

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Институт неорганической химии

Серия "Экология"
Издается с 1989 г.
Выпуск 41

О.В. Шуваева

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ
И ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА
ВОД РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1996

ББК Д220.8

Шуваева О.В. Современное состояние и проблемы элементного анализа вод различной природы = Modern State and Problems of Natural Waters Elemental Analysis: Аналит. обзор / СО РАН, ГПНТБ, ИНХ. - Новосибирск, 1996. - 48 с. - (Сер. Экология. Вып. 41)

Обзор посвящен проблемам определения микроэлементов в пресных (речных, озерных) водах. На основании литературных данных периода 1985 - 1995 гг. рассмотрены современные методы анализа, применяемые в отечественной и зарубежной практике. Обсуждаются проблемы достоверности аналитической информации и результаты межлабораторных экспериментов.

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

The present review is devoted to the problem of microelements determination in natural waters. On the base of world-wide literature the modern analytical methods are considered. The problems of accuracy of analytical results and interlaboratory comparison are discussed.

Научный редактор д-р хим. наук И.Р. Шелпакова

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

Н.И. Коноваловой

ISBN 5-7623-1081-7

© Государственная публичная
научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской Академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 1996

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 70-х гг. аналитическая химия объектов окружающей среды переживает период бурного развития, что отражается в постоянно растущем количестве научных публикаций, посвященных вопросам пробоотбора, пробоподготовки и концентрирования, а также инструментальному анализу природных и сточных вод, воздуха и атмосферных аэрозолей, почв и растений. Каждый из объектов окружающей среды имеет свои особенности и представляет самостоятельный интерес для химика-аналитика. Круг определяемых компонентов насчитывает до тысячи и более показателей, включающих органические соединения, неорганические вещества, элементы, их ионные и молекулярные формы [1]. Особая роль в изучении процессов, связанных с загрязнением окружающей среды, принадлежит микроэлементам, главным образом металлам, которые являются одновременно и компонентами жизненно важных биологических систем (ферментов, гормонов и т.п.), и продуктами техногенного происхождения, попадающими в окружающую среду в результате индустриальной и сельскохозяйственной деятельности. Перечень приоритетных загрязнителей при изучении мониторинга природных сред включает постоянно расширяющийся список элементов, среди которых наиболее важными считаются As, Hg, Cd, Pb, Cu, Sn, Mo, Mn, Co, Ni, Cr, Zn, Se, Be, B, V [2].

Цель настоящего обзора - обобщение результатов исследований в области элементного анализа вод различного состава. Предлагаемый обзор включает данные зарубежной и отечественной литературы, а также результаты исследований Института неорганической химии СО РАН в области современных методов инструментального определения следов элементов в природных, питьевых и сточных водах.

В обзоре использованы следующие сокращения:

АФС - атомно-флуоресцентная спектроскопия

АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия

ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография

ГГ - генерация гидридов

ГСО - государственные стандартные образцы

ГСОРМ - государственные стандартные образцы растворов металлов

ГСОРН - государственные стандартные образцы растворов неметаллов

ГХ - газовая хроматография

ИВА - инверсионная вольтамперометрия

ИСП-АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ИСП-МС - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ИХ - ионная хроматография

МП - микроволновая плазма

МП-АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой

ПААС - пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия

РЗЭ - редкоземельные элементы

РФА - рентгенофлуоресцентный анализ

СО - стандартные образцы

ЭТА ААС - атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией

PFA - политетрафтор-алкокси-этилен

UV – ультрафиолет

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Природные воды включают в себя воды пресные (поверхностные, подземные, грунтовые и пр.) и морские. Питьевые воды являются производными от природных (речных или подземных) как результат предварительной очистки и обеззараживания. Сточные воды в свою очередь представляют собой загрязненные в результате хозяйственной деятельности человека природные воды. Таким образом, вопросы анализа вод различного состава в той или иной степени связаны с проблемами анализа природных вод.

Аналитическая процедура определения содержаний элементов в водах различного состава включает несколько стадий:

- пробоотбор;
- пробоподготовку;
- собственно инструментальный анализ.

В зависимости от концентраций определяемых элементов и возможностей инструментальной техники вышеперечисленные стадии могут быть усложнены введением дополнительных этапов, связанных с консервацией анализируемых образцов, предварительным концентрированием элементов и модернизацией оборудования (например, введением дополнительных приспособлений для ввода пробы, перевода из одного агрегатного состояния в другое и т.д.).

