пределов обнаружения с содержанием элементов в незагрязненных речных водах. Приведенные концентрации металлов являются обобщением данных многочисленных публикаций, а также собственных измерений авторов обзора и характеризуют обычную ситуацию при анализе природных речных вод. В табл. 1 также указаны требования к качеству питьевой воды по содержанию металлов, сформулированные различными исследовательскими программами (Агентством по охране окружающей среды EPA, Всемирной организацией здравоохранения, Американской водной ассоциацией), причем указаны минимальные из рекомендованных этими организациями значения, и приведены максимально допустимые содержания, а в тех случаях, когда отсутствуют сведения о влиянии этих элементов на здоровье человека, - рекомендуемые EPA. Отметим, что для ряда потенциально токсичных элементов таких, как Be, Tl, Sb, Zn, отсутствуют и рекомендации EPA.

Сравнение реально достигаемых пределов обнаружения при использовании спектрометра модели Perkin-Elmer - 500 в случае прямого анализа водных проб с инструментальными пределами свидетельствует о том, что последние для большинства элементов в несколько раз ниже. В работе [22] не оценивались (и в табл. 1 не указаны) практические пределы обнаружения в тех случаях, когда данный метод уступает по этой характеристике другому. Например, АА-метод с непламенной атомизацией (G-AAS) имеет явное преимущество по сравнению с ICP-атомно-эмиссионным (ICP-AES) при определении Pb и Tl. Поэтому пределы обнаружения этих элементов оценивались только для G-AAS метода. Напротив, для таких труднолетучих элементов, как В и Ti, ICP-AES предпочтительнее G-AAS. При определении As и Se авторы ограничились оценкой практического предела обнаружения только для метода G-AAS, хотя ICP-AES имеет близкие пределы обнаружения при использовании способа гидридной генерации.

Сравнение уровня содержания микроэлементов в природных речных водах и практических пределов обнаружения позволило авторам работы [22] рекомендовать схему анализа речных вод на содержание 29 элементов с учетом стоимости и чувствительности. Схема включает определение:

1) Ag, Ca, Mg, Na, K - АА-методом с пламенной атомизацией и As, Pb, Sb, Se, Tl с непламенной атомизацией;

2) Al, B, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Tl, V, Zn - ICP-атомно-эмиссионным методом после 6-кратного упаривания воды. При работе по этой схеме только для нескольких элементов при массовых

Таблица 1

Пределы прямого определения металлов в природных водах,
мкг/л [22]

Элементы	Содержание в реках	Стандарт питьевой воды	Допустимый уровень содержания	Предел обнаружения					
				практический			инструментальный		
				F-AAS	ICP-AES	G-AAS	F-AAS	ICP-AES	G-AAS
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	0,3	10	50	5	15	1	0,9		0,05
Al	<10	50		59	20		30	20	1,5
As	<1	10	50			1	140	50	1
B	10	1000			27		700	4	15
Ba	10	100	1000	60	12		8	0,5	0,4
Be	<1			2	4				
Cd	0,1	5	10	3	11	1	0,5	4	0,03
Co	0,2			7	26		6	6	0,2
Cr	1	50	50	29	23	1	2	5	0,1
Cu	1	50	1000	7	5	1,5	1	3	0,1
Fe	1-100	50	300	30	16		3	3	0,1
Hg	0,2	1	2				170		2
Li	3			2	5				0,3
Mn	5-100	20	50	12	6		1	1	0,1
Mo	1				10		30	8	0,2
Ni	0,3	50		17	8		4	10	1
Pb	0,1	50	50			1,5	10		0,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sb	<1	10				1,5	30		1,5
Se	0,2	10	10			0,8	70	50	0,05
Sn	<1				28		110	30	2
Tl	<1				8		50	2	5
Tl	<1	13				2,7	9		1
V	1				15		40	5	1
Zn	5	100		7	12		0,8	2	0,01

Примечания: 1. Незаполненное место в таблице означает отсутствие данных;

2. F-AAS, G-AAS - атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенным и непламенным возбуждением;

ICP-AES - атомно-эмиссионная спектрометрия с ICP-плазмой;

3. Оценка пределов обнаружения основана на анализе 10-40 мл раствора.

анализах обнаруживались пробы с содержаниями ниже пределов обнаружения.

Возвращаясь к значениям инструментальных пределов обнаружения, представленным на рис. 3, следует сделать вывод, что наиболее совершенным методом многоэлементного анализа чистых вод является ICP-MS, позволяющий определять большое число элементов в инструментальном варианте без предварительного концентрирования. G-AAS-метод также имеет достаточные пределы обнаружения для большого числа металлов, но это одноэлементный метод, требующий много времени для выполнения анализа на большое число металлов. Сравнение числа элементов, определяемых лучшими инструментальными методами в природных водах, приведено в табл. 2.

Подробные сведения о состоянии и достижениях различных методов при анализе объектов окружающей среды публикуются в периодических обзорах (Atomic Spectrometry Updates-ASU) Журнала аналитической атомной спектрометрии (JAAS).

Рассмотренные многоэлементные методы анализа водных проб, к сожалению, не распространены в практике отечественной аналитики из-за отсутствия соответствующих приборов, а ICP-MS-метод и за рубежом используется лишь в течение последнего десятилетия, и возможности его применительно к анализу конкретных объектов только изучаются.

Таблица 2

Возможность определения содержания химических элементов в незагрязненных природных водах различными инструментальными методами [21]

Элемент	ICP-MS	G-AAS	F-AAS	ICP-AES	ICP-AFS
1	2	3	3	4	5
Al	+	—	—	+	—
As	+	—	—	—	—
B	+	—	—	—	—
Ba	+	—	—	+	—
Be	+	—	—	—	—
Bi	+	—	—	—	—
Ca	+	+	+	+	+
Cd	+	+	+	—	+
Co	+	—	—	—	+
Cr	+	—	—	—	+
Ce	+	—	—	—	—
Cu	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+
Hg	+	—	—	—	—
K	+	+	+	+	+
La	+	—	—	—	—
Li	+	+	+	+	+
Mg	+	+	+	+	+
Mn	+	+	+	+	+
Mo	+	—	—	—	—
Na	+	+	+	+	+
Ni	+	+	+	—	—
Pb	+	+	+	—	—

1	2	3	4	5
Rb	+	+	—	—
S	—	—	+	—
Sb	+	—	—	—
Se	+	—	—	—
Si	—	—	+	—
Sn	+	—	—	—
Sr	+	+	+	—
Th	+	—	—	—
Tl	+	—	—	—
U	+	—	—	—
V	+	—	—	—
Y	+	—	—	—
Zn	+	+	—	+
Общее число	34	14	13	12

Примечания: 1. MS - масс-спектрометрия, AAS - атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенем (P) или графитовой кюветой (G-AAS), ICP-AES - атомно-эмиссионная спектрометрия, AFS - атомно-флуоресцентная спектрометрия, ICP - индуктивно связанная плазма 2. + определяется, - не определяется

4. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИБАЙКАЛЯ

Определение микроэлементного состава природных сред в фоновых районах, сохранивших свои естественные природные характеристики, представляет особый интерес в условиях все возрастающего антропогенного влияния. К числу таких немногочисленных водных объектов можно отнести оз. Байкал. При организации его мониторинга очевидно, что в основу наблюдений должен быть положен балансировый подход, предусматривающий измерение концентраций элементов во всех средах, участвующих в миграции химических элементов в водную массу озера и из нее. Накопление этих данных представит возможность оценить состояние и тенденцию изменения микроэлементного состава изучаемого объекта. Такой подход использован при исследованиях на Байкале в 1972 - 1973 гг., когда началось накопление данных для воды озера и его притоков, донных отложений, почв, биологических материалов животного и растительного происхождения, сточных вод и дымовых выбросов промышленных предприятий [23 - 37]. Достоверные знания фоновых содержаний металлов являются принципиальной основой при выявлении техногенного загрязнения.

Институт геохимии в 1978 - 1990 гг. совместно с Лабораторией мониторинга природной среды и климата Госкомгидромета и АН СССР (руководитель работ В.А. Ветров) и Лимнологического института СО АН СССР (Э.Ф. Корнакова) выполняли исследования с целью установления уровня тяжелых металлов в водной массе озера, притоков, донных отложений и гидробионтах. Исследования включали выбор методов анализа, разработку и совершенствование методик и их метрологическую оценку. В результате была разработана оптимальная (по пределам обнаружения, точности, скорости и стоимости) схема многоэлементного анализа для объектов разного состава. Схема включает три метода анализа - атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением (АЭ), атомно-абсорбционный (АА) с пламенной (ПА) и электротермической (ЭТА) атомизацией и инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА). Опыт применения названных методов и сравнение межлабораторных результатов анализа позволяют оценить их возможности при геохимическом мониторинге металлов в различных природных средах.

АЭ-анализ с дуговым возбуждением - экономичный, доступный, многоэлементный метод с достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-3} -

10^{-4} %). Оптимальные условия возбуждения в дуговом источнике обеспечиваются для элементов с энергией ионизации $E_i = 6 - 8 \text{ eV}$ (Al, Mg, Ca, Fe, Si, Ti, Mn, Co, Ni, Sc, Cu, Ga, Ag, Sn, Pb, Mo, Y, Zr, Ge) и для них метод характеризуется достаточно низкими пределами обнаружения. Определить Hg, Zn, As, Cd, Sb ($E_i = 8 - 10 \text{ eV}$) - приоритетные загрязнители - в данном случае трудно. В объектах окружающей среды эти элементы обычно определяют гидридным АА-методом. Сравнительно плохая воспроизводимость результатов ($S_r = 0,1 - 0,3$), обусловленная нестабильностью дугового источника, ограничивает применение АЭ-анализа. В то же время возможность достаточно быстро "набрать статистику" - важное его достоинство в условиях большой неоднородности анализируемых материалов.

Со свойствами дугового источника связано также и основное ограничение АЭ-метода, а именно - вероятность возникновения больших систематических ошибок вследствие влияния матрицы анализируемых проб. Снижение матричного эффекта при многоэлементном анализе возможно лишь на основании изучения процессов, происходящих при формировании аналитического сигнала, и подбора оптимальных условий.

Приемы снижения влияния состава изучались нами при совершенствовании способа внутреннего стандарта [38, 39]. Исследовались возможность и условия его применения для улучшения правильности многоэлементного спектрального анализа. Экспериментальные и расчетные измерения массопереноса в канале дугового угольного электрода позволили разработать способы, улучшающие корреляцию между интенсивностью аналитических линий и линий сравнения при анализе проб переменного состава. Они сводятся к увеличению скорости испарения и выбору оптимального времени регистрации спектра. Эффективность способов проверялась путем анализа проб, изменение состава которых моделировало существенное изменение в протекании процессов формирования аналитического сигнала. При этом было показано, что влияние состава может быть снижено до уровня $S_r = 0,15 - 0,35$. Характеристики методик АЭ-анализа, разработанных в Институте геохимии, изложены в [24, 25, 40, 41].

Условия АА-анализа макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды по методикам, применяемым в Институте геохимии описаны в работах [42, 43]. С использованием атомно-абсорбционных спектрометров моделей 403 и 503 фирмы "Перкин-Элмер", пламенной и непламенной атомизации определяют Ca, Mg, Fe, Mn, Ti, Cu, Co, Ni, Cr, Zn в почвах и донных осадках, бурых углях и золах ТЭЦ, а также в природных и сточных водах.

Опыт применения АА-анализа при определении микроэлементов в различных природных средах позволяет считать, что ограничение метода для целей геохимического мониторинга связано с недостаточными пределами обнаружения при использовании его наиболее доступного варианта с пламенным возбуждением. В нашей методике пределы обнаружения Sr, Mn, Co, Ni, Cu составляют $(1-2) \cdot 10^{-3}$ % для навески 0,5 г. Поэтому определение этих элементов возможно лишь в почвах, золах углей и донных отложениях. Для других объектов требуется предварительное концен-

трирование, хотя при анализе концентратов (сухих остатков вод и биологических материалов) пределы обнаружения ухудшаются до $(1-2) \cdot 10^{-2} \%$ из-за уменьшения доступной аналитической навески, и определение микроэлементов в этих объектах затруднено.

Мы полагаем, что в рациональной схеме микроэлементного анализа донных грунтов, паводковых отложений, почв и других объектов, когда требуется вскрытие пробы, АА-метод следует в первую очередь применять при определении тех элементов, для которых он является оптимальным (Hg, As, Cd, Sb). Метод можно использовать как контрольный для Co, Ni, Cr, Cu, Pb, определяемых с более низкими пределами обнаружения прямым АЭ-методом с дуговым возбуждением.

В наиболее удобном объекте анализа - природных незагрязненных водах - в регионе оз. Байкал АА-методом возможно прямое определение только макрокомпонентов Mg, Ca, Fe, Mn. Применение ЭТА позволяет снизить пределы обнаружения на 1-2 порядка и сделать возможным определение Zn и Cd.

НАА-методом в воде, донных отложениях и биологических тканях нами были определены Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Sm, Ce, Eu, Y, Hg, Hf [26, 27, 43, 44]. В большинстве случаев использовали ИНА-анализ, аналитические характеристики которого зависели от вида проб и условий анализа. Они подробно обсуждаются в указанных работах. Отметим, что анализировались сухие остатки от выпаривания водных проб и зола биологических материалов. В водных пробах только Hg определяли на ионообменной смоле после пропускания 1 л воды через основной анионит.

Без сомнения, при анализе химического состава донных осадков и почв можно применять рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [45], используемый в лабораториях г. Иркутска. Методики РФА, разработанные в Институте геохимии, могут быть использованы для определения основных и малых элементов горных пород [46]. Наиболее рационально применение РФА при анализе илов и почв (и, конечно, золы углей) для исследования главных составляющих, поскольку прямое определение содержания ряда микроэлементов и тяжелых металлов ограничивается недостаточно низкими пределами обнаружения этого метода.

Учитывая характеристики инструментальных методов и доступное оборудование, можно предложить следующие схемы определения металлов в донных грунтах, гидробионтах и водных пробах. Эти схемы используются в Институте геохимии при анализе незагрязненных природных объектов.

Схема 1. Донные грунты и почвы (рис. 4). Предварительно подготовленная проба анализируется на 20 - 40 элементов. Подготовка проб состоит в следующем. Отобранные пробы высушивают при 60 - 80 °С и, просеивая через пластиковые сита, разделяют на фракции. Далее для АЭ-анализа пробы прокачивают при температуре 550 - 600 °С в течение 1-2 ч и дополнительно истирают в агатовой ступке до крупности 0,074 мм. При анализе используются две количественные методики АЭ-анализа и приближенно-количественный анализ с испарением проб в канале дугового

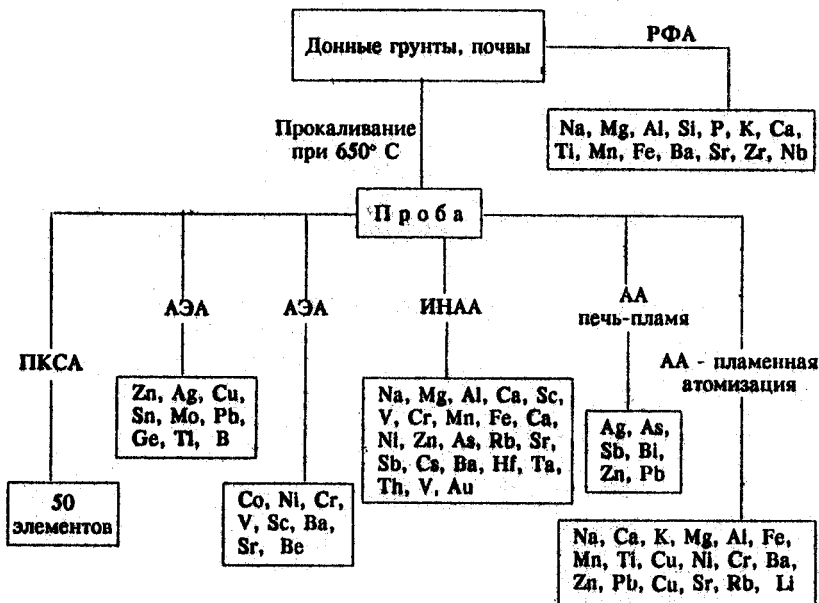


Рис. 4. Анализ донных грунтов и почв

электрода и вдуванием в разряд. Применяются также два варианта АА-метода, указанные на схеме. Следует отметить, что ИНА-анализ выполнялся в других учреждениях [26, 27]. Сочетание методов позволяет увеличить число определяемых элементов и осуществлять взаимный контроль результатов. Пределы обнаружения методов приведены в табл. 3.

Схема 2. Природные воды (рис. 5). Вследствие низкого уровня содержания металлов в чистых природных водах в большинстве практически используемых методов требуется предварительное концентрирование. Согласно схеме, прямой АА-анализ незагрязненных природных вод Байкальского региона возможен лишь при определении Fe, Mn (возбуждение в пламени) и Zn (электротермическая атомизация).

С целью концентрирования для последующего АЭ-анализа водные пробы упаривают до сухого остатка. Как показал наш опыт, этот способ концентрирования - лучший при многоэлементном анализе маломинерализованных природных вод. При использовании других способов концентрирования, например, сосаждения, утрачивается многоэлементный характер анализа из-за загрязнения контрольного опыта. При правильном проведении выпаривания можно избежать загрязнения препарата и потерь большинства металлов (кроме Hg, As, Sb). В сухих остатках после выпаривания 3 л воды (50 - 100 мг сухого остатка) АЭ-методом с

Таблица 3

Пределы обнаружения микроэлементов в донных отложениях, г/т
[5, 7, 27, 28, 41, 43, 47, 48]

Элемент	Содержание		Пределы обнаружения			
	в природных отложениях [5, 7, 48]	в байкальских грунтах [27, 28]	АЭА [41]	АА пламя [43]	АА печь-пламя [43]	ИНАА [47]
Pb	10-23	8-40	1			
Zn	50	20-200	10	10		10
Ag		0,1-0,5	0,03		0,005	
Cu	9-76	13-170	5	10		
Co		3-24	3	10		0,1
Ni	24-70	42-140	1	10		10
Cr	26-60	42-220	2	20		5
Ba		270-1100				100
V		77-190	5	50		10
Sn		1,3-9	1			
B		2-60	2			
Ge		0,8-2	0,8			
Sc		7,2-19	1			0,1
Mo		0,3-15	0,3			
Sr		340-760		30	0,01	20
Cs		1,7-10				0,1
Bi					0,4	
As	5,2-9,2	3,5-54				0,5
Sb		0,3-2,4			0,01	0,1
Cd	0,1-8,1	0,12-0,45				
Hg	0,004-0,06				0,3	
Th						1
U						0,5

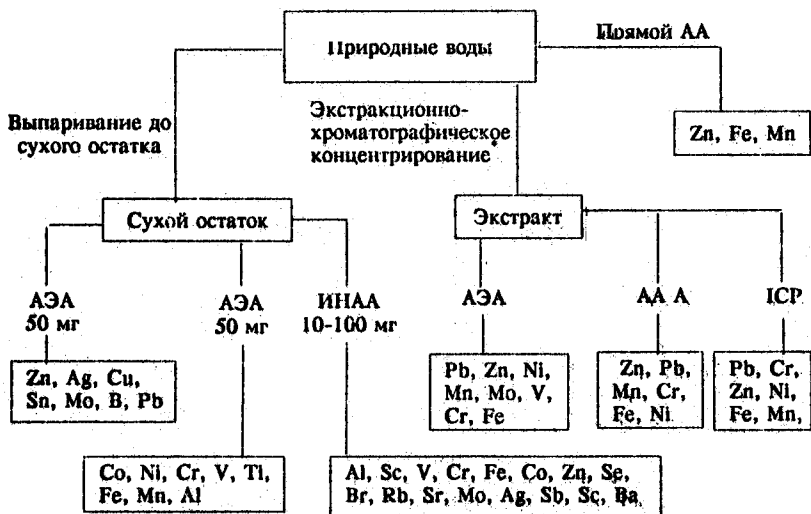


Рис. 5. Анализ природных вод

* Концентрирование выполняется в Институте нефти и углехимического синтеза при Иркутском госуниверситете

использованием двух методик обнаруживают 15 - 17 элементов. В части проб сухих остатков металлы определяли ИНА-методом.

При анализе природных вод, когда концентрация многих металлов не достигает 1 мкг/л, очень важны контроль правильности и возможность прямого определения элементов в водной пробе. К сожалению, для таких объектов, как вода оз. Байкал и его притоков, даже использование современных высокочувствительных методов не решает задачи. В связи с этим, кроме концентрирования упариванием, с целью контроля и сопоставления результатов мы применяем другой способ концентрирования - экстракционно-хроматографический. Работа выполняется совместно с химическим факультетом Иркутского госуниверситета. Групповое извлечение элементов проводится из 500 мл воды на хроматографических колонках, наполненных Полихромом-1 с нанесенным на него экстрагентом - раствором дибензоилметана в ацетилацетоне. Концентрат анализируется АЭ- (после выпаривания на угольном порошке), АА- "печь-пламя" (Иркутский госуниверситет) и ICP-АЭ-методами (Иргиредмет). Сочетание разных методов анализа и приемов концентрирования позволяет осуществлять контроль результатов (табл. 4).