1.1. Вода как объект анализа, особенности и проблемы

На первый взгляд вода представляется достаточно простым объектом анализа благодаря возможности простого удаления основного компонента (H_2O) путем вакуумной отгонки, упаривания при пониженном и атмосферном давлении, вымораживания. Однако с позиции элементного состава вода - очень сложная система, включающая различные элементы в концентрациях, отличающихся друг от друга в десятки тысяч раз, что создает проблемы, связанные с межэлементными влияниями. Как видно из диаграммы (**рис. 1.1**), характеризующей усредненный элементный состав речных вод [3], концентрации макрокомпонентов Ca, Mg, Na и K (0,001 - 0,01%) превышают концентрации микроэлементов Ba, Zn и B в 100 раз; As, Cr, Pb, Cu, Mn - в 1000; V, Ni, Se, Hg и других в 10000 - 100000 раз, причем соотношения элементов для вод различной природы могут существенно различаться. Для морских вод содержание Cu, Mn, As, Ag, Co, Zn, Hg сравнимо с пресными, содержание Sb, Cr, Pb, Cd, РЗЭ в 100 - 10 раз ниже, в то время как концентрации Ca, Mg, Na, K, Cl и Br превышают таковые в пресных природных водах в десятки тысяч раз, причем концентрация микроэлементов в прибрежных водах, как правило, выше, чем в открытом море [4].

Источником для получения питьевых, а затем и сточных вод являются пресные (подземные и поверхностные) природные воды. В процессе предварительной очистки питьевые воды могут обогащаться продуктами окисления элементарным хлором, озоном или фторирующими агентами, элементный состав при этом практически не изменяется.

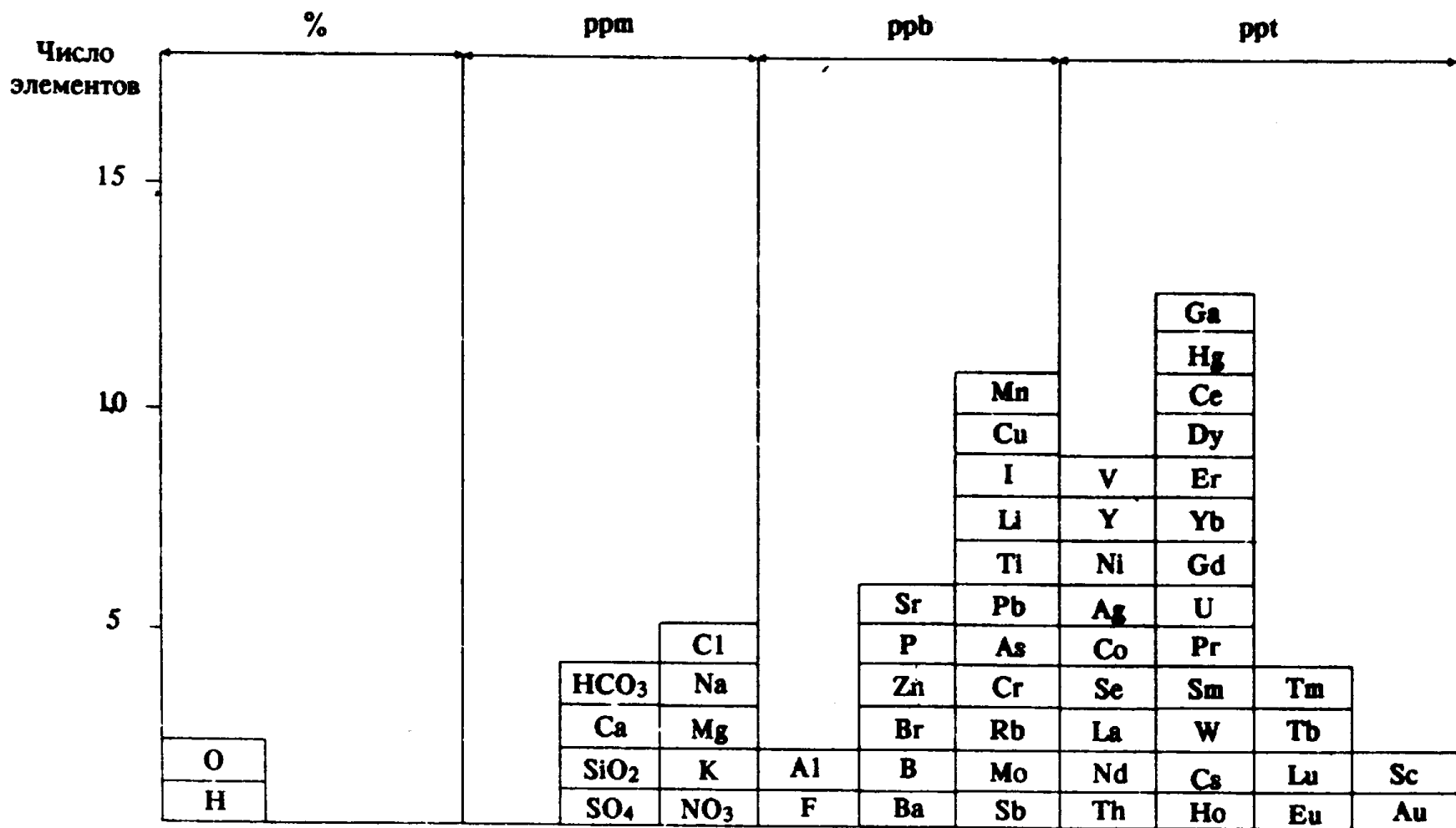


Рис. 1.1 Состав речных вод

Сточные воды представляют собой очень сложную в отношении элементного и вещественного состава систему, состав которой трудно предвидеть даже на качественном уровне. Они загрязняются компонентами органической и неорганической природы и приобретают специфические особенности, зависящие от характера хозяйственной деятельности, предшествующей их возникновению.

Одной из наиболее важных особенностей природных вод является многообразие форм нахождения элементов. Состояние элементов в природных водах - результат сложных взаимодействий органических и неорганических веществ. Металлы в природных водах могут находиться в виде растворенных ионов, взвешенных частиц, лабильных и стабильных комплексов, как показано на **рис. 1.2** [5]. Кроме того встречаются также соединения с различными типами химической связи (ионные и ковалентные). Безусловно, при определении содержания элементов в природных водах необходимо учитывать все возможные формы элемента, в противном случае результат анализа может оказаться ошибочным. В современной литературе широко представлены схемы идентификации и определения металлов с учетом форм нахождения электрохимическими методами и методами колоночной хроматографии. Для разрушения органических соединений, а также стабильных комплексов определяемых элементов с органическими лигандами широко применяют электрохимическую обработку и UV-излучение [6 - 8].

Не менее сложной проблемой анализа природных, питьевых и сточных вод является динамичный характер состава, предъявляющий особые требования к технике отбора, консервации, хранению и транспортировке проб.

1.2. Пробоотбор и пробоподготовка как важнейший этап анализа

Отбор пробы воды следует рассматривать как стадию, в значительной степени определяющую правильность последующего анализа, причем ошибки, допущенные в процессе пробоотбора, в дальнейшем не могут быть исправлены даже самым квалифицированным аналитиком. Место и условия отбора пробы воды в каждом случае определяют конкретными задачами исследований, однако основные правила отбора проб носят общий характер [9]:

- проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место отбора;
- отбор пробы, ее хранение и транспортировка должны исключать возможность изменения ее первоначального состава (содержаний определяемых компонентов или свойств воды);
- объем пробы должен быть достаточным для проведения аналитической процедуры в соответствии с методикой.

1.2.1. Отбор проб воды

Отбор проб воды может быть разовым и серийным. Разовый отбор обычно применяют для получения первоначальной информации о качестве анализируемой воды. Принимая во внимание изменяющийся во времени и пространстве состав анализируемых вод, более оправдан серийный отбор, который проводят либо с разных глубин источника, либо в различные моменты времени. При таком отборе можно судить об изменении качества воды во времени или в зависимости от ее расхода.