Схема 3. Гидробионты (рис. 6). Различные байкальские гидробионты были исследованы с помощью трех методов анализа и разных приемов концентрирования. Пределы обнаружения металлов в разных организмах

Пределы обнаружения элементов в водных пробах различными методами, мкг/л

Элемент	Содержание		Пределы обнаружения			
	в незагрязненных природных водах [4, 7, 49, 50]	в воде оз. Байкал [47, 51]	АЗА 3 α - критерий	ААА пламя	речь- пламя	ИНАА
Al	23-400	54-92	10	30	0,4	10
Fe	70-670	27-34	10	10	0,02	5
Mn	2-14	1,2-1,5	4	2	0,01	1
Ba	10-100	6-8				6
Sr		60				
Rb		0,36				
Cs		0,006				
Cu	0,5-13	0,9-1,2	0,5	2	0,02	
Pb	0,3-4	0,4	0,1	10	0,10	
Zn	0,5-57	7	1	1	0,01	
Mo	0,3-2,6	0,6-0,9	0,03			
Ag	0,13-0,43	0,13	0,003	2	0,005	0,003
Ni	0,3-6	0,3-0,4	0,4	10	0,10	2
V	0,2-2	0,4-0,5	0,4	60		0,1
Cr	0,2-10	0,5-0,6	0,4	5	0,2	0,2
Co	0,09-6	0,04-0,05	0,4	10	0,5	0,002
Sb		0,22				
U		0,35				
Sc		5				
Br		34				
Cd	0,01-0,6			1	0,03	
As	0,15-0,45	0,004				
Hg	0,01-0,1					
Sn			0,1			
B	10		0,2			
Tl	1,7-3		1			

* Анализ сухого остатка (100 мг/л)

зависят от степени концентрирования при высушивании и озолении. В качестве примера в табл. 5 сравниваются пределы обнаружения (3 α -критерий) АЭ-анализа с содержанием элементов в мышцах омуля.

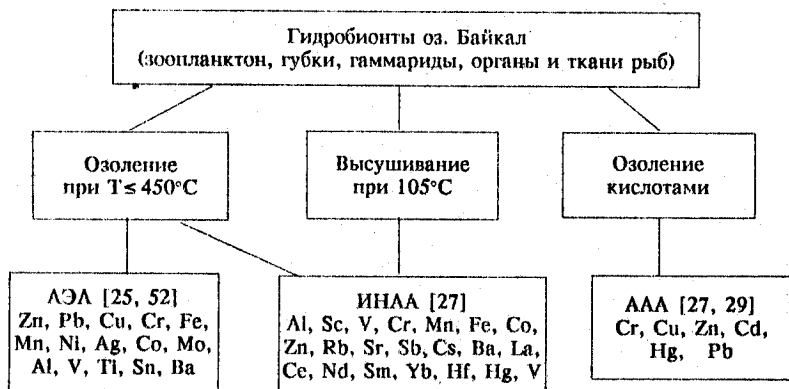


Рис. 6. Анализ гидробионтов

Т а б л и ц а 5

Содержание металлов в мышцах байкальского омуля, мг/кг сухой массы [28]

Элемент	Метод анализа	Среднее значение	Стандартное отклонение выборки, Sr	Предел обнаружения АЭА
Al	АЭ	31	26	15
Cr	АЭ	0,86	0,39	0,08
Mn	АЭ	0,4	0,05	0,3
Fe	АЭ	30	19	10
Co	НА	0,01	0,01	
Ni	АЭ	0,32	0,16	0,1
Cu	АЭ	1,3	0,5	0,1
Zn	АЭ	28,0	6,0	3,0
Se	НА	0,8		
Cd	АА	0,14		
Sb	НА	0,02		
Ba	АЭ	1,0	0,5	1,0
Hg	АА	0,07		
	НА	0,2		
Pb	АЭ	0,36	0,24	0,1

Примечания: 1. Стандартное отклонение выборки не определялось, если число проб было меньше 4; 2. АА - анализ выполняли в Институте экспериментальной метеорологии (Л.Г. Коробейникова)

Использование комплекса инструментальных методов при определении металлов в природных средах позволяет до известной степени контролировать правильность аналитических данных. Такой подход был использован в работах на оз. Байкал, одновременно выполнялось межлабораторное сравнение результатов, полученных при использовании разных методов [53, 54]. Связано это прежде всего с тем обстоятельством, что во многих случаях использование такого средства, как стандартные образцы, не всегда возможно из-за отсутствия достаточной номенклатуры образцов, соответствующих по составу и уровню концентрации изучаемым объектам. Отсутствие стандартных образцов объясняется сложностью аттестации микроэлементов в природных средах, прежде всего в природных водах и биологических материалах.

Создание стандартных образцов природных вод - сложная метрологическая и аналитическая проблема. Опыт такой работы и весьма значительный межлабораторный размах результатов служит общим показателем аналитики природных вод. Например, при выполнении программы, организованной Международной геохимической ассоциацией [55], был проведен анализ семи образцов различных типов природных вод. В работе участвовало 48 авторитетных лабораторий из 18 стран, и только небольшое число участников смогло представить результаты определения следов металлов. Хотя большинство определений выполнялось одним методом (АА), размах результатов определения Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Zn, Pb, Co, Ni оказался большим (больше одного порядка) даже для содержаний, существенно превышающих фоновый уровень (10 мкг/л). Еще более сложная ситуация обнаруживается при определении содержаний ниже 10 мкг/л. Здесь в целом не удалось установить, является ли наблюдаемый размах результатов следствием изменения состава вод при хранении или он обусловлен ошибками анализа. Со времени выполнения этой работы ситуация принципиально не изменилась.

Трудности анализа и хранения объясняют отсутствие стандартных образцов природных вод на большое количество микроэлементов. Как следует из сводок о существующих стандартных образцах, число их ограничено и для биологических материалов [56]. Кроме того в большинстве случаев они выпускаются за рубежом и в нашей практике не используются. Более простая ситуация - с обеспеченностью стандартными образцами при анализе почв, донных грунтов и горных пород. Она обсуждается в отдельном разделе данной работы.

При использовании предварительного концентрирования особые трудности вызывает контроль правильности анализа самих исходных проб. Здесь необходимо сопоставление с прямыми методами или использование разных приемов концентрирования. Контроль при этом распадается на два этапа: контроль правильности анализа концентрата и правильности концентрирования, т.е. отсутствия потерь и заражений. Вероятно, единственно возможный подход в данном случае - использование нескольких инструментальных методов с различными способами концентрирования.

Сочетание разных методов и приемов концентрирования при определении отдельных элементов в соответствии со схемами 1 - 3 (см. рис. 4 - 6)

позволяет выявлять ошибки методов. При обнаружении систематического расхождения между двумя методами вопрос о правильности может быть решен на основании:

совпадения результатов одного из методов с данными третьего метода;
более низких пределов обнаружения одного из методов;

сравнения с литературными данными для аналогичных объектов других чистых регионов.

Межлабораторное сравнение содержаний металлов в разнообразных объектах [29, 53, 54, 57] позволило оценить возможности использованных нами методов анализа. Эти данные обобщены в табл. 6. Здесь при АЭ- и ИНА-анализе проб чистых природных вод (воды оз. Байкал и притоков) применялось концентрирование упариванием до сухого остатка, животные

Таблица 6

Сравнение возможностей методов при анализе объектов окружающей среды
[27, 29, 43]

Элемент	Донные грунты			Чистые природные воды *			Водные организмы **		
	АЭ	ИНА	АА	АЭ	ИНА	АА	АЭ	ИНА	АА
Al	0	+	+	+	—	0	+	0	—
Fe	0	+	+	+	+	+	+	+	—
Cr	+	+	+	+	+	0	+	+	0
Co	+	+	+	—	+	0	0	+	0
Ni	+	+	+	+	0	0	+	0	0
V	+	—	—	+	—	0	+	0	0
Mn	+	+	+	+	—	+	+	—	+
Ba	+	+	+	+	—	0	+	—	0
Zn	+	—	+	+	+	+	+	+	+
Pb	+	0	+	+	0	0	+	0	0
Mo	+	0	0	+	+	0	+	0	0
Ag	+	0	+	+	+	0	+	0	0
Sn	+	0	0	0	0	0	0	0	0
B	+	0	0	0	0	0	0	0	0
Sc	+	+	0	0	+	0	0	+	0
Cu	+	0	+	+	0	+	+	0	+
Ge	+	0	0	0	0	0	0	0	0

Примечания: * - анализ сухого остатка выпаривания; ** - анализ воздушно-сухих проб, сухое или м.р.озе озеление; 0 - элементарным методом не определяли; - определяли не в оптимальных условиях (недостаточные пределы обнаружения, влияние матрицы и др.); + определяется надежно, правильность подтверждается межлабораторным контролем и анализом стандартных образцов

организмы анализировались после сухого (АЭА, ИНАА) и мокрого озоления (ААА) или в виде воздушно-сухих препаратов (ИНАА).

Опыт межлабораторного контроля позволяет сделать вывод об отсутствии потерь Zn, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Ba в процессе сухого озоления (450 °С) гидробионтов разного состава. Кроме того показано, что многоэлементный и доступный АЭ-метод с дуговым возбуждением дает надежную оценку большой группы элементов (12 - 15) в донных грунтах, зольных остатках гидробионтов и остатках выпаривания чистых вод.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

При изучении техногенного загрязнения микроэлементы определяются в различных средах - почвах, снежных пробах, сточных водах, дымовых выбросах промышленных предприятий и др. Каждый из объектов имеет свой уровень содержания микроэлементов и требует особого аналитического подхода. Опыт анализа, имеющийся в соответствующих подразделениях Института геохимии, позволяет обсудить возможности методов и уровень фоновых содержаний в отдельных средах.

5.1. Анализ снежных проб

По мнению многих исследователей, наиболее простой методологический подход к изучению потока микроэлементов из атмосферы состоит в анализе проб снегового покрова [58, 59]. Снеговой покров при этом рассматривается как естественная среда, задерживающая и сохраняющая все формы атмосферных выпадений на подстилающую поверхность.

На Байкале работы по оценке потоков микроэлементов из атмосферы на поверхность озера и прилегающих районов суши проводились в 1974 - 1981 гг. [31 - 34, 60]. Схема анализа снежных проб показана на рис. 7 [33]. Пробы отбирались в конце зимнего периода, перед началом снеготаяния (март). В табл. 7 и 8 приведены значения концентрации металлов в снеговом покрове (растворимые формы и труднорастворимые частицы) для Южного Байкала, Хамар-Дабана и зоны Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) по данным снегосъемок 1977 - 1981 гг. Большинство результатов получено ИНА-, а для V, Mn, Pb - АЭ-методом. Применение преимущественно ИНА-метода объясняется трудностью получения достаточного объема пробы сухого остатка и взвеси труднорастворимых частиц на фильтре. Так, вес зольного остатка труднорастворимых частиц колебался от 0,5 до 25 мг на пробу снега из 4 - 6 кг, а вес сухого остатка выпаривания фильтрованной воды - от 0,8 до 8 мг. Для получения достаточного количества материала для анализа (не менее 1,5 мг в случае ИНА) объединялись однотипные пробы и выпаривалось 3 - 6 л фильтрата.

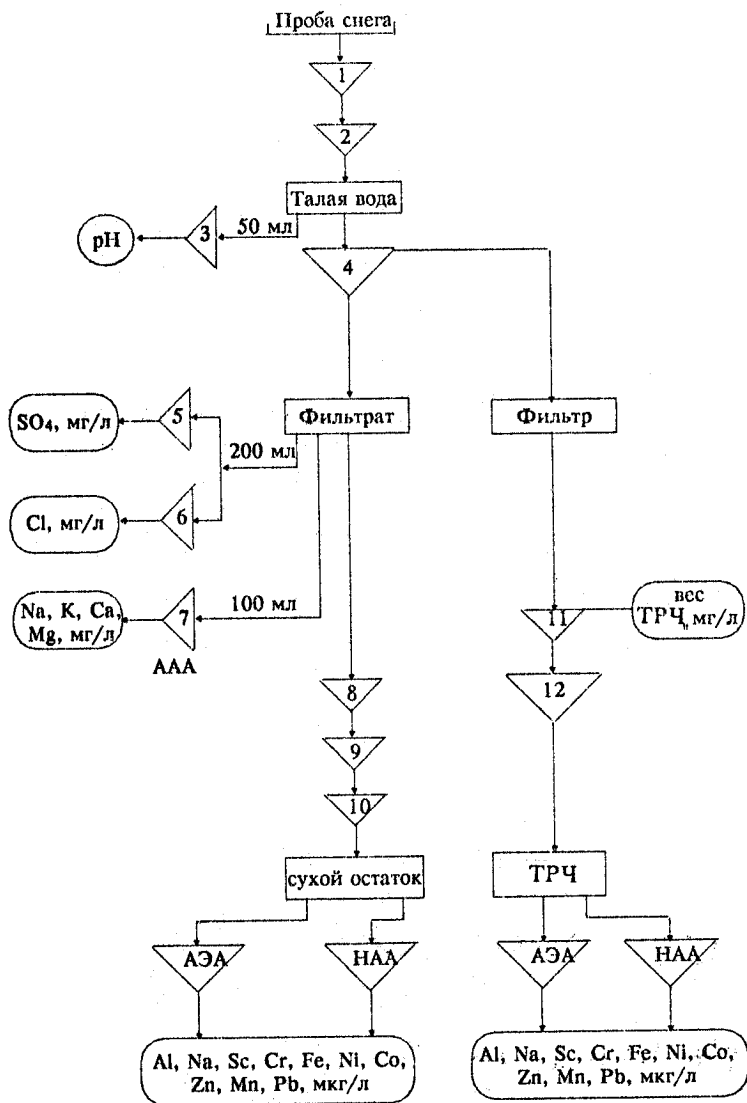


Рис. 7. Анализ снежных проб

Таблица 7

Концентрация растворимых форм элементов в снежном покрове в различных районах региона оз. Байкал по данным снегосъемок 1977 - 1981 гг., мкг/л [32]

Элемент	Ледяной покров		Береговые районы, 1981 г.		Вода Южно-Байкала [36]	
	Южный Байкал (фон) 1976 - 1977	Зона БЦБК, 1977	Хамар-Дабан (фон) $\sigma_{\Sigma T}/\text{км}^2$ *	Зона БЦБК		
				$2 \leq \sigma_{\Sigma T}/\text{км}^2$		$\sigma_{\Sigma T}/\text{км}^2$
Sc	$\frac{0,004}{0,001-0,006}$	$(6-44) \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,0061}{0,0030-0,0099}$	0,0059	$\frac{0,0064}{0,0051-0,0088}$	0,004
Cr	$\frac{0,5}{0,2-2,5}$	0,24-0,35	$\frac{0,24}{0,15-0,41}$	0,20	$\frac{0,082}{0,046-0,13}$	0,7
Fe	$\frac{18}{6-54}$	6,7-15	$\frac{14}{6,4-18}$	17	$\frac{5,5}{3,0-8,2}$	28
Co	$\frac{0,17}{0,02-0,40}$	0,01-0,22	$\frac{0,08}{0,03-0,11}$	0,064	$\frac{0,041}{0,013-0,062}$	0,035
Ni	—	—	$\frac{0,32}{0,16-0,50}$	0,28	$\frac{0,33}{0,18-0,48}$	0,3
Zn	$\frac{10}{2,39}$	2-12	$\frac{19}{5,5-44}$	60	$\frac{6,5}{4,9-15}$	3,7-8,9
As	—	—	$\frac{0,15}{(<0,01)-0,32}$	0,088	0,23	—
Se	$\frac{0,27}{0,03-0,78}$	0,6-0,8	—	—	—	—
Br	$\frac{6,7}{3-16}$	1,3-1,6	—	—	—	12
Rb	$\frac{0,26}{0,14-0,40}$	0,37-0,44	$\frac{0,22}{0,09-0,32}$	0,42	$\frac{<0,090}{(<0,07)-(<0,11)}$	0,36
Sr	—	—	$\frac{(15)}{(<0,7)-27}$	3,4	$\frac{3,5}{1,4-6,0}$	380
Sb	$\frac{0,06}{0,02-0,12}$	0,08-0,12	$\frac{0,094}{(<0,03)-0,13}$	0,11	—	0,31
Ca	$\frac{0,011}{0,006-0,017}$	0,016-0,081	$\frac{0,010}{0,005-0,015}$	0,011	$\frac{0,014}{0,0068-0,028}$	0,001
Ba	$\frac{10}{7-16}$	5,6-12	$\frac{4,7}{3,2-5,7}$	3,8	$\frac{8,4}{2,9-14}$	18
Ce	$\frac{0,08}{0,01-0,26}$	0,034	$\frac{0,039}{0,021-0,055}$	0,021	$\frac{0,036}{0,029-0,043}$	0,4
Eu	$(\frac{9}{3-36}) \cdot 10^{-4}$	—	$(\frac{6}{2-11}) \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$(8-9) \cdot 10^{-4}$	0,002
Mg	$\frac{0,19}{0,09-0,035}$	0,09-0,17	—	—	—	0,28
Th	$\frac{0,005}{0,004-0,006}$	—	$\frac{3}{(<0,6)-4} \cdot 10^{-4}$	0,004	$\frac{0,0045}{0,0014-0,0086}$	0,005
U	$\frac{0,07}{0,06-0,09}$	0,12-0,17	$\frac{0,037}{0,009-0,086}$	—	$\frac{0,0041}{0,015-0,066}$	0,84

* σ - плотность выпадений

Относительная концентрация элементов в труднорастворимых частицах в пробах снегового покрова из разных районов южного Байкала, млн⁻¹ [31]

Элемент	Ледяной покров		Суша, 1981			Кларк в земной коре
	Южный Байкал (фон) 1976-1977 гг.	Зона БЦБК 1977 г.	Хамар-Дабан (фон), $\sigma < 2\tau/\text{км}^2$	Зона БЦБК		
				$2 \leq \sigma \leq 7\tau/\text{км}^2$	$\sigma \geq 7\tau/\text{км}^2$	
1	2	3	4	5	6	7
Средняя концентрация труднорастворимых частиц, мг/л	40	100	8,3	17	78	—
Средняя интенсивность потока труднорастворимых частиц, кг/(км ² ·сут)	23	68	6,1	18	85	—
Sc	$\frac{18}{14-25}$	7-37	$\frac{17}{5,8-23}$	$\frac{26}{20-46}$	$\frac{49}{45-58}$	10
V	—	—	—	170	$\frac{160}{50-300}$	90
Cr	$\frac{93}{64-130}$	20-130	$\frac{740}{135-1620}$	$\frac{680}{175-1760}$	$\frac{210}{150-270}$	83
Mn	—	—	—	1100	$\frac{1050}{870-1200}$	1000
Fe	$\frac{42}{1,9-7,2}$	0,9-5,9	$\frac{3,6}{1,4-4,8}$	$\frac{4,2}{2,9-5,9}$	$\frac{4,3}{3,6-4,7}$	4,6%
Co	$\frac{24}{16-19}$	8-55	$\frac{25}{9-39}$	$\frac{40}{28-58}$	$\frac{45}{40-52}$	18
Ni	—	—	$\frac{250}{80-520}$	$\frac{220}{50-450}$	$\frac{(210)}{(<30)-820}$	58
Zn	—	Не обнаруж.	$\frac{470}{260-1020}$	$\frac{470}{180-910}$	$\frac{420}{75-870}$	83
As	—	—	$\frac{20}{3,7-35}$	$\frac{31}{18-73}$	$\frac{19}{13-26}$	1,7
Sb	$\frac{4,5}{0,6-15}$	0,8-5,8	$\frac{42}{21-83}$	$\frac{47}{23-70}$	$\frac{24}{6-46}$	0,5
Cs	$\frac{4,3}{2-9}$	0,8-4,3	$\frac{4,5}{2,3-6,4}$	$\frac{5,4}{3,5-11}$	$\frac{4,0}{2,8-4,9}$	3,7
Rb	$\frac{32}{12-62}$	Не обнаруж.	$\frac{35}{15-62}$	$\frac{31}{5,5-49}$	< 11	150

1	2	3	4	5	6	7
Ba	$\frac{950}{590-1700}$	210-1100	$\frac{575}{260-1080}$	$\frac{470}{85-820}$	$\frac{350}{85-580}$	650
Ce	$\frac{120}{45-180}$	30-260	$\frac{79}{29-110}$	$\frac{100}{70-210}$	$\frac{205}{160-245}$	70
Eu	$\frac{0,7}{0,4-1,0}$	—	$\frac{1,4}{0,7-1,8}$	$\frac{2,0}{1,4-2,0}$	$\frac{3,5}{3-4,5}$	1,3
Pb	—	—	—	115	$\frac{90}{66-126}$	16
Th	$\frac{24}{12-41}$	9-47	$\frac{14}{5,2-19}$	$\frac{20}{11-45}$	$\frac{38}{31-42}$	13
U	$\frac{22}{7-31}$	8-44	$\frac{6,5}{2,5-8,8}$	$\frac{10}{7-21}$	$\frac{17}{15-21}$	2,5

В загрязненном снеге в районе БЦБК при достаточном объеме материала для анализа АЭ-методом в сухих остатках определялись Pb, Zn, Sn, Ag, Cr, V, Ba, Ni, Al, Co, Mn, Mo, Fe.