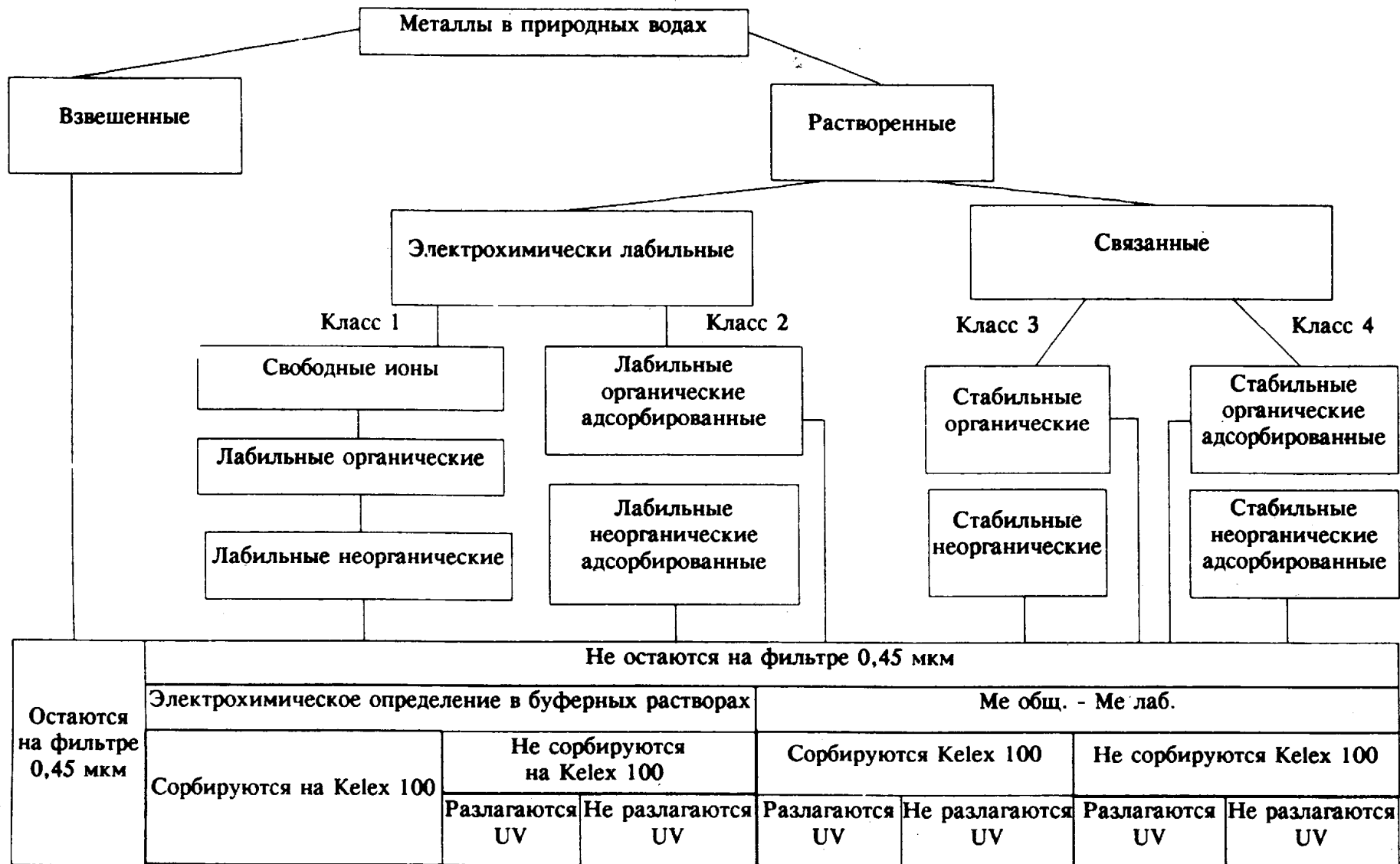


Рис. 1.2. Физико-химические формы металлов в природных водах

По своему виду пробы бывают простыми и смешанными. Простая проба обеспечивается путем однократного отбора всего требуемого для анализа количества воды, при этом полученная информация отвечает составу в данной точке в данный момент времени. Смешанную пробу получают путем сливания простых проб, отобранных в разные промежутки времени или в различных точках, характеризуя таким образом усредненный состав воды. Если пробу отбирают из открытого водотока, необходимо соблюдать условия, при которых она будет типичной: лучшие места для пробоотбора - бурные участки, где происходит более полное смешение. При отборе пробы сточной воды нужно соблюдать следующие условия [10]:

- скорость отбора не менее 0,5 м/с;
- диаметр отверстия пробоотборника не менее 9 - 12 мм;
- высокая турбулентность (в случае отсутствия создают искусственно).

При отборе пробы питьевой воды необходимо предварительно спустить воду в течение 15 мин при полностью открытом кране. Перед закрытием сосуда пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой оставался слой воздуха объемом 5 - 10 см³ [10].