В результате исследований установлено, что концентрации почти всех элементов, присутствующих в снеговом покрове в растворенной форме, для фоновых районов ниже или примерно соответствуют концентрации их в водах Байкала. Незначительные превышения в осадках по отношению к воде озера можно отметить для Co и Zn; для Cs это превышение достигает порядка числового значения.

Сравнение с глобальными фоновыми концентрациями элементов в дождевых осадках и снеговом покрове (табл. 9 и 10) свидетельствует, что содержание растворимых форм в снежных осадках на Байкале практически во всех случаях - величины того же порядка, что и нижние диапазоны глобальных фоновых концентраций. Состав труднорастворимых частиц для большинства элементов соответствует среднему элементному составу земной коры.

Согласно [34], по отношению к кларкам земной коры элементы в труднорастворимых частицах можно разделить на три группы:

- 1) концентрации соответствуют кларкам - Sc, Fe, Co, Cs, Ba, Y, Ta, Th, U; все лантаноиды, кроме Tb;
- 2) концентрации ниже кларков - Na, K, Rb;
- 3) концентрации выше кларков во всех районах, включая глобальный фон, - Cr, Zn, As, Sb, Au, Ni.

Первую из этих групп составляют элементы терригенного происхождения, вторая группа - элементы, присутствующие в атмосфере преимущественно в легкорастворимой форме. К третьей группе относятся "летучие элементы", обогащающие аэрозольные частицы во всех районах земного шара. Элементы второй и третьей группы легко переходят в раствор.

Соотношению растворимых и нерастворимых форм нахождения микроэлементов в осадках посвящено немного работ. Согласно обзору [60],

Диапазоны концентраций микроэлементов в снеговом покрове
(сумма взвешенных и растворимых форм), мкг/л [58]

Элемент	Гренландия	Антарктида	Аляска	Байкал
Ag	$(6-11) \cdot 10^{-3}$	$(0,1-12) \cdot 10^{-3}$ *	0,27*	—
Al	3-30	0,1-1,9	1,1-25	26
As	—	—	0,025	—
Br	—	—	2	—
Cd	$(0,7-85) \cdot 10^{-3}$	$(5,4-62) \cdot 10^{-3}$	—	0,047
Cl	—	—	240	—
Co	—	—	$(0,1-3) \cdot 10^{-3}$	—
Cr	—	—	0,05-0,7	—
Cu	$(34-102) \cdot 10^{-3}$	$(2-76) \cdot 10^{-3}$	0,03-0,4	—
Fe	1,5-25	0,4-2	2-30	—
Hg	$(2-18) \cdot 10^{-3}$	—	$(2-80) \cdot 10^{-3}$	0,011
Mn	$(3-44) \cdot 10^{-2}$	$(9-27) \cdot 10^{-3}$	0,065-3	0,79
Na	0,5-17	5,4-32	0,65	144
Ni	—	—	0,61	—
Pb	$(16-90) \cdot 10^{-2}$	$(8-67) \cdot 10^{-3}$	0,19-0,29	—
Sb	—	—	0,003-0,18	—
Sc	—	—	$(0,2-12) \cdot 10^{-3}$	—
Se	—	—	$(3-15) \cdot 10^{-4}$	—
Ti	—	—	4,2	—
V	—	—	—	0,086
Zn	$(18-150) \cdot 10^{-2}$	$(6,6-303) \cdot 10^{-3}$	0,17-8	1,16

* По данным разных авторов

свыше 75 % Br, Cl, Mn, Ni, Pb, Se, Zn находится в растворимой, Al, Fe, Sc, Ti, V - в нерастворимой форме. Для Ag, As, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Na, Sb количества, находящиеся в растворимой и нерастворимой формах, сравнимы.

Низкий уровень содержания металлов в фильтрате снежных проб

Диапазон концентраций микроэлементов в дождевых осадках, мкг/л [58]

Элемент	Континент	Мировой океан
Ag	0,07 - 9,1	—
Al	11 - 1700	0,3 - 2400
As	0,2 - 31	0,004 - 45
Br	0,8 - 460	13,6 - 2300
Cd	0,05 - 17,7	—
Cl	169 - 105	2880 - 210000
Co	0,04 - 4,2	3,2
Cr	0,1 - 12	20
Cu	0,5 - 82	1 - 82
Fe	16 - 4020	1 - 3100
Hg	0,01 - 1,3	—
Mn	1,7 - 7,7	0,2 - 260
Na	91 - 56000	1300 - 10000
Ni	1 - 7,2	0,22 - 23
Pb	0,3 - 53	5,5 - 190
Sb	0,3 - 4,6	5,9
Sc	0,003 - 2,8	0,49
Se	0,2 - 0,91	1,75
Tl	3 - 220	—
V	3,7 - 9	40
Zn	10 - 260	2000

фоновых районов обуславливает предварительное концентрирование пробы. В наших условиях лучший способ многоэлементного концентрирования - упаривание до сухого остатка с последующим ИНА- и АЭ-анализом. АА-анализ следует применять в его высокочувствительных вариантах при определении летучих элементов (Hg, As, Sb) в водных пробах после соответствующего концентрирования.

Сочетание ИНА- и АЭ-анализа сухих остатков позволяет увеличивать число определяемых элементов, но нужно учитывать, что количество сухого остатка должно быть не менее 50 мг при использовании АЭ-метода.

Число работ по изучению микроэлементного состава снегового покрова фоновых районов невелико, что объясняется трудностями определения низких концентраций элементов. Сопоставление данных разных авторов сложно из-за различий в условиях отбора, хранения и концентрирования очевидно, что эти этапы необходимо регламентировать при организации работ.

По данным [61], в загрязненных промышленных регионах концентрации многих элементов превышают фоновые в десятки и сотни раз. В ядрах атмосферических аномалий металлургических заводов уровни концентраций возрастают на 1 - 2 порядка.

В табл. 11 приведены интервалы содержаний элементов в твердом осадке снега, собираемого при уборке городских территорий [61]. Количество твердого материала в снеге колеблется от 4,7 до 24,5 г/кг снежной массы. Максимальные содержания Zn, Pb, Cr, Ni, Sr обнаружены в снеге, вывезенном из промышленных зон и с магистралей с интенсивным движением. При анализе этих проб применяют ИНА-, АА-, РФ- и АЭ-методы.

Т а б л и ц а 11

Содержание химических элементов в твердом осадке снега с городских территорий [61]

Элемент	Содержание, г/т		Коэффициент концентрирования
	от - до	среднее	
Ag	0,05 - 20	0,8	32
Zn	100 - 3000	700	18
Pb	25 - 500	140	13
Sn	2 - 60	10	3
Cr	5 - 200	70	3
Mn	200 - 4000	1300	3
Cu	30 - 600	130	2,2
Ni	10 - 100	37	1,4
Co	5 - 20	7	1,1
Sr	15 - 1500	70	0,15
Mo	0,5 - 4	1,2	0,9
Tl	500 - 5000	1780	0,8
V	10 - 200	66	3

Примечание: Коэффициенты концентрирования рассчитаны относительно донных осадков на фоновых участках водотоков.

В связи с тем, что для оценки уровня загрязнения по результатам снежной съемки важно знать величину регионального и глобального фона, данные о содержании микроэлементов в снеге на поверхности Байкала и прилегающих районов суши представляют особый интерес.

5.2. Анализ атмосферных выбросов и сточных вод сульфатно-целлюлозного производства

При изучении техногенного рассеяния химических элементов большое значение имеет получение надежных данных об элементном составе

атмосферных выбросов и сточных вод промышленных предприятий. К числу значительных источников загрязнения в регионе оз. Байкал относятся предприятия целлюлозно-бумажной промышленности, атмосферные выбросы и сточные воды которых оказывают прямое влияние на экосистему озера. С 1972 по 1984 гг. были выполнены работы по определению микроэлементов в атмосферных выбросах БЦБК и сточных водах БЦБК и Селенгинского целлюлозно-картонного комбината при участии Института геохимии (АЭ- и АА-анализ) [31 - 34, 36, 37, 62].

При изучении элементного состава летучей золы (ЛЗ), выбрасываемой в атмосферу из труб целлюлозного производства, в течение 1982 г. регулярно отбирались пробы пыли с электрофильтров и из дымоходов всех котлоагрегатов БЦБК. Схема анализа ЛЗ соответствовала схеме для снежных проб (см. рис. 7). Навеску (1 г ЛЗ) заливали 1 л дистиллированной воды, выдерживали в течение суток при периодическом перемешивании. Нерастворившиеся частицы (ТРЧ) отделяли от раствора фильтрацией через фильтр с "синей лентой". В фильтрате АА-методом с пламенным возбуждением определяли Na, Mg, K, Ca, в сухих остатках от выпаривания фильтрата и озоленных препаратах ТРЧ АЭ-методом - Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba, Pb с использованием специально разработанных количественных методик [41, 62]. ИНА-методом в части сухих препаратов (сухой остаток и ТРЧ) определяли Se, Co, Zn, Ag, Cs, Eu. Расхождение результатов параллельных определений Co, Zn, Ag методами АЭ- и ИНА-анализа не превышает допустимых при межлабораторном контроле.

Об уровне содержания металлов в ЛЗ разных котлоагрегатов и о среднем элементном составе ЛЗ, выбрасываемой в атмосферу от всех котлоагрегатов, можно судить по данным табл. 12. Для сравнения здесь же приведены данные о содержании металлов в труднорастворимых частицах аэрозоля (снег) в фоновом районе по результатам АЭ-анализа (Al, V, Sn, Pb) и по данным [31].

Сравнение пределов обнаружения многоэлементного АЭ-метода и средних концентраций металлов в ЛЗ свидетельствует, что метод позволяет определять большое число элементов с достаточно хорошей чувствительностью. Матрица зольных остатков ЛЗ энергетических котлов, для которых топливом служит низкосортный уголь с большой зольностью и мазут (менее 10 % объема топлива), состоит из оксидов Al, Si и Fe. Для контроля правильности результатов анализа могут быть использованы стандартные образцы горных пород близкого состава (основные и ультраосновные). Около 25% массы ЛЗ сордерегнерационных котлов, где сжигаются не утилизируемые продукты экстракции древесины и восстанавливаются основные химические реагенты - сода и сульфат натрия; состоит из растворимых форм Na. Повышенное содержание Na в каждой фазе атмосферных осадков (растворимость ЛЗ сордерегнерационных котлов доходит до 99 %) служит хорошим индикатором распространения атмосферных выбросов сульфатно-целлюлозного производства.

Контроль стоков БЦБК на содержание микроэлементов выполняли с использованием двух многоэлементных АЭ- и ИНА-методов [23, 62, 63].

Содержание растворимых форм (РФ) и труднорастворимых частиц (ТРЧ) в летучей золе двух групп котлоагрегатов в общем атмосферном выбросе сульфатно-целлюлозного производства, г/т исходной массы [31]

Элемент	Энергетические		Содорегенерац.		Общий выброс		Атмосфер. аэрозоль [58]
	РФ	ТРЧ	РФ	ТРЧ	РФ	ТРЧ	
Na	2000		$2,5 \cdot 10^5$		$9 \cdot 10^4$		
Mg	280		280		300		
Al	100	$1,2 \cdot 10^5$	~ 50		> 80	$7 \cdot 10^4$	$10 \cdot 10^4$
K	120		4500		1700		
Ca	4000		8000		5200		
Sc	0,04	23	0,085	0,09	0,05	14	17
V	110	210	25		75	130	160
Cr	10	180	< 1	16	6	120	110
Mn	< 10	250	150		~ 60	150	1000
Fe	100	$3,4 \cdot 10^4$	40		> 70	$2 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$
Co	0,5	20	0,1	1	0,3	12	20
Ni	2,6	80	8	20	4	55	130
Cu	5	80	5		5	50	
Zn	20	55	10	5	15	35	470
Mo	12	< 2	< 1	0,1	7,5	< 1	< 2
Ag	0,25	3,7	0,75	4	0,4	4	0,8
Sn	0,4	7	1	3	0,5	5	20
Cs	0,25		3		1		
Eu	0,006	9	0,2	0,1	0,07	5	1,4
Pb	2	27	3	7	2	20	100

Пробы стоков отбирали на выходе из пруда-аэратора в 1978 - 1979 гг. 1 - 2 раза в месяц и пропускали через мембранный фильтр (диаметр пор 0,3 мкм), фильтрат упаривался до сухого остатка и поступал на анализ. Вес сухого остатка выпаривания составлял 500 - 1000 мг, что в 10 - 20 раз превышает вес сухого остатка выпаривания 1 л байкальской воды. В табл. 13 и 14 приведены результаты определения содержаний элементов в воде Южного Байкала и стоках БЦБК по [63]. Вся совокупность значений концентраций по 20 - 30 измерений приведена в виде диапазона изменения концентраций и средних значений. Как следует из приведенных данных, концентрации большинства элементов в сточных водах в несколько раз

Содержание элементов в растворенных формах в воде Южного Байкала,
мкг/л [63]

Элемент	Метод анализа	С _{min} - С _{max}	Средняя \bar{C}
Na	НА	710 - 5600	2300,000
Al	ЭС	2 - 100	50,000
V	ЭС	0,1 - 1,2	0,500
Sc	НА	0,001 - 0,040	0,003
Cr	НА	0,2 - 0,7	0,400
	ЭС	0,1 - 2	0,400
Fe	НА	5 - 50	30,000
	ЭС	6 - 60	27,000
Co	НА	0,012 - 0,052	0,030
Ni	ЭС	0,1 - 1,4	0,400
Cu	ЭС	0,1 - 1,7	0,400
Zn	НА	3 - 13	9,000
	ЭС	3 - 11	7,000
Se	НА	0,05 - 0,1	0,060
Br	НА	11 - 16	14,000
Rb	НА	0,07 - 0,5	0,200
Mo	НА	0,03 - 0,6	0,500
	ЭС	0,16 - 0,56	0,400
Sb	НА	0,2 - 0,4	0,300
Cs	НА	0,0007 - 0,002	0,001
Ba	НА	5 - 11	7,000
La	НА	0,01 - 0,07	0,040
Ce	НА	0,14 - 0,19	0
Eu	НА	0,0007 - 0,03	0
Hg	НА	0,05 - 0,4	0,200
Pb	ЭС	(< 0,1) - 0,4	< 0,200

Примечание: НА - нейтронно-активационный анализ; ЭС - эмиссионный спектральный анализ

превышают концентрации в водах Южного Байкала, и большинство элементов присутствует в стоках в растворенных формах.

Концентрация элементов в растворенных формах и во взвешенных частицах в стоках БЦБК, мкг/л [63]

Элемент	Метод анализа	Диапазон концентраций растворенных форм $C_{\min} - C_{\max}$	Средняя \bar{C} (БЦБК)	Отношение взвешенных к растворенным	$\frac{\bar{C}_{\text{БЦБК}}}{\bar{C}_{\text{Ю. Байкал}}}$
Na	НА	$(2,3 - 170) \cdot 10^3$	85000,00	0,01	37,0
Al	ЭС	40 - 470	80,00	—	1,6
V	ЭС	0,7 - 3,9	1,9	—	5,0
Sc	НА	0,005 - 0,1	0,03	0,1 - 3	15,0
Cr	НА	7 - 21	13,00	0,02 - 0,07	33,0
	ЭС	1,5 - 3	2,00	—	5,0
Fe	НА	120 - 390	220,00	0,2 - 2,6	7,0
	ЭС	30 - 320	70,00	—	2,5
Co	НА	0,05 - 0,15	0,10	0,1 - 0,4	3,0
Ni	ЭС	0,4 - 2,3	1,40	—	3,5
Cu	ЭС	0,5 - 4,2	2,00	—	5,0
Zn	НА	$(< 10) - 70$	38,00	0,06 - 0,1	4,0
Se	НА	0,17 - 0,53	0,35	$< 0,01$	6,0
Br	НА	20 - 140	60,00	0,01 - 0,3	5,0
Mo	НА	—	(0,9)	—	1,5 - 2
	ЭС	0,4 - 1,3	0,70	—	—
Sb	НА	1 - 2,5	1,20	0,01 - 0,05	4,0
Ba	НА	27 - 43	33,00	—	5,0
	ЭС	14 - 103	65,00	—	10,0
La	НА	0,2 - 0,4	0,24	1 - (> 10)	6,0
Ce	НА	0,6 - 8	3,30	0,6 - (> 10)	20,0
Eu	НА	—	(0,015)	0,001 - 1	(8,0)
Hg	НА	0,4 - 0,9	0,60	0,04 - 0,4	3,0
Pb	ЭС	0,5 - 2	1,00	—	> 5

При концентрировании упариванием из-за меньшей по сравнению с чистыми водами степени концентрирования уровень содержания металлов в сухом остатке соответствует $10^{-4} - 10^{-3} \%$ для Pb, Co, Ni, V, Cr, Cu, Mo и $10^{-2} \%$ для Fe, Al, Ba, Mn. В случае АЭ-анализа достаточно упаривать 100 мл воды.

5.3. Возможности атомно-абсорбционной спектроскопии при анализе сточных вод и других отходов промышленных предприятий

Известно [64], что основные преимущества АА-спектроскопии выявляются при анализе растворов. Поэтому, для четкого понимания возможностей АА-метода при анализе водных сред с повышенными содержаниями компонентов-загрязнителей можно провести простое сравнение данных табл. 7, 13, 14 с приводимыми ниже данными табл. 15 и 16, полученными при использовании АА-метода в Институте геохимии [43]. В табл. 17 приведены характеристики методик определения щелочных металлов методом фотометрии пламени [43].

Сопоставление возможностей АА-метода и уровней содержаний микроэлементов в стоках БЦБК обнаруживает, что, хотя уровень содержаний микроэлементов в стоках выше, чем в Байкале, все же для большинства - это десятые доли или целые значения микрограммов на литр (кроме макрокомпонентов - Na, Al, Fe, Ba), и прямые методы определения затруднены. Успешно могут применяться в этих условиях вариант с графитовыми атомизаторами и специальные методики.

При изучении распространения и поведения металлов (Cu, Cd, Hg, Zn, Pb, Bi, Sb, As, Se и др.) в донных осадках, взвешях, морских и пресных водах, различных пробах животного и растительного происхождения широко применяют АА-метод с электротермической атомизацией. Для прямого определения элементов в порошковых матрицах, сухих остатках вод, золах и сорбентах предложено несколько модификаций атомизаторов с различной конфигурацией рабочей поверхности. Ведется интенсивный поиск способов уменьшения неселективных помех и матричных эффектов, специализированных атомизаторов в комбинации с сорбционными методами выделения элементов для снижения пределов обнаружения и использования полученных данных в качестве индикатора загрязнений биосферы тяжелыми металлами и для палеоэкологических реконструкций [43, 61, 65 - 71].

В Институте геохимии методом АА-спектроскопии с электротермической атомизацией определяют 15 элементов. Характеристики методик приведены в табл. 16. Использовались коммерческие графитовые трубчатые атомизаторы полужакрытого типа фирмы "Перкин-Элмер", а также атомизаторы открытого типа лабораторного изготовления "печь-пламя" и спиральный вольфрамовый "Спираль-5" [43, 68, 69].

Достоинство атомизатора "печь-пламя" состоит в сочетании испарительной ячейки и пламени, что позволяет отдельно оптимизировать процессы испарения и атомизации, анализировать твердые порошковые пробы без предварительного химического концентрирования. Разработаны и внедрены в аналитическую практику методики прямого АА-определения Au, Ag, Sb, Bi, Te, Cd, Hg. Использование интегральной регистрации атомной абсорбции позволило значительно расширить диапазон определя-

Характеристики методик АА-определения элементов с пламенной атомизацией

Элемент	Аналитическая линия, НМ	Тип пламени	Режим	Высота просвечивания зоны, мм	Характеристическая концентрация, мкг/л	Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	Относительное стандартное отклонение S _r
Al	309,7	А-ЗА	Стехиометр.	5-7	900	2000-200000	0,30-0,10
Fe	372,0	А-В	-"	5-7	300	5000-120000	0,15-0,05
Fe	248,3	А-В	-"	5-7	100	500-20000	0,10-0,05
Ca	422,7	А-В	Обогащен.	7-10	100	200-15000	0,10-0,01
Mg	285,2	А-В	-"	10-13	10	50-10000	0,05-0,003
Mn	279,4	А-В	Обеднен.	5-7	100	200-20000	0,05-0,01
Cu	324,7	А-В	-"	5-7	50	100-10000	0,05-0,01
Cd	228,8	А-В	-"	5-7	30	200-3000	0,05-0,01
Co	242,0	А-В	Стехиометр.	7-10	100	200-20000	0,10-0,02
Ni	232,0	А-В	Обеднен.	7-10	100	200-15000	0,10-0,02
Pb	283,3	А-В	Стехиометр.	7-10	500	1000-200000	0,15-0,05
Cr	359,1	А-В	Обогащ.	5-7	200	300-20000	0,10-0,01
Zn	213,8	А-В	Обеднен.	5-7	40	100-5000	0,02-0,005
Ba	553,6	А-ЗА	Стехиометр.	5-7	400	1000-100000	0,30-0,10
Be	234,9	А-ЗА	Обеднен.	5-7	20	100-10000	0,05-0,01
Bi	223,1	А-В	Стехиометр.	5-7	400	1000-50000	0,15-0,05
Sr	460,7	А-В	Обогащ.	5-7	100	200-20000	0,10-0,02
Ti	365,3	А-ЗА	Обогащ.	5-7	2000	3000-100000	0,20-0,05
V	318,3	А-ЗА	Обогащ.	5-7	300	500-50000	0,15-0,05
Ag	328,1	А-В	Обеднен.	7-9	3	10-10000	0,15-0,03

Примечание: А - ацетилен, В - воздух, ЗА - закись азота

Характеристики методик АА-определения элементов на атомизаторах "печь-пламя" (ПП)
и HGA-72 (ГА)

Элемент	Аналит. линия, нм	Тип атомизатора	Т атомиз., С ^о	Объем дозиров. раствора, мл	Предел обнару- жения, мкг/л	Диапазон опреде- ляемых концент- раций, мкг/л	Относительное стандартное отклонение Sr
Au	242,8	ПП	2400	0,8	0,5	1-100	0,20-0,05
Cd	228,8	ГА	1900	0,02	0,03	0,1-10	0,10-0,02
Co	240	ГА	2600	0,02	0,5	1-100	0,18-0,05
Mn	279,8	ГА	2500	0,02	0,01	0,5-10	0,05-0,01
Cu	324,7	ГА	2600	0,02	0,3	0,5-10	0,05-0,01
Ni	232,0	ГА	2600	0,02	0,7	1-100	0,15-0,05
Pb	283,3	ПП	1800	0,10	0,1	1-100	0,30-0,05
Cr	357,9	ГА	2600	0,02	0,2	1-100	0,25-0,05
Zn	213,8	ПП	1800	0,05	0,07	0,2-10	0,20-0,07
Te	214,3	ГА	2300	0,02	0,5	1-200	0,30-0,10
Al	309,7	ГА	2600	0,02	0,4	2-100	0,20-0,05
As*	193,7	ГА	2350	0,05	2,0	4-400	-
As**	193,7	ГА	2350	0,05	0,5	-	-
Hg***	253,7	-	-	-	0,2	0,2-10	-
Pd	247,6	ГА	2600	0,02	1,0	-	-
Au****	242,8	ГА	2500	0,02	0,2	1-20	0,16-0,03

Примечание: Элемент определяют методом: * - прямым, ** - гидридным, *** - холодного пара, **** - экстракционным

Характеристики методик определения щелочных металлов методом фотометрии пламени

Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел обнаружения, мкг/л	Относительное стандартное отклонение, Sr
K	766,5	10	0,05 - 0,005
Na	589,0	20	0,05 - 0,005
Li	670,8	0,3	0,15 - 0,05
Rb	780,8	2,0	0,15 - 0,05
Cs	852,1	4,0	0,15 - 0,05

емых концентраций и устранить влияние состава проб на результаты определения.

Выполняются работы по сопоставлению аналитических возможностей графитовых и вольфрамовых атомизаторов при анализе водных растворов. Показана перспективность применения вольфрамового спирального атомизатора "Спираль-5" для анализа природных и сточных вод на тяжелые металлы, начиная с фоновых концентраций. Разработаны методики для АА-определения различных форм Hg в порошковых пробах. Другие способы такого рода работ очень трудоемки и аналитически сложны [70, 71].

АА-метод используется в Институте геохимии для исследования состава отходов процессов гальванического покрытия металлов, золы котельных, сточных вод и многих других токсичных отходов предприятий, а также горных пород и почв.

5.4. Анализ атмосферных аэрозолей и твердых взвесей вод рентгенофлуоресцентным методом

Высокий уровень автоматизации рентгеновской эмиссионной спектрометрии делает весьма привлекательным ее применение в области охраны окружающей среды, особенно в рутинных крупномасштабных программах мониторинга, требующих анализа многих тысяч образцов. Высокие характеристики современной рентгенофлуоресцентной аппаратуры и развитая теория метода, позволяющая учитывать всю совокупность сколько-нибудь значимых эффектов при взаимодействии с веществом как возбуждающего (фотоны, заряженные частицы) излучения, так и характеристического излучения элементов пробы, дают основание надеяться, что точность РФ-результатов будет не ниже точности традиционно используемых ИНА-, АА- и АЭ-методов. Единственным ограничением метода могут быть недостаточно низкие пределы обнаружения. Но этот недостаток становится несущественным, если среди множества возможных приложений рентге-

нофлуоресцентного анализа (РФА) выбрать те, где его использование будет преимущественным по сравнению с другими методами.

Наиболее перспективно использование РФА для определения элементов в атмосферных аэрозолях и твердых взвешах вод, собранных на фильтрах (Whatman-41, millipore, fiberglass, nuclepore, cellulose). Фильтры отличаются высокой эффективностью (в том числе даже для очень мелких частиц) и дешевизной. Органические мембраны (производные целлюлозы, обычно нитро- или ацетилцеллюлоза) или пористые ядерные фильтры высокоэффективны при сборе частиц небольшого размера, но скорость потока воздуха относительно невысока. Полистирольные фильтры (например, типа microsorbín) пропускают поток с высокой скоростью, но при их применении возникают трудности, связанные с озолоением. Эффективность фильтров снижается с уменьшением размера частиц, при увеличении размера пор фильтра и с ростом скорости частиц у поверхности фильтра. Органические фильтры удобны для сбора частиц диаметром около 0,03 мкм. Стекловолокнистые фильтры используют в воздухозаборниках большого объема. По механическим качествам они превосходят целлюлозные [72 - 88], однако применение их возможно лишь в ограниченных случаях, так как присутствие определяемых элементов в материале самого фильтра создает высокий фон [89 - 90]. Поэтому определяющим фактором при выборе типа фильтра является уровень содержания в них определяемых элементов. В табл. 18 приведены содержания следовых количеств элементов в различных материалах фильтров [87].

В собранных на фильтр аэрозолях определяют в некоторых случаях до 40 элементов - от Na до Pb [81]. Основные из них - Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Co, Mn, Cr, Al, K, V, Br, As, Ca [91]. В международном эксперименте по характеристике аэрозолей описан анализ аэрозолей, собранных на фильтрах и импакторных пленках. Обширная программа была выполнена в 1972 - 1974 гг. с помощью трех энергодисперсионных рентгеновских анализаторов, каждый со своим твердотельным детектором и маломощной рентгеновской трубкой различных конфигураций. Аналитические результаты для ряда образцов сравнили с результатами ИНА-анализа и установили приемлемое согласие. В независимых сериях экспериментов, связанных с той же программой [92], специально сконструированный автоматизированный энергодисперсионный спектрометр использовали для анализа собранного на фильтре материала загрязнения воздуха с целью идентифицировать природу воздушного аэрозоля. С помощью измерения 9 элементов (Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Br, Pb) были сделаны выводы относительно источника аэрозолей. Главными источниками Br и Pb являются выхлопные газы; Ca, Ti, Mn, Fe - почва, Ni, Zn, Br, Pb находятся преимущественно в малых частицах, Co, Ti, Mn, Fe - главным образом, в больших частицах; частицы, содержащие V, - промежуточные между этими двумя. Все измеренные элементы показывают сильные флуктуации содержаний (порядки величин) во времени с утренними и вечерними пиками [91].

В 1974 - 1975 гг. был проведен международный эксперимент по оценке воспроизводимости и правильности многоэлементных анализов загряз-

Содержание следовых количеств элементов в фильтрах из различных материалов, 10 нг/см²

Элемент	Полистирол (Deibag)	Целлюлоза		Стеклоанный фильтр	Мембрана	
		Millipore 0,45 мкм	бумага № 41		органическая	серебряная
Ag	2		2			
Al	20	10	12			
As				80		
Ba	500	100	100			
Be				40	0,3	200
Bi					1	
Ca	300	250	140			
Cd					5	
Co	0,2	1	0,1		0,02	
Cr	2	14	3	80	2	60
Cu	320	40	4	20	6	20
Fe	85	300	40	4000	30	300
Hg	1	1	0,5			
Mg	1500	200	80			
Mn	2	2	0,5	400	10	30
Mo					0,1	
Ni	25	50	10	80	1	100
Pb				800	8	200
Sb	1	3	0,15	30	0,1	
Sn				50	1	
Tl	70	5	10	800	2000	200
V	0,6	0,09	0,03	30	0,1	
Zn	515	20	25	160000	2	10

нений воздуха, собранных на фильтрах, с помощью РФА [77 - 78]. В нем участвовали 22 исследователя, которые использовали пять аналитических методов: 1) рентгеновскую спектрометрию с энергетической дисперсией (EDXRF) при возбуждении характеристического спектра частицами и фотонами; 2) рентгеновскую спектрометрию с волновой дисперсией (WDXRF); 3) ИНА-анализ; 4) АА-спектрометрию и 5) эмиссионную спектроскопию. Эксперимент был выполнен на высушенных осадках

раствора, модельных осадках загрязнений и образцах естественных аэрозолей. Из раствора на фильтры осаждались Al, S, K, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Cd и Au с концентрациями в области 1 - 50 мг/см². Искусственные аэрозольные осадки препарировались из стандарта горной породы - сиенита SY-2, предварительно тщательно измельченного в агатовой ступке, чтобы частицы можно было аппроксимировать распределением размеров, найденным в реальном аэрозольном образце. Для них оценивали результаты для 21 элемента из 28, имеющихся в горной породе. Данные для Be, B, Sc, Co, La, Ce, Yb не приводились, так как все они являются следовыми элементами за исключением Ce. Образцы естественных аэрозолей собирали от дымовой трубы завода, работающего на сжигаемом угле, после стадии электростатического осаждения приблизительно за 2 ч (время, когда выбросы завода оставались постоянными).

Межлабораторное сравнение результатов показало, что рентгеновская флуоресценция с энергетической дисперсией может дать правильный количественный многоэлементный анализ образцов рассмотренного типа. В образцах осадков растворов для элементов с атомным номером $Z > 19$ были получены воспроизводимость и правильность в пределах 1% и 10%, соответственно; для более легких элементов метрологические характеристики могут быть улучшены введением корректных поправок на размер частиц. Из оценки систематических расхождений между установленными и аттестованными содержаниями (по критерию Стьюдента) для модельных аэрозолей следует, что: 1) систематические расхождения отсутствуют для 12 элементов (Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Ga, Sr, Y, Zr, Ba, Th); 2) для Ca, Mg, Fe систематические расхождения установлены; 3) содержания 13 элементов (Cl, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, In, Pb, U) оказались ниже предела обнаружения метода.

Для образцов реальных аэрозолей из-за отсутствия данных по истинным содержаниям определяемых элементов вывод о приемлемости результатов делается на основе сопоставимости полученных для элементов дисперсий с дисперсиями для модельных аэрозолей. Указанные метрологические характеристики вместе с легкой адаптируемостью EDXRF для быстрого автоматизированного многоэлементного неdestructивного анализа образцов загрязнений собранных на фильтрах, позволили рассмотреть ее как единственный практический метод, способный обеспечить анализ тысяч образцов в месяц. Метод EDXRF можно рекомендовать к широкому использованию в рутинных крупномасштабных программах мониторинга окружающей среды.

Практическое применение РФА для экологических исследований отражено в ряде работ. В частности, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cr, Mn, P, Pb, V определяли в атмосферном воздухе городов и промышленных центров [93 - 99]. Имеются публикации об особенностях применения метода с использованием наведенной протономы рентгеновской эмиссии (PIXE) к анализу аэрозолей [100 - 101] и образцов морских аэрозолей [34]. Перечень можно продолжить, хотя и этого достаточно, чтобы представить возможности приложения РФА аэрозолей.

В табл. 19 [86], приведены наилучшие достигнутые ко времени

Пределы обнаружения элементов в аэрозолях

Элемент	C, нг/см ²	Элемент	C, нг/см ²	Элемент	C, нг/см ²
Na*	580	Mn	90	Mo	12
Mo*	90	Fe*	12	Cd*	5,8
Al*	15	Co	—	In	210
Si*	6,7	Ni*	17	Te	23
P	2100	Cu*	24	Cs	42
S*	7,2	Zn*	17	Ba	30
Cl*	2,2	As	19	Ce	34
K*	1,2	Se	—	Nd	57
Ca*	2,3	Br	15	Eu	130
Sc	73	Rb	13	Hg	41
Tl	40	Sr	12	Pb*	32
V*	7,3	Zr	10	Bi	—
Cr	120				

* Отмечены элементы, описанные в [38], остальные - в [39]

публикации обзора пределы обнаружения при РФА аэрозолей, собранных на фильтрах. Данные позволяют сделать вывод, что РФА по этой характеристике может быть использован для решения многих задач экологии при анализе аэрозолей.

Что касается РФА других типов экологических объектов, то можно отметить следующее. Довольно успешно этот метод используется для определения различных элементов в растительных материалах [102 - 107] и животных тканях [108 - 113], основных и следовых концентраций элементов в донных отложениях рек, озер и морей [111, 114 - 119], в очистном иле [120], в почвах [104, 121 - 122]. Анализ частиц, собранных в воде, полностью аналогичен анализу частиц воздуха. Для анализа металлов-загрязнителей, растворенных в воде, обычно требуется предварительная химическая подготовка. Однако следует согласиться с выводом зарубежных специалистов, что "анализ следовых компонентов в газах и жидких образцах, недоступный в настоящее время, не оставляет надежды и на будущее" [123].

В табл. 20 в сжатом виде представлены аналитические возможности рентгеноспектральной лаборатории Института геохимии. Суммарная погрешность принята как средняя квадратическая погрешность результата определения содержания элемента, состоящая из случайных и неисключенных систематических погрешностей. Для видов анализа 1 - 4 она

Аналитические возможности рентгеноспектральной лаборатории Института геохимии

РФА	Тип прибора, навеска	Определяемые элементы	Суммарная погрешность, % отн.	Нижний предел определения, % абс.	Материалы
Силикатный	Спектрометр рентгеновский многоканальный СРМ-25, 5 г	Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba, Sr, Zr, Nb	5,0; 2,0; 0,8; 0,7; 1,0; 0,9; 1,3; 1,0 1,5; 0,8; 2,0; 1,0; 1,0; 2,0, соответственно, для верхних уровней содержаний элементов	0, 15; 0,1; 0,1; 0,1; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01; 0,01; 0,005, 0,015; 0,002; 0,003; 0,003, соответст- венно (60 с)	Горные породы (изверженные, осадочные, мета- соматические), донные осадки, илы, почвы, про- дукты цементного и керамического производства, гор- но-добывающей промышленности
Экспрессный мно- гокомпонентный	Спектрометр рентгеновский многоканальный СРМ-25, 2 г	а) Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba, Sr, Zr, Nb	5,0; 5,0; 7,0; 7,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 5,0; 5,0; 5,0; 5,0, соответ- ственно	0,1; 0,1; 0,1; 0,1; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01; 0,01; 0,005; 0,02; 0,002; 0,003; 0,003, соот- ветственно (40 с)	То же
		б) Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cr, V, Co, Ni, Zn	5,0; 5,0; 7,0; 7,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0, не лучше 10%	0,1; 0,1; 0,1; 0,1; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01; 0,01; 0,005; 0,005; 0,005; 0,005; 0,005; 0,005;	Ультрасиенные породы, почвы

1	2	3	4	5	6
Отдельных элементов	Спектрометр рентгеновский многоканальный СПМ-25, 2 г	Na, Mg, Al, Si, P, R, Co, Ti, Mn, Fe, Ba, Sr, Zr, Nb	5,0; 5,0; 7,0; 7,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 3,0; 5,0; 5,0; 5,0; 5,0, соответственно	0,1; 0,1; 0,1; 0,1; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01; 0,01; 0,005; 0,02; 0,002; 0,003; 0,003, соответственно (40 с)	То же
			5,0; 5,0; 7,0; 7,0; 3,0; 3,0; 3,0 3,0; 3,0; 3,0, не лучше 10 %	0,1; 0,1; 0,1; 0,1; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01; 0,01; 0,005; 0,005; 0,005; 0,005; 0,005; 0,005	
Отдельных элементов	Всезолновый спектрометр VRA-30, 4 г	Rb, Y, Sr, Ba, Zr, Nb, U, Th	5,0; 5,0; 5,0; 10,0; 5,0; 5,0; 10,0; 10,0, соответственно, для верхних уровней содержаний	0,001; 0,002; 0,002; 0,01; 0,002; 0,002; 0,002; 0,002;	То же
Отдельных элементов в осадках и аэрозолях, собранных на фильтрах	То же до 350 мкг на фильтр**	Pb, Cr, Zn	20; 30; 20, соответственно	100; 500; 200, соответственно	

определялась с помощью набора международных и гостированных отечественных стандартных образцов; для Pb, Cr, и Zn - в осадках и аэрозолях, собранных на фильтрах, из-за отсутствия стандартных образцов - по выборке осадков на фильтрах, масса нагрузки которых изменялась в пределах 50 - 500 мкг.

В заключение отметим, что в периодических зарубежных обзорах по рентгеновской спектрометрии, публикуемых в журнале *Analytical Chemistry* [123 - 125], использование РФА в экологии рассматривается как частный случай его рутинного приложения, теоретические аспекты которого в целом ясны. Основное внимание и постоянные международные усилия направлены преимущественно на создание стандартных образцов (СО) в частности, для анализа объектов окружающей среды. Именно трудностью приготовления СО можно, по крайней мере частично, объяснить медленное внедрение РФА в экологию. За рубежом пик интереса к проблеме и, соответственно, числа публикаций по ней приходится на 70 - 80-е годы [72 - 76, 126 - 131], и в настоящее время относительно редко появляются работы преимущественно теоретического плана. Они посвящены в основном моделированию образцов загрязнений и поиску простых способов введения поправок на размер частиц и неравномерность излучателей по толщине, исходя из модели гомогенного объемного образца [79 - 85]. Не приводя к улучшению метрологических характеристик анализа объектов окружающей среды, такие работы обогащают теорию метода, его математическое и методическое обеспечение. Что касается публикаций в отечественной периодике, то их число весьма ограничено (см. ссылки [86]), а методический уровень выполненных работ существенно уступает зарубежным.

6. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ СРЕД

При проведении широкомасштабных исследований среды обитания человека и мониторинга окружающей среды, обоснованность всех выводов (и, соответственно, правильность принимаемых решений) зависит в первую очередь от качества аналитических данных. Достоверность же аналитической информации о составе различных сред определяется множеством причин и обеспечивается комплексом различных мероприятий, среди которых стержневым моментом является применение стандартных образцов (СО) [132 - 134]. СО состава используют на различных стадиях аналитического процесса: 1) при разработке новых аналитических методик, 2) аттестации разработанных методик, 3) проверке (контроле) правильности анализа партии проб. Аттестация аналитических лабораторий также должна осуществляться с применением СО. Постоянное расширение аналитических работ в рамках исследований по природоохранной тематике требует и обеспечения их соответствующими СО.

Основные объекты анализа, используемые при экогеохимических исследованиях, выполнении работ по природоохранной и ресурсосберегающей тематике и мониторинге природной среды, представлены в табл. 21. Они существенно различаются своими свойствами. Каково же их различие в химическом составе? Данные, накопленные в геохимии, показывают, что главных элементов, составляющих все природные среды нашей планеты, всего 12 - 15. Вне всякого сомнения, в такой перечень должны быть включены: O, Si, Fe, Mg, Al, Ca, K, Na, H, C, N, P, S (и Cl?). Колебания в соотношении перечисленных элементов и дают главные отличия в химизме основных сопоставляемых природных сред.