Для отбора и хранения проб используют бутылки различного типа. При выборе материала сосуда для отбора и хранения проб воды следует учитывать особенности определяемых компонентов. Нередко для отбора проб применяют специальные устройства, приспособления и насадки [11], важно исключить возможность изменения состава пробы в процессе отбора и хранения за счет сорбции на стенках, контакта с воздухом, загрязнения веществами из материала сосуда. Для указанных целей широко применяют посуду из стекла, полиэтилена, тефлона [12]. Для определения ультрамикрoконцентраций элементов идеальным материалом для отбора и особенно для хранения проб является новый полимер политетра-фторалкоксипропилен (PFA). Его главные преимущества по сравнению с тефлоном, применяющимся в аналитической химии микроэлементов, - высокая гидрофобность и практически полное отсутствие внутренних пор, а значит и отсутствие эффекта "памяти". Посуду из PFA производит фирма "VIT-LAB GmbH" (Германия).

Перед отбором пробы предварительно вымытую посуду несколько раз ополаскивают отбираемой водой. Если проба предназначена для определения микроэлементов на уровне 1 мг/л и ниже, то применяют посуду из полиэтилена высокого давления, которую очищают более тщательно, обрабатывая теплой смесью азотной и соляной кислот (1 : 3), а затем ополаскивают деионизованной водой [9]. Рекомендации по отбору проб природной, питьевой и сточной вод обобщены в документах, разработанных Международным техническим комитетом ИСО/ТК 147 "Качество воды" [13 - 15].

1.2.2. Консервация и хранение

Отобранная проба природной воды представляет собой двухфазную систему, состоящую из раствора и взвешенного вещества. Анализ каждой из фаз рекомендуют проводить отдельно, поэтому пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм на приборе Куприна сразу же после отбора, чтобы предотвратить перераспределение элементов между двумя фазами и снизить бактериальную активность образца в процессе его хранения [16]. Чтобы избежать потерь микроэлементов за счет биохимических процессов и сорбции на стенках сосуда пробу после фильтрования консервируют, в отдельных случаях даже нефилтрованные образцы, если это согласуется с задачей исследования.

Для консервирования металлов, как правило, применяют подкисление образца азотной кислотой до рН < 2 [10], причем во избежание загрязнения пробы микроэлементами во время

консервации кислоту предварительно очищают суббойлерной перегонкой. Для консервирования микроколичеств ртути рекомендуется введение 5% об. HNO_3 и 10,05% об. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [10].

Пробы питьевой воды консервируют лишь в том случае, если невозможно провести анализ в день отбора [17].

Сложно консервировать сточные воды, так как введение консерванта может привести к побочным процессам, осложняющим анализ. В ряде случаев биохимические процессы в пробах сточных вод могут быть замедлены охлаждением и хранением при 3 - 4°C. Последнее эффективно и для проб природных вод.

Следует отметить, однако, что несмотря на приведенные рекомендации по отбору проб воды, доля погрешности пробоотбора в общей погрешности анализа может достигать 80% и более [18]. Повышение точности анализа может быть достигнуто средствами мобильного анализа. Основной девиз создателей аппаратуры для анализа в полевых условиях: "не проба должна идти к аналитику, а аналитик к пробе". Разработаны различные средства мобильного анализа, среди которых фотоколориметр-спектрофотометр SQ-118 фирмы "Мерк" (Германия), переносной многоканальный иономер-солемер (ТОО "Инфраспак-Аналит", Новосибирск), бесконтактный ртутный анализатор "РГА-11"(КТИ "Оптика" СО РАН, Томск), оптический сенсорный анализатор ОСА-ТМ (ГЕОХИ РАН, Москва) и даже комплексные передвижные лаборатории крупнейших западных фирм. Устранение стадии транспортировки и консервации пробы позволяет значительно уменьшить погрешность пробоподготовки в анализе вод.

Важное место в процедуре пробоподготовки для определения общего содержания элемента в водах занимает предварительное разложение соединений, в которых определяемый элемент связан в прочный комплекс, что служит препятствием для атомизации, возбуждения и образования ионов, т.е. появления аналитического сигнала. Для природных вод такими соединениями являются прочные комплексы с гуминовыми и фульво-кислотами. В сточных водах могут образовываться самые непредсказуемые продукты взаимодействия определяемых элементов с различными органическими и неорганическими веществами. Для разложения подобных соединений с успехом применяют методы "мокрой химии" [12], микроволновую плазму [19], ультрафиолетовое облучение [20], конвекционный нагрев [21].