На приводимых диаграммах (рис. 8) отражен средний элементный состав некоторых земных оболочек, а также элементный состав Земли в целом. Подобное совмещение диаграммы позволяет, во-первых, наглядно показать, что состав Земли в целом значительно отличается от состава земных оболочек (очень существенную долю составляют для планеты Fe и Mg), а во-вторых, проследить наиболее важные тенденции в изменении элементного состава поверхностных оболочек. Видно, что при переходе от литосферы к почвам и к живому веществу наряду с уменьшением содержания Fe и Mg снижается доля Si и Al и возрастает роль биогенных элементов - O, H, C, N. Вклад атмосферы, гидросферы и биосферы в массу

Среды, контролируемые при экогеохимических исследованиях, и некоторые объекты анализа элементного состава

Среды, оболочки	Объекты анализа
1. Атмосфера (воздух)	Атмосферный воздух аэрозоли газовые выбросы промышленных предприятий воздух рабочих зон различных производств
2. Гидросфера	Природные пресные воды (ключи, ручьи, реки, озера) воды, имеющие бальнеологический эффект (источники, скважины) воды морей и океанов сточные воды различных производств (локальные и общие стоки, очищенные стоки)
3. Литосфера	Магматические и метаморфические горные породы (массивные) осадочные породы речные, озерные и морские осадки современные континентальные рыхлые отложения
4. Почвенный слой Земли	Различные виды почв: черноземы красноземы сероземы и др.
5. Растительный покров Земли (флора)	Растительность лесов (хвойные, лиственные деревья, кустарники, травы) растительность степных зон растительность тундр и др. растения культурные (злаки, овощи, фрукты)
6. Животный мир Земли (фауна)	Ткани животных (костные и мышечные ткани, внутренние органы) специфические ткани (шерсть, волосяной покров, роговые ткани животных и человека)

верхней оболочки Земли - земную кору - очень незначителен. Действительно, по подсчетам К. Ранкамы и Т. Сахама [135], если принять массу биосферы за 1 усл. ед., то масса атмосферы составит 300 ед., гидросферы - 69000 ед., а верхней литосферы - 10^6 ед.

Необходимо обратить внимание на давно известное, но очень важное для аналитики природных сред обстоятельство. Оно заключается в значительном сближении составов проб различных природных сред, если для сопоставления с горными породами и почвами привлекать вместо проб вод сухие остатки, а вместо живого вещества - озоленные субстраты (рис. 9). Выше уже отмечалась тенденция расширения числа изучаемых компонентов вплоть до определения всех элементов таблицы Менделеева для

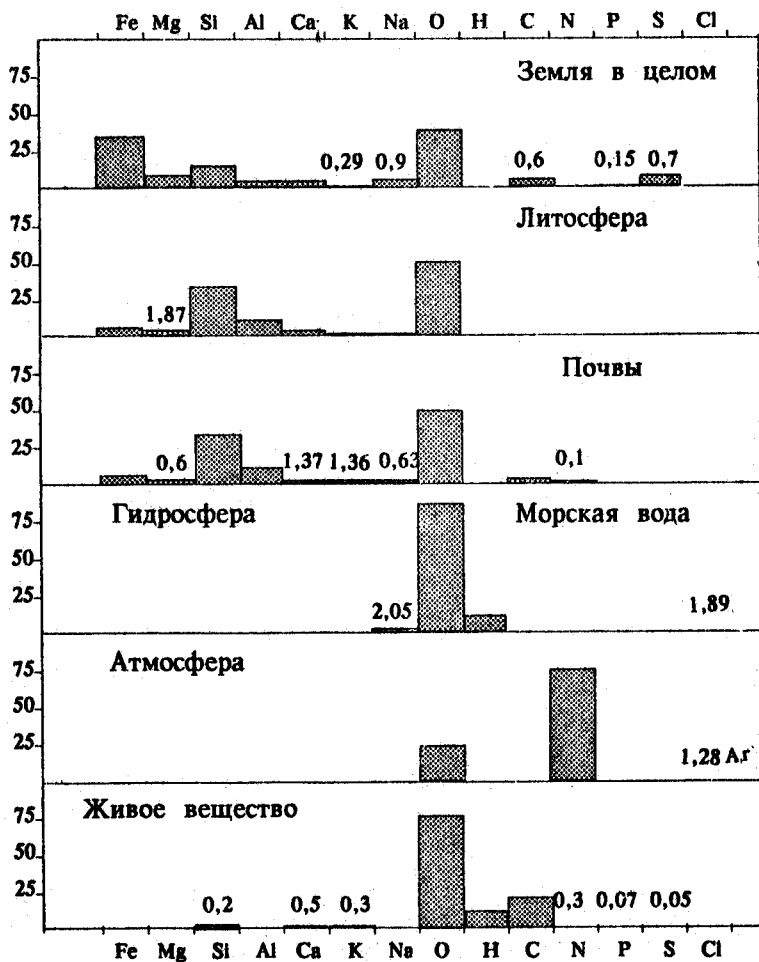


Рис. 8. Сопоставление средних составов литосферы, почв, золы растений и сухих остатков пресных вод суши по ряду элементов [136]

исследований экогеохимического плана. Однако нужен рациональный подход при выборе круга аттестуемых элементов в создаваемых СО. Так, при разработке СО какого-либо типа руд нелепо аттестовывать элементы других геохимических ассоциаций и не аттестовать элементы "полезной нагрузки". Оптимизация перечня выделенных к аттестации элементов в

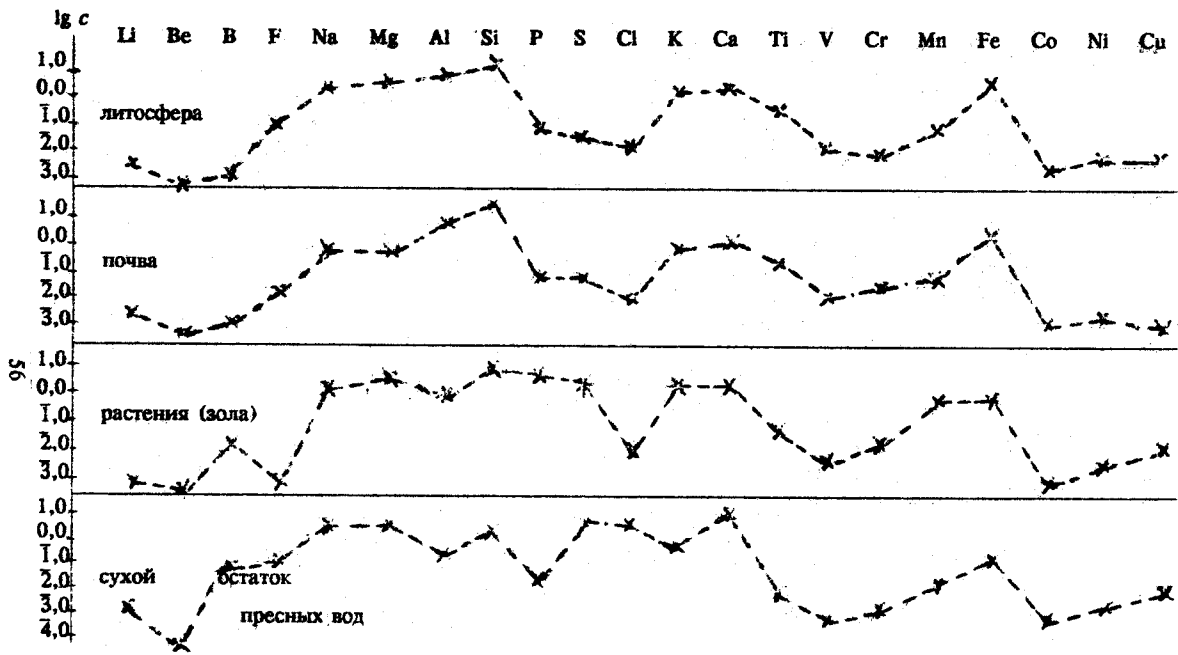


Рис. 9. Сравнение средних составов литосферы, почв, золы растений и сухих остатков пресных вод суши

СО необходима прежде всего из экономических соображений, чтобы затраты на разработку СО не превратились в чрезмерные.

Аргументацию по поводу перечня аттестуемых элементов приведем на примере разработки СО золы углей одного из месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна - ЗУК-1. Основное пассивное назначение золы углей - загрязнение природных ландшафтов, что обуславливает необходимость массового исследования такого рода отходов на содержание приоритетных загрязнителей - Cd, Pb, Zn, As, Sb, Be, Co, Cr, V, U, Th, Hg. В то же время золы углей, как и другие крупнотоннажные отходы, исследуют на возможность их комплексного использования. Наиболее реальные программы утилизации - мелиорация почв и строительство. Этим определяется дальнейший круг аттестуемых в СО компонентов матрицы: K, Na, Ca, P, Mn, Fe, Mg, а также B, Co, Cu, Mo, Se, Zn. Ряд элементов, из тех, что иногда заметно концентрируются в каменных углях [137], интересен с точки зрения возможности их извлечения для нужд народного хозяйства: V, Be, Ga, Ge, Sc, Nb, Th, U, Zr. Для многоэлементного СО необходимо полное знание матричного состава и, следовательно, должны быть установлены содержания SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др. Сказанное почти полностью аргументирует необходимый к аттестации перечень элементов в СО состава золы углей. По-видимому, следует дополнить данные о содержании $\text{C}_{\text{общ.}}$, $\text{C}_{\text{орг.}}$, $\text{C}_{\text{карб.}}$, $\text{N}_{\text{общ.}}$, $\text{S}_{\text{общ.}}$, $\text{S}_{\text{сульфат.}}$.

Номенклатура анализируемых на тяжелые металлы и другие примесные элементы объектов была бы неполной без широко распространенных потенциальных загрязнителей. Кроме указанных выше (см. табл. 21) аэрозолей, газовых выбросов производств, локальных и общих стоков предприятий, необходимо отметить пеплы, золы и шлаки ТЭС и ТЭЦ, удобрения, отходы целлюлозно-бумажного производства (шламлигнин и др.), продукцию химических производств, отходы горных и горно-химических комбинатов и обогатительных фабрик (пустая порода, хвосты флотации и гравитации), сырье для производства продуктов и многое другое.

6.1. Стандартные образцы состава природных сред

Стремление обеспечить высокое качество аналитических данных приводит к необходимости разработки значительной номенклатуры СО состава. Этот процесс параллельно осуществляется несколькими организациями в нашей стране, а также различными фирмами в США, Канаде, Франции, Японии, Китае. Некоторые международные обзоры по СО [56, 138 - 142] выполняют роль своеобразных каталогов, специальные каталоги СО изданы на русском языке [143, 144]. Приведенные в этих источниках данные свидетельствуют, что СО элементного состава разработаны почти для всех природных сред и многих потенциальных загрязнителей, хотя представительность коллекций СО в каждой группе различна. Последнее связано как с неравномерным развитием аналитики различных объектов, обусловленным общественно-хозяйственными интересами, так и со слож-

ностью разработки и хранения государственных стандартных образцов (ГСО) некоторых сред.

Анализ информации за последние годы о выполненных исследованиях по природоохранной тематике и мониторингу [145 - 147] показывает, что наиболее часто аналитическим исследованиям подвергают пробы почвенных масс и донных отложений озер и рек, так как перечисленные среды позволяют использовать весь арсенал картографических способов выявления и исследования состояния природных сред на определенных территориях. В меньшей мере, но постоянно в таких работах исследуют химизм горных пород и растительных природных сред, являющихся для почв как бы предыдущим и последующими звеньями цепочек перемещения элементов. Можно уверенно рассуждать о привнесении и выносе химических элементов для почв (илов), лишь имея данные о концентрациях тех же элементов (компонентов) в подпочвенных породах и растительном покрове. Способ детального исследования всей гаммы природных сред на отдельных станциях изучаемой территории принят при комплексных исследованиях территорий в процессе их геохимического картирования. Ниже более подробно представлены характеристики СО состава природных сред, которые предназначены для обеспечения достоверности аналитических данных при мониторинге природной среды, экогеохимическом картировании и при исследовании более общих вопросов рассеяния и концентрации элементов в оболочках нашей планеты.

6.1.1. Стандартные образцы для анализа атмосферного воздуха, газов и аэрозолей

С каждым годом растет объем аналитических исследований с целью изучения накопления и рассеяния токсичных элементов в воздухе промышленных городов. Однако обеспечение достоверности аналитической информации при мониторинге атмосферы является одной из сложнейших задач. Это связано, в первую очередь, со значительными трудностями для создания и применения в аналитическом процессе СО, идентичных анализируемым пробам. Действительно, если номенклатура внесенных в Госреестр газовых смесей, согласно [148], составляет более 450 типов, то для анализа разнообразных примесей в атмосферном воздухе, да и в воздухе цехов и различных рабочих зон, СО почти отсутствуют.

За рубежом номенклатура СО воздуха также невелика: по данным [141, 142], имеется немногим более 20 СО, в которых в качестве аттестованных фигурируют отдельные компоненты SO_2 , CH_4 , C_3H_8 , CO_2 , N_2O , CO , NO_2 и др. Наибольшее количество таких образцов разработано в Национальном институте стандартов и технологий. (бывшее Национальное бюро стандартов (НБС), США).

Для анализа пылей и аэрозолей на многие элементы обычно используют вещество, отобранное на специальные воздушные фильтры. Для контроля качества анализа таких проб необходимы и специальные СО. Из образцов высокого ранга известен образец воздушного фильтра (Air - 3/1), разработанный Международным агентством по атомной энергии

(МАГАТЭ) [141, 142]. В нашей стране ведутся разработки СО состава аэрозолей, выделенных на воздушный фильтр (ПГО "Бурятгеология", г. Улан-Удэ).

6.1.2. Стандартные образцы для анализа вод

Объемы аналитических работ по анализу состава вод, проводящихся различными службами и ведомствами, огромны. Как и для анализа воздушных проб, не существует пока отечественных СО состава воды, а имеются ГСО состава растворов ионов металлов и неметаллов [149]. Номенклатура образцов состава растворов ионов металлов (серия ГСОРМ) и неметаллов (серия ГСОРН), разрабатывающихся в Физико-химическом институте АН Украины (г. Одесса), все время расширяется: в 1991 г. в Госреестр СО внесены 33 типа образцов.

Аттестованная характеристика - массовая концентрация ионов металлов: Al, Bi, W (VI), Ge, Fe (III), Cd, Mn (II), Cu, Ni (II), Se (IV), Pb, Sb (III), Ti (IV), Pd (II), Tl (I), Te (IV), Zn и ионов неметаллов: Br, B, I, HCN⁻, CN⁻, S²⁻, SO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, F⁻. Диапазон аттестуемых характеристик - 1,0 - и 10,0 мг/см³. Разработчики рекомендуют их для контроля показателей точности измерений, выполняемых по различным методикам при анализе проб чистых поверхностных и подземных вод, а также разнообразных стоков. Более детальная информация о СО состава растворов приведена в работах [132, 149].

Подобные калиброванные растворы имеются и за рубежом [141]. Кроме того, в Канаде в рамках программы разработки стандартов для морской аналитической химии созданы СО состава природных вод. В серию СО природных вод входят: образцы морской воды NASS-1, NASS-2 (открытое море), CASS-1 (прибрежное море) и SLRS-1 (речной воды). Из доступных нам данных следует, что для образцов морской воды NASS-2 и CASS-1 установлены и уточняются содержания: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se(IV), Zn [21]. Детали технологии при разработке упомянутых образцов не сообщаются [150].

6.1.3. Стандартные образцы состава магматических и метаморфических горных пород

Магматические породы. В [132] отмечалось, что соотношение типов созданных в мире СО состава горных пород сложилось преимущественно в пользу эндогенных образований. О номенклатуре магматитов в общем виде можно судить из данных диаграммы (рис. 10). На ней показано, как точки, отвечающие составам СО магматитов, в координатах K₂O + Na₂O, % - SiO₂, % закрывают поля развития пород щелочно-земельной, субщелочной и щелочной серий. Можно утверждать, что, если бы в мире была налажена надежная кооперация при разработке СО, то потребовалось бы значительно меньшее количество СО магматических пород с тем же эффектом для аналитики. На рис. 11 приведены данные, относящиеся

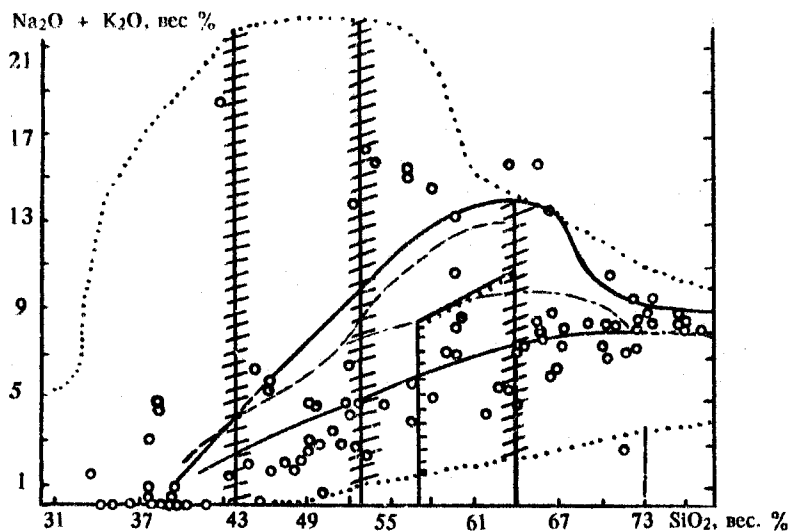


Рис. 10. Номенклатура многоэлементных СО магматических пород на диаграмме $(K_2O + Na_2O) - SiO_2$

только к многоэлементным СО магматических пород, разработанным в нашей стране.

Из зарубежных СО магматических пород наиболее известны образцы США (I, II и III серии), французские СО и коллекция СО, главным образом, вулканических образований, разработанная в Японии. Все СО упомянутых серий аттестованы на большой круг элементов (обычно > 70), неплохо выбраны с точки зрения номенклатурных диаграмм, но, к сожалению, малодоступны для аналитиков нашей страны.

Информация о многоэлементных СО состава магматических пород, разработанных в нашей стране и внесенных в раздел "Стандартные образцы" Госреестра, приведена в табл. 22. Там же перечислены образцы, которые разрабатывались в Центральном геологическом институте (г. Берлин) бывшей ГДР и как стандарты СЭВа получили распространение в аналитических лабораториях ряда ведомств нашей страны. Из приведенных данных следует, что наиболее полно из СО магматических образований охарактеризованы следующие образцы: трапп (СТ-1А), габбро эссекситовое (СГД-1А), кварцевый диорит (СКД-1), альбитизированный гранит (СГ-1А) и щелочной аптаитовый гранит (СГ-3). Для щелочных пород наиболее охарактеризован образец нефелинового сиенита (СНС-2). Несомненно, СО магматических пород представляют собой наиболее близкую к завершению коллекцию образцов, хотя отдельных стандартов, особенно в щелочных полях диаграммы, еще недостаточно. Это касается как отечественной, так и мировой коллекции СО магматитов.

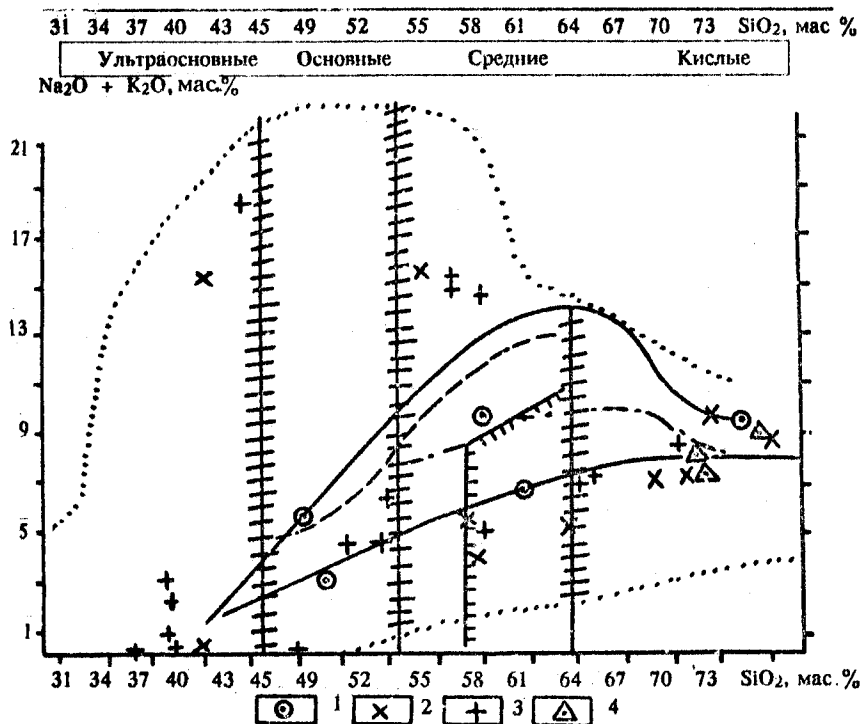


Рис. 11. Распределение составов многоэлементных СО, разработанных СССР, в полях классификационной диаграммы магматических пород:

1 - образцы ИГХ СО АН СССР; 2 - образцы НИИФ; 3 - образцы ИГЕМ АН СССР; образцы Бронницкой геолого-геохимической экспедиции

Метаморфические породы. Колебания в составах метаморфических пород велики, и это понятно, поскольку метаморфизуются не только разнообразные осадочные образования (алюмосиликатные, карбонатные, глиноземистые, железистые и др.), но и разнообразные магматиты. Однако количественно, в коллекции "геостандартов" [139] они составляют несколько менее 1/5 (около 50 образцов) и соотносятся со стандартами магматических пород как 1:2,5. Среди наиболее известных в мире образцов метаморфических пород следует перечислить стандарты производства Геологической службы США, аттестованные, как правило, более чем на 50 элементов: глинистый сланец (SGR-1), слюдяной кристаллический сланец (SDC-1), усредненный сланец (SCO-1) и черный сланец (SDO-1). Хорошо аттестован на примесные элементы СО кристаллический сланец (ASK-2) разработки Норвежского комитета по анализу следовых элемен-

Наиболее доступные в работе аналитических лабораторий России СО состава магматических горных пород

Ультрасиенные	M/(N)	Основные	M/(N)	Средние	M/(N)	Кислые	M/(N)	Щелочные	M/(N)
Дунит СДУ-1	26(1)	Трапп СТ-1А	64(1)	Кварцевый диорит СКД-1	42(1)	Гранит СГ-1А	63(1)	Нефелиновый сиенит	16(2)
Меймечит ДВМ-1	37(2)	Трапп СТ-2	52(1)	Святоносит ССВ-1	40(1)	Гранит СГ-2	39(20)	Нефелиновый сиенит СНС-2	42(2)
Перидотит МУ-1	36(3)	Габбро эссекситовое СГД-1А	62(1)	Диабаз МО-1	40(3)	Гранит СГ-3	56(1-2)	Миаскит МЩ-1	39(3)
Дунит МУ-2	33(3)	Габбро эссекситовое СГД-2	52(1)	Андезитобазальт ДВБ	41(2)	Гранит грейзенизированный ДВГ	46(2)	Мариуподит МЩ-2	39(3)
Горнблендит МУ-3	35(3)	Базальт МО-2	38(3)	Андезит ДВП	38(2)	Риодацит альбитизированный ДВГ	43(2)	Уртит МЩ-3	39(3)
Кимберлит МУ-4	37(3)	Габбро МО-3	37(3)	Дацил ДВД	41(2)	Трахириолит биотитовый ДВТ	43(2)	Луэврит МЩ-4	39(3)
Сerpентинит SW	14(5)	Габбро МО-4	38(3)			Пегматит 1Б	14(4)		
		Габбро рудное МО-5	35(3)			Гранитоид, 2Б	26(4)		
		Анортозит, МО-6	35(3)			Гранит, GM	48(5)		
		Базальт, BM	41(6)						

Примечание: М - количество установленных элементов. N - порядковый номер в приводимом ниже списке организаций-разработчиков СО. 1. Ин-т геологии. 2. НИИГФ при Иркутском государственном университете. 3. ИГЕМ РАН, г. Москва. 4. Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция при ИИГРЭ, Московская область. 5. Центральный геологический ин-т, г. Берлин.

тов. Несколько образцов сланцев создано в ЮАР (S-12 - силлиманитовый сланец, S-9 - углистый сланец). В номенклатуре "геостандартов" имеются разработанные в нескольких исследовательских центрах Франции составы ряда минералов: CO биотита (Mica Fe), аттестованный на 41 элемент, флогопита (Mica Mg) - на 33 элемента, серпентина (UB-N) - на 54 и дистена (DT-N) - на 33 элемента.

Для анализа метаморфических пород карбонатного состава (мраморы кальцитовые и доломитовые, магнезитовые породы) созданы образцы в бывших СССР, Чехословакии, ГДР, а также США, Великобритании, ЮАР, Венгрии. На приведенной диаграмме (рис. 12) наряду с доломито-

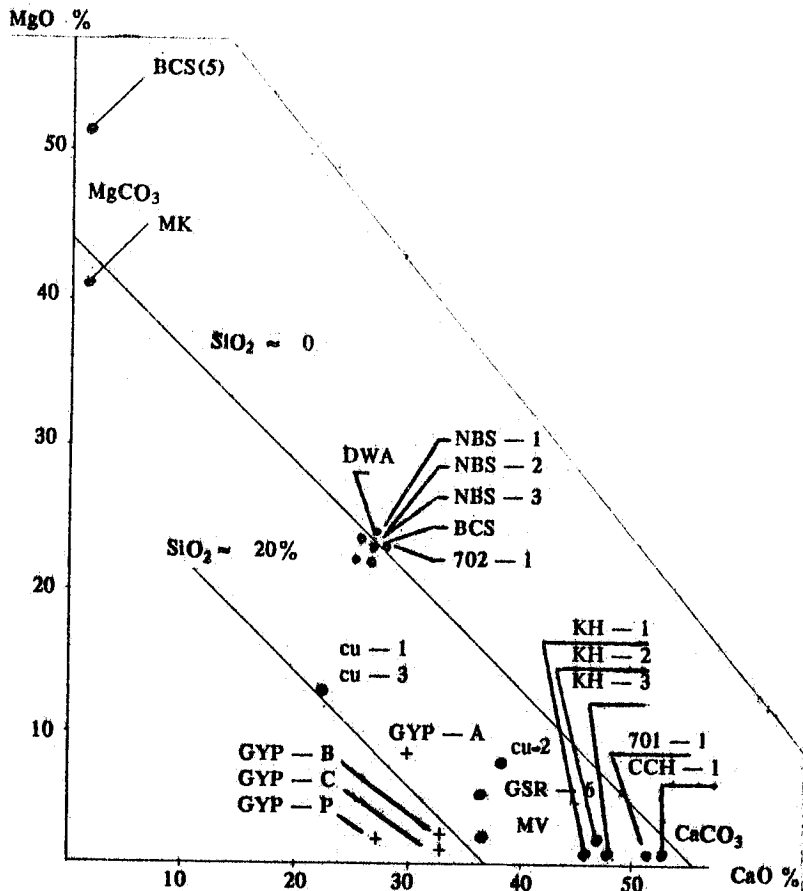


Рис. 12. Химические составы известных карбонатных и силикатно-карбонатных CO

выми и магнезитовыми породами, образующими отдельные группы, показаны также и малометаморфизованные известняки и гипсы. Более подробные данные для ряда СО, которые распространены в нашей стране, приведены в табл. 23.

Т а б л и ц а 23

Перечень СО метаморфических и осадочных пород алюмосиликатного и карбонатного составов

Образец	Индекс СО	Разработчики	Число установленных элементов
Алюмосиликатные			
Метаморфический сланец	ССЛ-1	ИГХ-НИИПФ	39
Глинистый сланец	ТВ	ЦГИ (Берлин)	46
	ТВ-2	" "	28
Углистый сланец	ТС	" "	35
Карбонатные			
Доломитизированный известняк	СИ-1	НИИПФ	27
Доломитизированный известняк	СИ-2	ИГХ-НИИПФ	35
Полевошпатсодержащий доломит	СИ-3	" "	31
Мергель	MV	Геологический ин-т, Венгрия	14
Известняк	КН	ЦГИ (Берлин)	31
	КН-2	" "	14

6.1.4. Стандартные образцы состава осадочных пород

Как было показано ранее [132], СО состава различных рыхлых отложений разрабатываются в последнее десятилетие более высокими темпами, чем СО изверженных пород, что связано с расширением работ по природоохранной тематике. По данным обзора [140], к СО современных осадков отнесено 54 образца. Представление о колебаниях химического состава наиболее распространенных донных отложений океанов, морей, а также и пресных озер дает треугольная диаграмма в координатах: $(1/3 \text{ SiO}_2) - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (рис. 13).

Морские отложения. Коллекция известных СО состава морских отложений пока невелика, но постоянно пополняется [132, 139, 140]. Самые популярные в разработке - образцы, отвечающие наиболее харак-

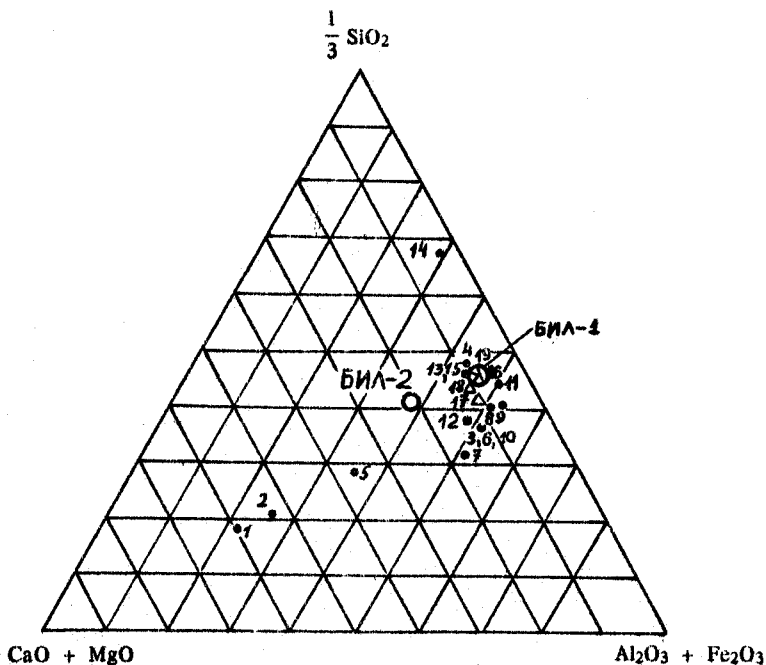


Рис. 13. Составы донных отложений океанов (морей), пресных озер и осадочных пород континентов (♦ 1-15), донных илов оз. Байкал (△ 16-19), и СО донных отложений оз. Байкал, разрабатываемых Институтом геохимии им. А.Н. Виноградова СО АН СССР (○ - БИЛ-1 и БИЛ-2) [151 - 153];

а. Глубоководные осадки океанов: 1, 2 - известковые; 3 - глинистые; 4 - кремнистые; 5 - ср. состав; 6 - красные глины; 7, 8 - Тихого океана; 9 - Атлантического океана; 10 - Индийского океана. б. Донные отложения различных бассейнов и осадочных пород континентов: 11 - осадки пресных озер; 12 - глины и сланцы осадочных пород; 13 - диатомовый ил; 14 - диатомит озерный; 15 - радиоляриевый ил.

терным типам морских (океанских) отложений - голубым или грифельно-серым терригенным илам, бурым (красным) глинам, известковым илам. В обзоры [139, 140] включены данные почти о всех многоэлементных образцах "геостандартов", созданных в СССР, в том числе ряд СО морских отложений, созданных в Канаде. Показаны образцы осадков, разработанные Канадским советом национальных исследований и аттестованные на 25 - 30 элементов (MESS-1, BCSS-1, PACS-1).

Более подробную аттестацию (около 50 элементов) получил СО морского ила (MAG-1), созданный Геологической службой США. Этим же учреждением разработаны СО марганцевых конкреций NOD-A-1 и NOD-P-1 с аттестацией их на породообразующие и некоторые элементы-примеси (Ba, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn). Известен также СО минерала глауко-

нита (Gl-O), разработанный Национальной ассоциацией технических исследований (Франция) и аттестованный на 22 элемента. Глауконит - типичный представитель осадочных минералов морских бассейнов. В нашей стране усилиями НИИПФ при Иркутском госуниверситете и Института океанологии РАН разработана серия СО морских донных отложений (СДО-1+СДО-9). Основные параметры этих стандартов в табл. 24.

Таблица 24

Перечень многоэлементных ГСО современных осадочных пород

Образец	Индекс СО	Разработчики	Число установленных элементов
1. Морские отложения			
Терригенная глина	СДО-1	НИИПФ - Ин-т океанологии АН СССР	26
Вулканотерригенный ил	СДО-2	" "	25
Известковый ил	СДО-3	" "	23
Кремнистый ил	СДО-8	" "	32
Красная глина	СДО-9	" "	31
Fe-Мп конкреция	СДО-4	" "	26
Fe-Мп конкреция	СДО-5	" "	26
Fe-Мп конкреция	СДО-6	" "	26
Рудная корка	СДО-7	" "	25
2. Озерные отложения (СО в стадии разработки)			
Байкальский ил	БИЛ-1	ИГХ	Получены данные для 38 элементов
Байкальские отложения	БИЛ-2	" "	
3. Речные отложения			
Ил карбонатный фоновый	СГХ-1	ИГХ-НИИПФ	40
Ил терригенный фоновый	СГХ-3	" "	41
Ил аномальный	СГХ-5	" "	41
4. Континентальные рыхлые отложения (подпочвенный горизонт)			
Карбонатно-силикатные рыхлые отложения	СГХМ-1	ИГХ-НИИПФ	40
Алюмосиликатные рыхлые отложения	СГХМ-2	" "	40
Карбонатно-силикатные рыхлые отложения	СГХМ-3	" "	41
Алюмосиликатные рыхлые отложения	СГХМ-4	" "	43

Озерные отложения. Два СО состава озерных отложений (SL-1 и SL-2) разработаны МАГАТЭ. Образец SL-1 аттестован на 28 малых и следовых элементов, среди которых As, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, V, Zn, а также U, Th, Sc и ряд редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Sm, Yb). СО озерных отложений разрабатывает Институт геохимии на материале отложений оз. Байкал (см. табл. 24, рис. 12).

Образец БИЛ-1 отобран с глубины 1600 м из глубоководной долины и представлен пелитовым илом, содержащим диатомовую компоненту. Для этого образца получен значительный объем аналитических данных по следующим основным компонентам: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ общ., FeO, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅. Большой аналитический материал имеется для Ba, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn и Zr. Обработка данных по указанным элементам будет закончена к концу 1993 г., а аттестация по элементам, не имеющим достаточно данных, будет продолжена.

Образец БИЛ-2 представляет собой отложение пролива Малого моря (оз. Байкал) и составлен на основе композиции донных отложений, отобранных с глубины 5 - 15 м по периферии южной котловины пролива. Образец прошел весь цикл подготовки и в течение 1992 г. - лабораторные исследования.

Речные отложения. Среди СО донных отложений наибольшую коллекцию составляют стандарты речных илов. Интерес к речным осадкам объясняется тем, что с 60-х годов в практику геологических поисков широко внедряются методы поисковой геохимии, и, прежде всего, метод поисков по потокам рассеяния [154]. СО речных илов разработаны в США (NBS-1645 и NBS-2704), ЮАР (S-14, S-19, S-20) и Китае. Вероятно, коллекция СО речных илов, разработанная Институтом геофизических и геохимических поисков (КНР), является самой полной и к тому же с наиболее полной аттестацией. Эта серия GSD-1 - GSD-12 состоит из 12 образцов, причем каждый аттестован на 65 - 70 элементов, что делает такие стандарты очень ценными для обеспечения аналитических исследований как в поисковых, так и в экологических программах.

Вместе с образцами речных илов серии СГХ (1, 3, 5) для градуировки методик могут применяться образцы континентальных рыхлых отложений серии СГХМ (1 - 4), которые используются самостоятельно для контроля при анализе соответствующих проб [132]. Пробы подпочвенного горизонта изучаются при проведении поисковых работ и исследований по природоохранной тематике.

6.1.5. Стандартные образцы состава почв

Довольно подробно мировая номенклатура стандартов почв рассмотрена в [140], а детали разработки отечественных СО почв изложены в монографии [132]. Из зарубежных стандартов наиболее известны комплекты СО, созданные в Канаде (SO-1 - SO-4), Китае (GSS-1 - GSS-6) и МАГАТЭ (Soil-5, 6, 7). Данные об отечественных образцах приведены в табл. 25.

Перечень СО почвенных масс

Образец	Индекс СО	Разработчик СО	Число установленных элементов
Черноземы	СП-1	НИИПФ-Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева	36
Дерново-под- золистая почва	СП-2	- " -	36
Светло-кашта- новая почва	СП-3	- " -	36
Чернозем типичный	СЧТ-1 СЧТ-2 СЧТ-3	СИБНИИЗХИМ-ИЭМ, НИИПФ и СФБНИИМ	29/(11)
Краснозем	СКР-1 СКР-2 СКР-3	- " -	30/(11)
Серозем	ССК-1 ССК-2 ССК-3	- " -	29/(11)
Дерново-под- золистая	СДПС-1 СДПС-2 СДПС-3	- " -	29/(11)

Примечание. В числителе - информация о числе элементов, аттестованных и одинаковых во всех образцах серии, в знаменателе - о том, что для 11 токсичных элементов содержание изменяется от 1-го к 3-му образцу

Из приведенных данных следует, что если первую серию образцов почв (СП-1, СП-2, СП-3,) разрабатывали две организации, то для более поздней серии из 12 образцов (на 4 основах) объединились четыре учреждения. Это свидетельствует о возросшей актуальности исследования почвенного покрова нашей планеты. Состав исполнителей отражает основные направления исследования почвенного слоя, а также интересы различных ведомств.

Обеспечение достоверности данных при анализе почвенных масс для мониторинга природной среды в наибольшей мере отвечает задачам Института экспериментальной метеорологии Госкомгидромета. Возможность опоры на СО состава почв при исследованиях в области повышения урожайности интересует преимущественно Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства СО ВАСХНИЛ. Разработчиками выступили НИИПФ при Иркутском государственном университете и Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии. Каждый из 4 комплектов СО почв

включает по 3 образца, в том числе один "фоновый" и два с повышенными содержаниями 11 токсичных микроэлементов (As, Be, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Cd, Hg).

6.1.6. Многоэлементные стандартные образцы растений

Контроль данных при анализе состава растительных тканей отдельных видов растений, хвои, лесной подстилки, коры деревьев, мхов, а также и культурных растений (овощи, фрукты, зерно, различные травы) - непростая задача. Число типов СО состава растительных тканей не очень велико, но быстро нарастает. Так, известны в мировой аналитике [56, 141] СО листьев: яблонь, артишока, эвкалипта, гевеи, оливы, пальмы, персика, тополя, перцового и апельсинового деревьев. Довольно полная аттестация имеется для СО листьев citrusовых (NBS-1572) и сосновых игол (NBS-1575) в них аттестованы по 25 - 30 элементов. Созданы образцы стеблей пшеницы (NBS-8412), зерен пшеницы (NBS-8413) и ячменя (G-77), известен и хорошо аттестован образец "Капуста Боуэна".

Следует упомянуть также о СО растительных продуктов и прежде всего о СО разнообразной муки. Так, МАГАТЭ разработаны СО муки пшеничной (V-1) и ржаной (V-8); имеются также два СО муки рисовой: один производства США, другой - Японии.

Очень информативны отечественные образцы состава растений, разработанные в 1978 г. Марийским университетом совместно с Центральным институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства и Свердловским филиалом ВНИИМ. Это - СО состава клубней картофеля (СБМК-01), зерна пшеницы (СБМП-01) и злаковой травосмеси (СБМТ-01), аттестованные каждый на 33 элемента и такие важные показатели, как содержание сырого жира, сырой золы, сырой клетчатки. Позже на базе тех же исходных образцов, но несколько измененным коллективом разработчиков проведена аттестация важных с точки зрения агрохимии и биохимии показателей состава. В числе аттестованных были следующие соединения и компоненты: белок, крахмал, углеводы растворимые, аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, валин, гистидин, глицин, глутаминовая кислота, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, пролин, серин, тирозин, треонин, фенилаланин, цистеин, азот нитратный, ^{90}Sr и ^{137}Cs . Эти образцы (СБМК-02, СБМП-02 и СБМТ-02) в 1985 г. были аттестованы в качестве государственных на 68 компонентов каждый.

6.1.7. Стандартные образцы животных тканей и продуктов животного происхождения

Все наиболее известные за рубежом СО животных тканей и продуктов животного происхождения приведены в обзорах [56, 141]. Наибольшей популярностью у разработчиков (МАГАТЭ, НБС и др.) пользуется стандарт порошкового молока, число отдельных образцов которого превышает 10. МАГАТЭ разработаны также СО состава крови животных (А-13),

аттестованные по содержанию Ca, K, Na, S, Br, Cu, Fe, Rb, Se, Zn; мышцы животных (Н-4) - Br, Cs, Cu, Fe, Hg, Mn, Rb, Se, Zn, Ca, Cl, K, Mg, Na; кости животных (Н-5) Ca, Cl, K, Mg, Na, P, Ba, Br, Cr, Fe, Pb, Sr, Zn; роговицы (МА-А-1) Cd, Cu, Fe, Hg, Zn. Известны стандартные образцы НБС состава ткани устриц (NBS-1566, аттестован на 19 элементов) и бычьей печени (NBS-1577a - 21 элемент). Фигурируют в обзорах [56, 141] и сведения о СО тканей человека - печени, легкого. Очень интересный и нужный образец для решения многих задач медицинской географии разработан в Китае. Речь идет об образце состава волос человека, аттестованном на 39 элементов (плюс дополнительные сведения по 11 элементам). Отечественных образцов подобного плана пока не разработано.