1.2.3. Концентрирование микроэлементов

При выборе методов анализа вод различного состава необходимо принимать во внимание приведенные выше данные об элементном составе природных, питьевых и сточных вод, а также возможности инструментальных аналитических методов (способ введения пробы, пределы обнаружения, погрешность определения). Сравнительная характеристика наиболее часто применяемых современных методов определения элементного состава по их пределам обнаружения представлена на **рис. 1.3**. Видно, что для определения макроэлементов (Ca, Mg, K, Na, Cl, Fe) с успехом могут быть применены прямая атомно-абсорбционная спектрометрия в пламенном варианте (ПААС), атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с различными источниками возбуждения спектров, электрохимический метод (ионо-селективные электроды, кондуктометрия). При определении микроэлементов для большинства методов возможности прямого инструментального анализа на уровне 1 мкг/л ограничены недостаточной чувствительностью. Прямое определение микроэлементов в природных водах возможно при использовании массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

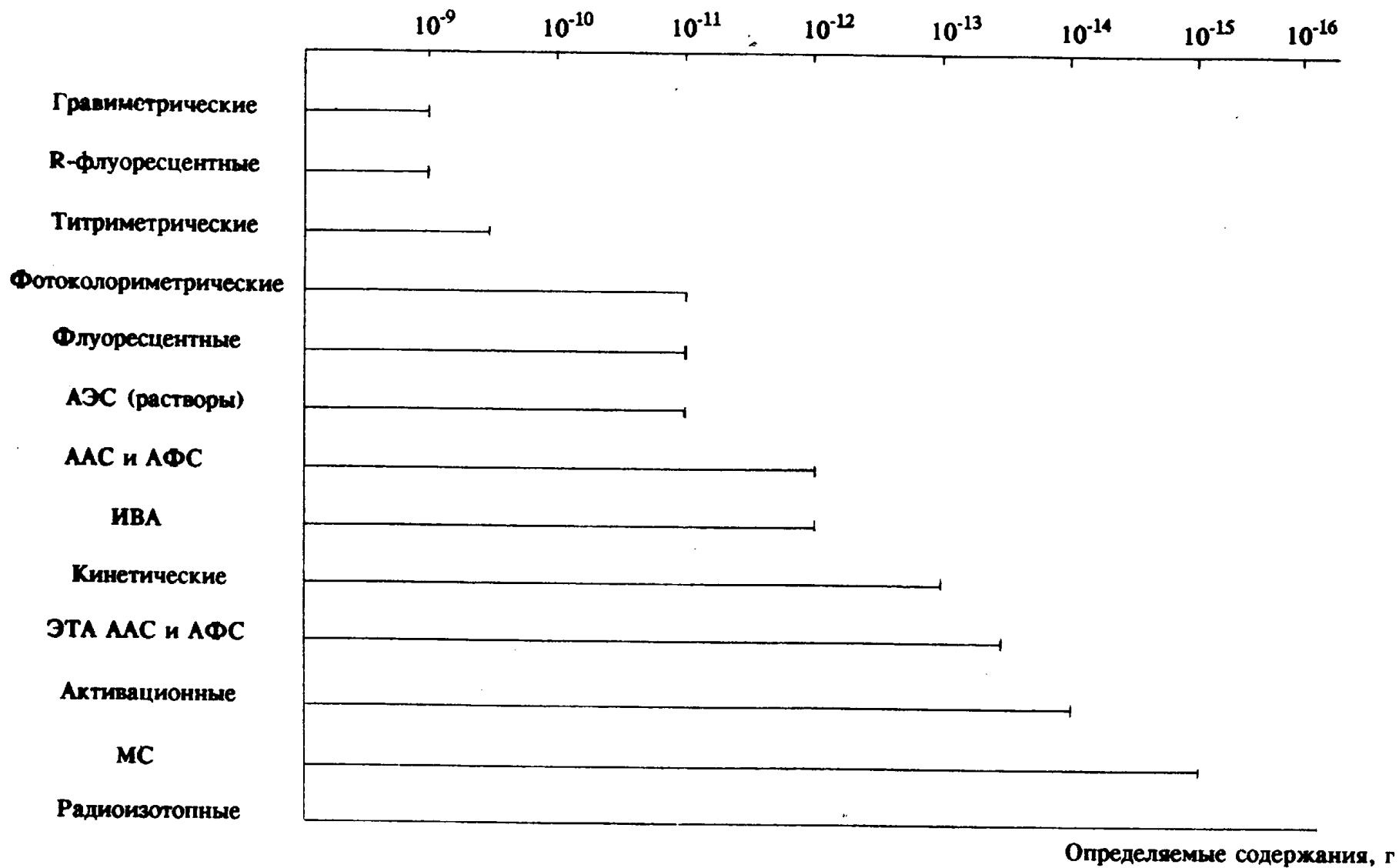


Рис. 1.3. Абсолютные пределы обнаружения методов

и атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТА ААС). Поэтому при определении низких содержаний элементов на уровне 1 ppb и ниже широко применяют различные приемы концентрирования.

Выбор способа концентрирования определяется условиями инструментального окончания. В практике анализа вод распространено абсолютное концентрирование путем упаривания [22]. Однако следует учитывать, что в процессе выпаривания происходит одновременное концентрирование макрокомпонентов, нередко мешающее последующему определению микроэлементов. Кроме того, не исключена потеря определяемого элемента за счет улетучивания или соосаждения, если в процессе упаривания выпадает осадок, что наиболее вероятно для сточных вод. Для концентрирования микроэлементов широко применяют экстракцию, сорбцию, осаждение, флотацию, электрохимическое выделение, генерацию летучих соединений (гидридов, алкилов, карбониллов и холодного пара). Нередко используют сочетание перечисленных методов.

Экстракционное концентрирование. В основе процесса экстракции лежит распределение вещества между двумя несмешивающимися фазами (вода и органический растворитель), в качестве органической фазы чаще всего применяют диэтиловый эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод, амины, четвертичные аммониевые основания, непредельные углеводороды и их смеси. Вопросам экстракционного концентрирования микроэлементов посвящены монографии и обзоры [23 - 26].

В зависимости от природы определяемого элемента возможны различные типы экстрагентов: анионо- и катионообменные (органические кислоты, четвертичные -ониевые основания: аммониевые, сульфониевые и фосфониевые), координационные (органические сульфиды, амины, комплексоны), размерно-селективные (краун-эфиры). В анализе вод широко распространено групповое экстракционное концентрирование элементов в виде хелатов с 8-оксихинолином, дитизоном, тиюоксином, диэтилдитиокарбаминатом и их производными. Избирательность экстракционного извлечения определяется рН водной фазы, природой растворителя и реагента, благодаря чему может варьироваться в широких пределах. Экстракционное концентрирование снижает пределы обнаружения элементов в соответствии с коэффициентом относительного концентрирования при использовании стадии реэкстракции либо в соответствии с коэффициентом абсолютного концентрирования при извлечении в малый объем (каплю), если инструментальное определение производится из органической фазы. Примеры практического использования экстракционного концентрирования для определения микроэлементов в водах представлены в **табл. 1.1**.

Одним из новых вариантов экстракционного концентрирования является использование жидкой эмульсионной мембраны, состоящей из смеси эфиров фосфорной кислоты и этилового спирта, масла, керосина и минеральных кислот (HCl и H₂SO₄). Ее применяли для концентрирования Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn в водах с последующим ПААС, обеспечивая пределы обнаружения на уровне ЭТА ААС [31].

Сорбционное концентрирование. В современной практике анализа вод, особенно природных для определения следовых и ультраследовых концентраций элементов отдают предпочтение сорбционному концентрированию как процедуре, в большей степени поддающейся автоматизации, чем экстракция. Кроме того, сорбционное концентрирование обеспечивает большую эффективность благодаря высокой концентрации активных групп в фазе сорбента.

Т а б л и ц а 1.1

Экстракционное концентрирование в анализе вод

Экстрагент	Растворитель	Экстрагируемый элемент	Метод определения
8-оксихинолин	Хлороформ	Mn	ААС [26]
Дитизон	Хлороформ, нитробензол	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	ААС [26]
Пирролидинди- тиокарбаминат аммония	Метилизобутил- кетон	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	РФА [26]
Дитиокарбамат натрия	Этилгексилацетат	Cu, Mo, Pb, Sn, Cd, Co, Cr, Ni, Fe, V, Zn	ИСП-АЭС [27]
Дипиразолонил гептан	Хлороформ	Cd, Cu, Hg, Pb, Zn	ИСП-АЭС [28]
N, O-содержащие макроциклы	Хлороформ	Ag	Спектрофотомет- рический [29]
Капроновая кис- лота + бензил- амин	Гептан	Cu	ААС [30]