6.2. Стандартные образцы состава загрязнителей

Наряду со СО различных природных образований, рассмотренных выше, разрабатываются и СО состава разнообразных загрязнителей. Вероятно, большинство таких веществ очень специфичны (нефть, продукты ее переработки, смолы, смазочные масла, краски и лаки, многообразные продукты органического синтеза и др.) и требуют специального рассмотрения. Однако среди загрязнителей есть объекты анализа, которые в силу своей распространенности привлекают внимание аналитиков. Это - золы углей.

Бурное развитие теплоэнергетики в нашей стране и, в частности, опыт эксплуатации действующих ТЭЦ КАТЭКа обозначили ряд важнейших проблем, связанных с защитой окружающей среды и необходимостью комплексного использования минеральных ресурсов. Стало ясно, что накопление и вынужденное хранение огромных количеств золы в золоотвалах активно способствует загрязнению всех природных сред, а утилизация продуктов сжигания углей приобретает важнейшее значение.

Проводимые разными ведомствами массовые определения химического состава зол обуславливают важность задачи обеспечения точности, надежности и сопоставимости получаемых результатов. Однако многоэлементных СО золы, столь необходимых в данном случае [132], в стране не существует, и это стимулирует их разработку. Институтом геохимии начаты работы по созданию серии СО состава золы углей. На рис. 14, где на треугольной диаграмме нанесены составы золы углей различных месторождений бывшего СССР, хорошо видно, что, без учета самых кальциевых разновидностей углей КАТЭКа, потребность в СО минимально может быть обеспечена созданием двух образцов - ЗУК-1 и ЗУА-1. Образец ЗУК-1 набрал уже большой аналитический архив и в конце 1993 г. будет аттестован на 30 - 35 элементов. На втором этапе предполагается аттестовать элементы, анализ которых при современном состоянии аналитики достаточно сложен и трудоемок (имеются в виду - Ag, As, В, Be, Cd, Cs, F, Ga, Ge, Hf, Hg, Mo, Nb, Se, Sb, S, Sn, Ta, Th, U, W, редкие земли и др.) Ведется также работа по созданию образца золы ЗУА-1. В США

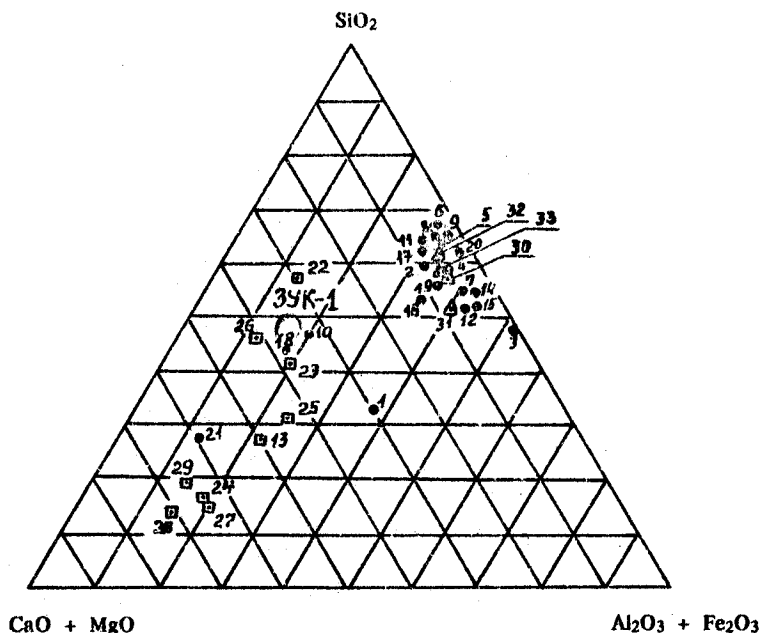


Рис. 14. Составы зол углей различных месторождений СССР [154 - 158] (● 1-21), КАТЭКа (■ 22-29), Иркутского бассейна (▲ 30-33) и СО золы углей, разрабатываемые Институтом геохимии (ЗУК-1, ЗУА-1);

I. Зола углей месторождений СССР; 1 - Ангренский; 2 - Аркавлинский; 3 - Арктический; 4 - Быкинский; 5 - Воркутинский; 6 - Дальневосточный; 7 - Донецкий; 8 - Интинский; 9 - Карагандинский; 10 - Кашпирский (сланец); 11 - Кузнецкий; 12 - Львовско-Волынский; 13 - Назаровский; 14 - Нерюнгринский; 15 - Подмосковский; 16 - Райчихинский; 17 - Ташкумырский; 18 - торф (Северо-Запад СССР); 19 - Челябинский; 20 - Экибастузский; 21 - Эстонские сланцы.

II. Зола углей КАТЭКа: 22 - Ирша-Бородинский; 23,24 - Березовский; 25 - Назаровский; 26 - Абанский (нижний пласт); 27 - Абанский (мощный пласт); 28 - Урюпский; 29 - Итатский.

III. Зола углей иркутского бассейна: 30 - средняя часть; 31 - северо-западная часть; 32 - центральная часть; 33 - юго-восточная часть

разработаны 4 типа СО золы углей (самая полная аттестация у образца NBS 1633a - 24 элемента и 12 даны ориентировочно), в Германии - 2, в Великобритании - 2 типа. В Чехословакии созданы 4 образца состава золы уноса для различного типа тепловых электростанций (ЕСО, ЕНО, ЕСН, ЕОР). В них аттестовано от 16 до 23 элементов, 10-15 элементов помещены в раздел "Дополнительные сведения" и, следовательно, требуются дальнейшие исследования.

6.3. Некоторые итоги и планы исследований по проблеме стандартных образцов

Заканчивая рассмотрение номенклатуры многоэлементных СО разнообразных природных сред, можно сделать следующие выводы:

1. Количество и разнообразие типов многоэлементных СО горных пород магматического генезиса близко к достаточному.

2. Необходимо дополнение коллекции СО метаморфических пород и современных осадков.

3. Важно ускорить разработку образцов для обеспечения достоверности аналитических данных при мониторинге и исследовании по таким видам работ, как снеговая съемка, опробование водных источников и водных потоков и т.д.

4. Требуется увеличение перечня СО растительных объектов. Следует разработать образцы, обеспечивающие достоверность аналитических исследований при выполнении разнообразных съемок в поисково-разведочных целях, а также и при выявлении техногенных загрязнений. Нужны СО состава ветвей кустарников, листья березы, игл лиственницы и других подобных объектов. В целях контроля качества продуктов необходимо наращивать номенклатуру СО культурных растений (овощей, фруктов и зерновых культур).

5. Серьезные экологические исследования и съемки медико-географического характера требуют разработки стандартов состава разнообразных тканей животных и человека.

6. Целесообразно СО, отражающие химизм наиболее типичных представителей природных сред, аттестовывать на максимально широкий перечень показателей - элементы, изотопы, химические соединения.

7. Поскольку создание номенклатуры СО, которая охватила бы все разнообразие анализируемых веществ, невозможно, актуальными представляются исследования рационального применения СО при анализе. Задачей такого исследования является оптимизация процессов градуирования анализа с тем, чтобы правильно выполнить анализ партий проб широкого спектра составов с минимальным количеством СО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заклячая обзор современных аналитических методов, используемых при определении микроэлементов в объектах окружающей среды, и учитывая опыт аналитических подразделений Института геохимии, накопленный в практике экогеохимических исследований, можно сделать следующие выводы.

Для решения разнообразных и сложных аналитических задач при изучении поведения микроколичеств металлов в природных объектах необходима организация аналитических центров, оснащенных современными приборами для автоматизированного многоэлементного анализа, в том числе использование для анализа таких методов, как ICP-AES и ICP-MS, распространенных за рубежом. Сочетание названных и других методов анализа в этих центрах позволило бы не только существенно увеличить перечень исследуемых объектов и определяемых элементов, но и выполнять межлабораторный контроль и экспертизу новых методических разработок в учреждениях региона, работающих по природоохранной тематике. Одновременно было бы легче решить проблему подбора высококвалифицированных специалистов, способных обеспечить правильную организацию всего аналитического процесса, начиная с пробоотбора и пробоподготовки и заканчивая корректным метрологическим описанием применяемых методик анализа.

В Институте геохимии уже более 15 лет успешно ведутся исследования природных сред Прибайкалья с использованием специально разработанных методик анализа, позволяющих определять фоновые концентрации многих металлов. Накоплен значительный материал по распределению приоритетных металлов в чистых средах - воде - оз. Байкал и его притоков, в их гидробионтах, глубоководных илах Байкала и других фоновых объектах, а также массивы аналитических данных о различных потоках, загрязняющих природные среды Прибайкалья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния водной среды. - Л.: Гидрометеониздат, 1975. - 375 с.
2. Реймерс Н.Ф. Азбука природы. - М.: Знание, 1980. - 208 с.
3. Кабата-Пендпас А., Пендпас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. - С. 439.
4. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Т.В. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1976. - 247 с.
5. Перельман А.И. Геохимия природных вод. - М.: Наука, 1982. - 150 с.
6. Dulka J.J., Risby T.H. Ultra-trace metals in some environmental and biological system // *Anal. Chem.* - 1976. - Vol. 48, N 8. - P. 640A - 653A.
7. Мур Дж. В., Раммамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - 286 с.
8. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. - Л.: Химия, 1979. - 160 с.
9. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. - М.: Наука, 1985. - 262 с.
10. Purves D. Trace-Element Contamination of the Environment. - Amsterdam - Oxford - N.Y.: Elsevier, 1985. - 243 p.
11. ACS Committee on Environmental Improvement. "Guidelines for data Acquisition and data quality evaluation in Environmental chemistry" // *Anal. Chem.* - 1980. - Vol. 52. - P. 2242 - 2248.
12. Keith L.H. et al. Principles of environmental analysis // *Ibid.* - 1983. - Vol. 55. - P. 2210 - 2219.
13. Long G.L., Winefordner J.D. Limit of detection. A closer at the IUPAC definition // *Ibid.* - 1983. - Vol. 55, N 7. - P. 712 - 724.
14. Galan L. New direction in optical atomic spectrometry // *Ibid.* - 1986. - Vol. 58, N 9. - P. 697A - 707A.
15. Karanassios V., Hoplic G. Direct sample insertion devices for inductively coupled plasma spectrometry // *Spectrochim. Acta.* - 1982. - Vol. 13, N 2. - P. 89 - 166.
16. Akagi T., Fuwa K., Haraguchi H. Simultaneous multi-element determination of trace metals in sea water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with gallium // *Anal. Chem. Acta.* - 1985. - Vol. 177. - P. 139 - 151.
17. Berman S.S., McLalen J.W., Russel D.S. Application of the inductively coupled plasma to the analysis marine samples // *Atom. Plasma Spectr. Anal. Proc.* - L., 1980. - P. 586 - 600.
18. Keliher P.N., Ibrahim H., Gerth D. Emission spectrometry // *Anal. Chem.* - 1990. - N 12. - P. 183R - 212R.
19. Veillon C. Trace element analysis of biological samples // *Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 58, N 8. - P. 851A - 866A.
20. Letourhean V.A., Joshi B.M. Comparison between Zeeman and continuum background correction for graphite furnace AAS on environmental samples // *Atom. Spectrosc.* - 1987. - Vol. 8, N 5. - P. 145 - 149.

21. Sansoni B. Comparative instrumental multi-element analysis I: Comparison of ICP source mass-spectrometry with ICP atomic emission spectrometry, ICP atomic fluorescence spectrometry and atomic absorption spectrometry for the analysis of natural waters from a granite region / Sansoni B., Brunner W., Wolff G. et al. // Frezenius Z. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 331. - P. 154 - 169.
22. Eaton A., Oelner G., Leong L. A comparison of AAS and ICP for analysis of natural waters // Atom. Spectrosc. - 1982. - Vol. 3, N 5. - P. 152 - 156.
23. Некоторые составляющие баланса микроэлементов в Южном Байкале / В.А. Ветров, Н.И. Белова, А.Л. Пословин и др. // Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983. - С. 49.
24. Кузнецова А.И., Ветров В.А. Применение эмиссионного спектрального анализа для мониторинга фоновых уровней микроэлементов в Байкале // Новые методы спектрального анализа минерального сырья. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. - С. 56 - 59.
25. Кузнецова А.И., Ветров В.А., Корнакова Э.Ф. Возможности эмиссионного спектрального анализа при изучении накопления тяжелых металлов в пресноводных гидробионтах // Там же. - С. 60 - 63.
26. Резчиков В.И., Ветров В.А. Использование инструментального нейтронно-активационного анализа для контроля микроэлементов в воде оз. Байкал // Тр. НИИ ядерной физики. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - С. 39 - 42.
27. Нейтронно-активационный анализ воды, донных отложений и гидробионтов Байкала для мониторинга геохимических потоков в экосистеме озера / В.А. Бобров, В.А. Ветров, И.В. Козачевский и др. // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. 3 Всесоюз. совещ. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - С. 102 - 118.
28. Элементный состав глубоководных илов Байкала / В.А. Бобров, В.А. Ветров, Г.С. Голдырев и др. // Кружоворот вещества и энергии в водоемах. Метеорология и климат, геолитодинамика, осадкообразование: Материалы докл. 6 Всесоюз. лимнол. совещ. - Иркутск, 1985. - С. 81 - 82.
29. Ветров В.А., Коробейникова Л.Г., Кузнецова А.И. Тяжелые металлы в донных отложениях и гидробионтах оз. Байкал // Загрязнение почвы и сопредельных сред: Тр. Ин-та эксперим. метеорологии. - М.: Гидрометеоиздат. Моск. отд-ние, 1988. - Вып. 16 (133). - С. 79 - 88.
30. Ветров В.А., Кузнецова А.И., Хицкая Е.В. Металлы в водах притоков Байкала // География и природ. ресурсы. - 1986. - N 3. - С. 88 - 94.
31. Ветров В.А., Климашевская З.А. Мониторинг загрязнения поверхности суши и озера Байкал неорганическими компонентами атмосферных выбросов Байкальского ЦБК // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 136 - 158.
32. Ветров В.А., Пословин А.Л. Вклад атмосферных выбросов Байкальского ЦБК в поток пыли и некоторых химических элементов из атмосферы на поверхность Южного Байкала // Кружоворот веществ и энергии в водоемах: Тез. докл. 5 Всесоюз. лимнол. совещ. - Иркутск, 1981. - Вып. 8. - С. 21 - 23.
33. Ветров В.А., Пословин А.Л. Определение потока микроэлементов из атмосферы на водную поверхность с применением нейтронно-активационного анализа // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. - Л.: Гидрометеоиздат, 1980. - Т. 3. - С. 51 - 57.
34. Нейтронно-активационный анализ снежного покрова в фоновых районах региона озера Байкал / В.А. Ветров, Р.Д. Мельникова, Г.М. Кабирова // Полупроводниковая спектроскопия в геологии и геохимии. - Новосибирск, 1983. - С. 110 - 119.
35. Тяжелые металлы и микроэлементы в воде оз. Байкал / В.А. Ветров,

Н.И. Белова, А.Л. Пословин и др. //Круговорот вещества и энергии в водоемах: Тез. докл. 5 Всесоюз. лимнол. совещ. - Иркутск, 1981. - Вып. 5. - С. 23 - 24.

36. Кузнецова А.И., Пройдакова О.А., Ветров В.А. Элементный состав атмосферных выбросов сульфат-целлюлозного производства // Геохимия техногенеза. - Иркутск, 1985. - С. 96 - 99.

37. Мониторинг уровней тяжелых металлов и микроэлементов в природных средах Байкала: Предварит. результаты и проблемы / В.А. Ветров, Н.И. Белова, А.Л. Пословин и др. // Проблемы регионального мониторинга состояния оз. Байкала. - Л.: Гидрометеоздат, 1983. - С. 66 - 77.

38. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. О критериях гомологичности при методе внутреннего стандарта в эмиссионном спектральном анализе порошковых проб // Журн. прикл. спектроскопии. - 1981. - Т. 34, N 4. - С. 598 - 663.

39. Kuznetsova A.I., Morgulis T.E. Investigation of internal standartization for atomic spectrometric analysis with direct current arc excitation // J. Anal. Atomic Spectrometry. - 1988. - Vol. 3. - P. 973 - 977.

40. Кузнецова А.И. Эмиссионный спектральный анализ при изучении металлов в объектах окружающей среды // Геохимия техногенеза. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. - С. 130 - 142.

41. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, В, Сu, Ga, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl и Zп в геологических материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, вып. 12. - С. 2183 - 2190.

42. Пройдакова О.А., Цыханский В.Д., Пахомова Н.Н. Атомно-абсорбционное определение макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Геохимия техногенеза". - Иркутск, 1985. - Т. 3. - С. 91 - 95.

43. Физико-химические методы при определении макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды / О.А. Пройдакова, В.Д. Цыханский, Л.Н. Матвеева и др. // Геохимия техногенеза. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. - С. 124 - 130.

44. Ветров В.А. Применение нейтронно-активационного анализа для определения содержания микроэлементов в воде оз. Байкал // Гидрохимические материалы. - 1977. - Т. 6. - С. 74 - 82.

45. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977. - 252 с.

46. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. - 227 с.

47. Ветров В.А., Бобров В.А., Резчиков В.И. Изучение микроэлементного состава воды и донных отложений Байкала с применением ИННИ // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. - Томск, 1985. - С. 25 - 27.

48. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции при анализе природных и сточных вод. - М.: Химия, 1987. - 304 с.

49. Шварцев С.А. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - М.: Недра, 1973. - С. 286.

50. Salby В.А., Steimnes E. Multielemental neutron activation analysis of fresh water using G(Li) gamma spectrometry // Anal. Chem. - 1975. - Vol. 47. - P. 1011.

51. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Базовые уровни содержания металлов в различных частях водной массы оз. Байкал // География и природ. ресурсы. - 1983. - N 3. - С. 121 - 129.

52. Douglas D.J., Hook R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // Progr. Anal. Atom. Spectrosc. - 1985. - Vol. 8. - P. 1 - 18.

53. Применение комплекса аналитических методов для геохимического мониторинга техногенных объектов / А.И. Кузнецова, В.А. Ветров, В.И. Резчиков и др. // Геохимия техногенных процессов. - М.: Наука, 1990. - С. 123 - 137.

54. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л., Одареева Л.Н. Условия и контроль правильности атомно-эмиссионного анализа допных грунтов // Тез. докл. 3 Регион. конф. "Аналитика Сибири-90", - Иркутск, 1990. - Ч. 2. - С. 474 - 475.
55. Ellis A.J. The LAGG interlaboratory water analysis comparison program // *Geochem. et Cosmochim. Acta.* - 1976. - Vol. 40. - P. 1359 - 1374.
56. Roelandts I. Biological reference materials // *Spectrochim. Acta.* - 1989. - Vol. 44B, N 3. - P. 281 - 290.
57. Содержание металлов в рыбах Байкала / В.А. Ветров, Э.Ф. Корнакова, А.И. Кузнецова и др. // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. - Л.: Гидрометеоиздат, 1989. - Т. 12. - С. 88 - 100.
58. Микроэлементы в атмосфере фоновых районов суши и океана / А.Х. Острогомилский, Ю.А. Анохин, В.А. Ветров и др. // Гидрометеорология. Контроль загрязнения природной среды. - Обнинск, 1981. - С. 1 - 40.
59. Ломоносов И.С. Основные процессы техногенного рассеяния и концентрирования элементов и принципы их оценки // Геохимия техногенных процессов. - М.: Наука, 1990. - С. 26 - 59.
60. Нейтронно-активационный анализ снежных осадков для мониторинга потоков микроэлементов из атмосферы в оз. Байкал / В.А. Ветров, А.Л. Пословин, В.А. Бобров и др. // Ядерно-физические методы анализа контроля окружающей среды. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 211 - 218.
61. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саг, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. - М.: Недра, 1990. - 334 с.
62. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. Спектральное определение металлов в сточных водах // Завод. лаб. - 1977. - Т. 43, N 4. - С. 429 - 432.
63. Оценка влияния промышленных стоков Байкальского целлюлозно-бумажного комбината на микроэлементный состав вод Южного Байкала / В.А. Ветров, А.М. Бейм, Н.М. Белова и др. // Влияние фенольных соединений на гидробионтов. - Иркутск, 1981. - С. 97 - 103.
64. Lvov B.V. Graphite furnace AAS on the way to absolute analysis // *Anal. Proc.* - 1988. - Vol. 25. - P. 222 - 224.
65. Langmyhr F.J., Wibetor Y. Direct analysis of solids by atomic absorption spectrophotometry // *Progr. Anal. Atom. Spectrosc.* - 1985. - Vol. 8. - P. 193 - 256.
66. Tsalev D.L., Slaveykova V.J., Mandjukov P.B. Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Rev.* - 1990. - Vol. 13, N 3. - P. 225 - 274.
67. Кацков Д.А., Орлов Н.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов // Электротермическая атомизация. - Апатиты, 1990. - С. 105.
68. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Аткашев В.Б. Оценка аналитических возможностей вольфрамового спирального атомизатора // Журн. аналит. химии. - 1986. - Т. 41. - С. 1974 - 1983.
69. Атнашев Ю.Б. Металлические электротермические атомизаторы // Завод. лаб. - 1989. - Т. 53, N 9. - С. 37 - 43.
70. Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Андрулайтис Л.Д. Ртуть в галените: анализ форм нахождения // Геохимия. - 1989. - N 7. - С. 936 - 949.
71. Меньшиков В.И., Таусон В.Л., Цыханский В.Д. Термическая атомно-абсорбционная спектрометрия в определении форм нахождения ртути в минералах // Тез. докл. 3 Регион. конф. "Аналитика Сибири-90". - Иркутск, 1990. - Ч. 2. - С. 529.
72. O'Connor V.H., Kerrigan G.C., Hinchliffe P. The loss of Br from thinfilm samples during X-ray fluorescence analysis // *X-Ray Spectrom.* - 1977. - Vol. 6, N 2. - P. 83-85.
73. Nielson K.K. Matrix corrections for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent / incoherent scattered X-rays // *Anal. Chem.* - 1977. - Vol. 49, N 4. - P. 641 - 648.

74. Ahlberg M.S., Adams F.C. Experimental comparison of photon- and particle-induced X-ray emission analysis of air particulate matter // X-Ray Spectrom. - 1978. - Vol. 7, N 2. - P. 73 - 80.
75. Markowicz A., Van Dyck P., Van Grieken R. Radiometric diameter concept and exact intensities for spherical particles in X-ray fluorescence analysis // X-Ray Spectrom. - 1980. - Vol. 9, N 2. - P. 52 - 56.
76. Billiet J., Dams R., Hoste J. Multielement thin film standards for XRF analysis // X-Ray Spectrom. - 1980. - Vol. 9, N 4. - P. 206 - 211.
77. Camp D.C., Cooper J.A., Rhodes J.R. X-ray fluorescence analysis - results of a first round intercomparison study // X-Ray Spectrom. - 1974. - Vol. 3, N 1. - P. 47 - 50.
78. Intercomparison of trace element determinations in simulated and real air particulate samples / D.C. Camp, A.L. Van Lehn, J.R. Rhodes et al. // X-Ray Spectrom. - 1975. - Vol. 4, N 3. - P. 121 - 130.
79. Holynska B., Markowicz A. Experimental Evaluation of the Rhodes-Hunter Model for the Particle Size Effect in X-Ray Fluorescence Analysis of "Thin" Samples // X-Ray Spectrom. - 1981. - Vol. 10, N 2. - P. 61 - 63.
80. Holynska B., Markowicz A. Correction method for the particle-size effect in the X-ray fluorescence analysis of "thin" and monolayer samples // X-Ray Spectrom. - 1982. - Vol. 11, N 3. - P. 117 - 120.
81. Volkow V.F., Krasnopolskaya N.N. Proton and photon-induced X-ray fluorescence intensity from a monolayer sample of complex chemical and granular composition // X-Ray Spectrom. - 1984. - Vol. 13, N 1. - P. 38 - 43.
82. Van Dyck P., Markowicz A., Van Grieken R. Influence of sample thickness, excitation energy and geometry on particle size effects in XRF // X-Ray Spectrom. - 1985. - Vol. 14, N 4. - P. 183 - 187.
83. Krasnopolskaya N.N., Volkow V.F. Particle size effects in the X-ray fluorescence analysis of monolayer samples // X-Ray Spectrom. - 1986. - Vol. 15, N 1. - P. 3 - 6.
84. Precipitation technique to prepare thin-film standards of lead and zinc for X-ray fluorescence spectrometry // T.W.S. Pang, A.M. D'onofrio, F.B. Lo et al. // X-Ray Spectrom. - 1987. - Vol. 16, N 1. - P. 45 - 49.
85. Repeated intensity measurements for X-ray fluorescence analysis of thin samples and evaluation of a Scattered Line as an Internal Standard / M. Iwatsuki, M. Ito, H. Shimizu et al. // X-Ray Spectrom. - 1989. - Vol. 18, N 1. - P. 35 - 38.
86. Рентгенофлуоресцентный анализ в экологии / А.Н. Смагунова, С.В. Тарасенко, Е.Н. Базыкина, О.М. Карпукова // Журн. аналит. химии. - 1979. - Т. 34, вып. 2. - С. 388 - 397.
87. Телдеші Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. - М.: Химия, 1991. - 187 с.
88. Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers / R.D. Giaque, F.S. Goulding, J.M. Jaklevic et al. // Anal. Chem. - 1973. - Vol. 45. - P. 671.
89. Dittrich T.R., Cothorn C.R. Analysis of trace metal particulates in atmospheric samples using X-ray fluorescence // J. Air Pollut. Contr. Assoc. - 1971. - Vol. 21, N 11. - P. 716 - 719.
90. Dzubay T.G., Stevens R.K. Ambient air analysis with dichotomous and X-ray fluorescence spectrometer // Environ. Sci. and Technol. - 1975. - N 9. - P. 663 - 668.
91. Giaque R.D., Goda L.Y., Garrett R.B. Characterization of aerosols in California by X-ray-induced X-ray fluorescence analysis // Ibid. - 1974. - Vol. 8, N 5. - P. 436 - 441.
92. Hammerle R.H., Pierson W.R. Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, California by energy-dispersive X-ray fluorescence // Ibid. - 1975. - Vol. 9, N 12. - P. 1058 - 1068.

93. Doi T., Shibata K., Mizoguchi T. X-ray fluorescence analysis of environmental samples // *Bunseki Kagaku*. - 1987. - N 36. - P. 129 - 134.
94. Trace analysis of environmental samples by X-ray emission spectroscopy / S. Tanaka, S. Sato, Y. Nogami, et al. // *Taiki Osen Gakkaiishi*. - 1987. - Vol. 22. - P. 301 - 309.
95. Seto Y., Kubo M. X-ray spectrometric analysis of air pollution dust // *Kagawa-ken Kogai Kenkyu Senta Shoho*. - 1985. - N (10). - P. 55 - 64.
96. Losno R., Bergametti G., Mouvier G. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of air particulates in Texas // *Environ. Technol. Lett.* - 1987. - N 8. - P. 77-86.
97. Maenhaut W., Cafmeyer J. Particle induced X-ray emission analysis and multivariate techniques: an application to the study of the sources of respirable atmospheric particles in Gent, Belgium // *J. Trace and Microprobe Techn.* - 1987. - Vol.5, N (2 - 3). - P. 135 - 158.
98. X-ray fluorescence study of atmospheric particulates in Pittsburgh / G.H. Wedberg, Kwok-Chi Chan, B.L. Cohen et al. // *Environ. Sci. and Technol.* - 1974. - N 8. - P. 1090 - 1092.
99. Sadasivan S., Varma R.K., Mishra U.C. Tube excited energy dispersive X-ray fluorescence system for environmental trace element studies // *Proc. of the National Symp. - Appl. Nucl. and Allied Techn. in Publ. Health and Pollut. Control.* - Bombay, 1981. - P. 257 - 263.
100. Maenhaut W., Raemdonck H., Andrae M.O. PIXE analysis of marine aerosol samples: Accuracy and artifacts // *Nucl. Instrum. Methods.* - 1987. - N 22. - P. 248 - 253.
101. Aerosol sampling and samplers matched to PIXE analysis / S.M. Tang, R.A. Eldred, P.J. Feeney et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* - 1987. - Vol. 22. - P. 372 - 375.
102. Wankowa J., Zatloukal J. Determination of biological elements (K, Ca, S and P) in plant materials by X-ray spectroscopy method // *Coll. Czech. Chem. Commun.* - 1972. - Vol. 35, N 5. - P. 1662 - 1665.
103. Evans C.C. Particle-induced X-ray emission spectrometry: an accurate technique in the analysis of biological, environmental and geological samples // *Analyst.* - 1970. - Vol. 95, N 1136. - P. 919 - 929.
104. Cowgill U.M. The determination of all detectable elements in the aquatic plants of Linsley Pond and Cedar Lake (North Branford, Connecticut) by X-ray emission and optical emission spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* - 1973. - Vol. 27, N 1. - P. 5 - 9.
105. Champion K.P., Whittam R.N. Rapid X-ray fluorescence analysis of a standard plant materials // *Analyst.* - 1968. - Vol. 93, N 1109. - P. 550.
106. Champion K.P., Whittam R.N. The determination of Calcium in biological samples by X-ray fluorescence // *Ibid.* - 1967. - Vol. 92, N 1091. - P.112 - 114.
107. Jenkins R., Hurley P.W. Plant material analysis by X-ray fluorescence spectrometry // *Ibid.* - 1966. - Vol. 91, N 1083. - P. 395 - 397.
108. Bonner N.A., Bazan F., Camp D.C. Trace element analysis using X-ray fluorescence // *Chem. Instrum.* - 1975. - Vol. 6, N 1. - P. 1 - 36.
109. X-ray fluorescence determination of Pb in table-service with using of ion exchange filters / S.L. Tackedd, G.H. Bender, T.R. Brunner et al. // *Anal. Lett.* - 1973. - Vol. 6, N 4. - P. 355 - 362.
110. Alexander S.V. Determination of Zinc, Copper and Iron in Biological Tissues-An X-ray Fluorescence Method // *Anal. Chem.* - 1961. - Vol. 34. - P. 951.
111. Glauque R.D. Application of X-ray-induced X-ray fluorescence analysis to environmental chemistry problems // *Trans. Amer. Nucl. Soc.* - 1975. - Vol. 21, Suppl. N 3. - P. 31 - 33.
112. Lovering T.G. Lead in the environment // *Summary, US geological Survey professional paper.* - 1976. - N 957. - P. 1 - 4.

113. X-ray spectral determination of 125 I and 129 I with using of Ge detector / J.C. Daly, C.J. Paperiello, S. Goodycar et al. // *Health. Phys.* - 1975. - Vol. 29, N 5. - P. 753 - 760.
114. Meier H., Unger E. On the application of radioisotope X-ray fluorescence analysis for the solution of environmental and industrial problems // *J. Radioanal. Chem.* - 1976. - Vol. 32. - P. 413 - 445.
115. Wogman N.A., Nielson K.K. Development and application of an "in situ" X-ray fluorescence spectrometer for underwater sediment analysis // *Environ. Intern.* - 1980. - Vol. 4. - P. 313 - 324.
116. Koch O.G., La Fleur P.D., Morrison G.H. Comparison of abilities of trace analytical methods to determine small amounts of concentrations of elements // *Pure and Appl. Chem.* - 1982. - Vol. 54. - P. 1565 - 1577.
117. Tanaka Hideki, Hashizume Genro. Исследования по рентгенофлуоресцентному определению микрограммовых количеств металлов. Ч.3. Быстрое определение тяжелых металлов в осадке рентгенофлуоресцентным методом. Контроль за изменением интенсивности рентгеновского излучения по рассеянному излучению // *Bull. Chem. Soc. Jap.* - 1975. - Vol. 48, N 6. - P. 1790 - 1794.
118. Parekh P.P. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of organic rich soils and sediments // *Radiochem. and Radioanal. Lett.* - 1981. - Vol. 50, N 1. - P. 1 - 13.
119. Непрерывное определение содержания металлов в (морских, донных) отложениях с помощью рентгеновской флуоресценции / J. Noth, K. Marten, H. Schneider, et al. // *Ges. Kernenergieverwert. Schiffbau und Schifffahrt.* - 1976. - E28.
120. Florkonski T., Holynska B., Piorek S. X-ray fluorescence techniques in analysis of environmental pollutants // *Measurement detection and control of environmental pollutants. Proceedings of a symposium Vienna, 15 - 19 March, 1976.* - Vienna, 1976. - P. 213 - 231.
121. Вандер И.З. Методика рентген-радиометрического определения Fe, Ca, K в почвах, горных породах и грунтах // *Бюл. науч.-техн. информ. по агрофизике.* - 1970. - N 14. - С. 30 - 33.
122. Williams C. The rapid determination of trace elements in soils and plants by X-ray fluorescence analysis // *J. Sci. Food and Agr.* - 1976. - Vol. 27, N 6. - P. 561 - 570.
123. Birks L.S., Gilfrich J.V. X-Ray spectrometry // *Anal. Chem.* - 1976. - Vol. 48, N 5. - P. 273R - 281R.
124. Macdonald G.L. X-Ray spectrometry // *Anal. Chem.* - 1978. - Vol. 50, N 5. - P. 135R - 142R; 1980. - Vol. 52, N 5. - P. 100R - 106R; 1982. - Vol. 54, N 4. - P. 150R - 156R.
125. Markowics A.A., Van Grieken R.E. X-Ray spectrometry // *Anal. Chem.* - 1984. - Vol. 56. - P. 241R - 250R; 1986. - Vol. 58, N 5. - P. 279R - 293R.; 1988. - Vol. 60, N 12. - P. 28R - 42R; 1990. - Vol. 62, N 12. - P. 101R - 113R.
126. Chung F.H., Lentz A.J., Scott R.W. A versatile thin film method for quantitative X-ray emission analysis // *X-Ray Spectrom.* - 1974. - Vol. 3, N 4. - P. 172 - 175.
127. Analysis of the heavy element content of atmospheric particulate fractions using X-Ray fluorescence spectrometry / B.H. Connor, G.C. Kerrigan, W.W. Thomas et al. // *X-Ray Spectrom.* - 1975. - Vol. 4, N 4. - P. 190 - 195.
128. Hawthorne A.A., Gardner R.P., Dzubay T.G. Monte Carlo simulation of self-absorption effects in elemental XRF analysis of atmospheric particulates collected on filters // *Adv. X-Ray Anal.* - 1976. - Vol. 19. - P. 323 - 337.
129. Van Grieken R.E., Adams F.C. Folding of aerosol loaded filters during X-ray fluorescence analysis // *X-Ray Spectrom.* - 1976. - Vol. 5, N 2. - P. 61 - 67.
130. Adams F.C., Billiet J. Experimental verification of the X-ray absorption correction in aerosol loaded filters // *X-Ray Spectrom.* - 1976. - Vol. 5, N 4. - P. 188 - 193.

131. Birks L.S. Predicting absolute sensitivity and limit of detection for X-ray analysis of pollution samples // *Anal. Chem.* - 1977. - Vol. 49, N 11. - P. 1505 - 1507.
132. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. - 277 с.
133. Шпаевич А.Б. Стандартные образцы для аналитических целей. - М.: Химия, 1987. - 184 с.
134. Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 288 с.
135. Rankama K., Sahama Th.G. *Geochemistry.* - Chicago: Chicago University of Chicago Press, 1950. - P.912.
136. Краткий справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошников, А.С. Поваренных и др. - М.: Недра, 1977. - 185 с.
137. Юдович Я.Э. Грамм дороже тонны. Редкие элементы в углях. - М.: Наука, 1989. - 160 с.
138. Abbey S. Studies in standard samples of silicate rocks and minerals, 1969 - 1982 // *Geol. Surv. Canad. Pap.* 83 - 15. - 1983. - P. 1 - 114.
139. Govindaraju K. Compilation of Working values and sample description for 272 Geostandards // *Geostand. Newslett.* - 1989. - Vol. VIII: Special Issue, July. - 114 p.
140. Roulandts I. Geological reference materials // *Spectrochim. Acta.* - 1989. - Vol. 44B, N 1. - P. 5 - 29.
141. Roulandts I. Environmental reference materials // *Ibid.* - 1989. - Vol. 44B, N 9. - P. 925 - 934.
142. Information Booklet the Analytical Quality Control Services for 1990 / International Atomic Energy Agency. - Austria, Vienna, 1990. - 60 p.
143. Каталог стандартных образцов минерального сырья. - М.: ВЦМС, 1988. - 116 с.
144. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: (Метод. рекомендации) / Сост. Арнаутов Н.В. - Новосибирск, 1990. - 220 с.
145. Геохимия техногенеза: Тез. докл. I Всесоюз. совещ. В 3 т. - Иркутск, 1985; Т. I. - 243 с.; Т. II. - 230 с.; Т. III. - 208 с.
146. Геохимия техногенных процессов. - М.: Наука, 1990. - 176 с.
147. Геохимия техногенеза: Тез. докл. II Всесоюз. совещ. - Минск, 1991. - 361 с.
148. Нежиховский Г.Р., Малыгин А.В. Стандартные образцы состава смесей // Стандартные образцы в метрологическом обеспечении народного хозяйства: Тез. конф. ВНИИМСО. - Свердловск, 1990. - 272 с.
149. Методические аспекты применения стандартных образцов состава растворов ионов металлов и неметаллов в анализе различных объектов / Л.И. Ковальчук, А.П. Рубель, Т.Н. Магунова и др. // Тез. докл. Регион. конф. "Аналитика Сибири-90". - Иркутск, 1990. - Т.1. - С. 259 - 260.
150. Berman S.S. Marine Analytical Chemistry Standards Program. National Research Council of Canada. - Ottawa, 1987.
151. Эл-Векил С.К., Ратли Дж.П. Химические и минералогические исследования глубоководных осадков // Вопросы геохимии и геохронологии океана : Пер. с англ. - М.: Мир, 1965. - 458 с.
152. Виноградов А.П. Геохимия океана: Избр. тр. - М.: Наука, 1989. - 219 с.
153. Голдырев Г.С. Осадкообразование в четвертичной истории котловины Байкала. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. - 182 с.
154. Поликарпочкин В.В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976. - 407 с.
155. Состав и свойства золы и шлака ТЭЦ: Справ. пособие / Под ред. В.А. Мелентьева. - Л.: Энергоатомиздат, 1985. - 285 с.

156. Савинкина М.А., Логвиненко А.Т. Золы Канско-Ачинских бурых углей. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1979. - 165 с.

157. Золы бурых углей в сельском хозяйстве / Л.В. Таусон, Н.К. Кочнев, А.Н. Сутурин и др. // Геохимия техногенеза. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986 - 144 с.

158. Угли Иркутского бассейна: состав и свойства / В.Н. Крюкова, Т.Н. Комарова, В.Н. Латышев, Н.Н. Попова. - Иркутск, 1988. - 255 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецова Альбина Ивановна - канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, тел.: 8-395-2-46-39-49

Петров Лев Львович - канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, тел. 8-395-2-46-57-20

Ветров Владимир Александрович - канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

Гуничева Татьяна Николаевна - канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

Чумакова Нина Львовна - канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

Цыханский Виктор Дмитриевич - канд. хим. наук, старший научный сотрудник

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ. МЕТАЛЛЫ В ПРОБЛЕМЕ ЗАЩИТЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ	3
2. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ	6
3. ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ПРИ МОНИТОРИНГЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ	9
4. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИБАЙКАЛЬЯ	19
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	30
5.1. Анализ снежных проб	30
5.2. Анализ атмосферных выбросов и сточных вод сульфатно-целлюлозного производства	37
5.3. Возможности атомно-абсорбционной спектрометрии при анализе сточных вод и других отходов промышленных предприятий	42
5.4. Анализ атмосферных аэрозолей и твердых взвесей вод рентгенофлуоресцентным методом	45
6. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ СРЕД	53
6.1. Стандартные образцы состава природных сред	57
6.1.1. Стандартные образцы для анализа атмосферного воздуха, газов и аэрозолей	58
6.1.2. Стандартные образцы для анализа вод	59
6.1.3. Стандартные образцы состава магматических и метаморфических горных пород	59
6.1.4. Стандартные образцы состава осадочных пород	64
6.1.5. Стандартные образцы состава почв	67
6.1.6. Многоэлементные стандартные образцы растений	69
6.1.7. Стандартные образцы животных тканей и продуктов животного происхождения	69
6.2. Стандартные образцы состава загрязнителей	70
6.3. Некоторые итоги и планы исследований по проблеме стандартных образцов	72

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
ЛИТЕРАТУРА	74
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	82

Кузнецова Альбина Ивановна
Петров Лев Львович
Ветров Владимир Александрович
Гуничева Татьяна Николаевна
Чумакова Нина Львовна
Цыханский Виктор Дмитриевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ**
Аналитические исследования и проблемы
(на примере Байкальского региона)

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы **Хероx Ventura**
Publisher

Верстка выполнена Н.П. Куколевой

Подписано к печати 08.12.93.. Формат 60x84/16

Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 5,1.

Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 400 экз. Заказ N 761.

Цена договорная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15.

Типография ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.