Методы сорбционного концентрирования основаны на извлечении микроэлементов в твердую фазу, в качестве которой используют активированные угли, синтетические и природные иониты, модифицированные волокна, комплексообразующие смолы. Широкими возможностями при анализе природных и сточных вод обладают хелатные сорбенты, позволяющие реализовать коэффициенты концентрирования на уровне 10^4 [32]. Сорбционное концентрирование можно осуществлять как в динамическом (колоночном), так и в статическом режимах, распространены методики, основанные на поглощении хелатов металлов сорбентами, например, 8-оксихиналинов активированным углем. Последующий анализ можно производить как из водной фазы после десорбции, так и непосредственно из фазы сорбента, например, путем введения суспензии сорбента в плазму ИСП-АЭС [33]. Широко применяют сорбенты на основе целлюлозы, полистирола и полиакриламида, химически модифицированные различными хелатообразующими группами [34]. Более современным вариантом сорбции хелатов являются on-line колонки, заполненные различными материалами (пористым стеклом, силикагелем, целлюлозой), иммобилизованные 8-оксихинолином, пирролидиндитио-карбаминатом и другими селективными к металлам комплексообразующими реагентами [35]. Представляют интерес фильтры на основе гетероцепных сорбентов, отличающиеся более высокой концентрацией активных групп и, соответственно, сорбционной емкостью, они применялись для концентрирования Au и Hg из природных вод с последующим ААС и РФА [25]. Намечалась тенденция к созданию автоматизированных систем с сорбционным концентрированием в проточно-инжекционном режиме, которые могут сочетаться с

различными вариантами инструментального окончания (пламенный и электротермический вариант ААС, ИСП-МС).

Осаждение и флотация - классические методы концентрирования микроэлементов в водах, которые с успехом применяют в настоящее время, хотя и гораздо реже, чем сорбцию и экстракцию. В современном варианте соосаждения определяемые элементы осаждают в виде комплексных соединений (дитиокарбаминатов, дитизонатов, бета-дикетонатов и др.) на коллаторах, в качестве которых применяют неорганические вещества (гидроксиды, сульфиды, фосфаты) [36 - 37]. Сочетание соосаждения и флотации использовали для выделения Bi, Sn и As из морской воды с последующим инструментальным определением методом ААС [38].

Электрохимическое концентрирование отличается высокой эффективностью, обеспечивает гибкое регулирование условий электровыделения (контролируемый потенциал) и высокие коэффициенты концентрирования. Важным достоинством данного метода является также возможность его удачного комбинирования с различными вариантами инструментального окончания: на графитовых электродах в виде стержней и трубок с последующим многоэлементным АЭС или ААС [39], а также в виде графитовой подложки для ЭТА ААС и РФА. Для эффективного электрохимического концентрирования Sb использовали вольфрамовую спираль, которую помещали в графитовую чашку-атомизатор ЭТА ААС [40]. Авторы [41] применяли и электроосаждение Pb из морской воды на пиролитической графитовой платформе с последующим ЭТА ААС.

Образование летучих соединений. В литературе имеются данные по использованию различных классов летучих соединений для концентрирования микроэлементов в водах. Образование летучих соединений определяемых элементов обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования, устранение матричных и межэлементных эффектов благодаря выделению аналита, а также позволяет организовать процедуру пробоподготовки в автоматическом режиме на потоке (on-line).

Среди различных классов летучих соединений явное предпочтение отдают гидридам, что обусловлено достаточно широким кругом гидридообразующих элементов. Чаще применяют гидриды As, Se, Te, Sn, Sb, Ge, Bi, S. Условия образования гидридов - химическое восстановление в растворе - позволяют проводить эту реакцию в относительно мягких условиях, обеспечивая селективность и возможность регулирования скорости процесса. В качестве восстанавливающего агента чаще всего применяют борогидрид натрия (NaBH_4), аппаратурное решение метода может быть разнообразным. Принципиальная схема авторской конструкции генератора гидридов представлена на **рис. 1.4**.

Важным фрагментом конструкции гидридного генератора является ловушка для улавливания капель жидкости на пути из реакционного сосуда к кварцевому атомизатору. Параметры самого атомизатора должны исключать возможность воспламенения водорода, выделяющегося в качестве побочного продукта реакции образования гидрида, оказывающего депрессирующее влияние на величину полезного аналитического сигнала. Детали метода гидридной генерации и его критика представлены в обзорах [42 - 44]. Метод генерации летучих соединений хорошо сочетается с инструментальными методами определения, для которых возможно введение газообразной пробы (ААС, ИСП-АЭС, МП-АЭС и др.).

Кроме гидридов применяют летучие карбонилы металлов. Предложен метод определения Ni в водных растворах на уровне 1 мкг/л с применением двухстадийной реакции в потоке, включающей предварительное восстановление никеля до элементарного состояния, а затем

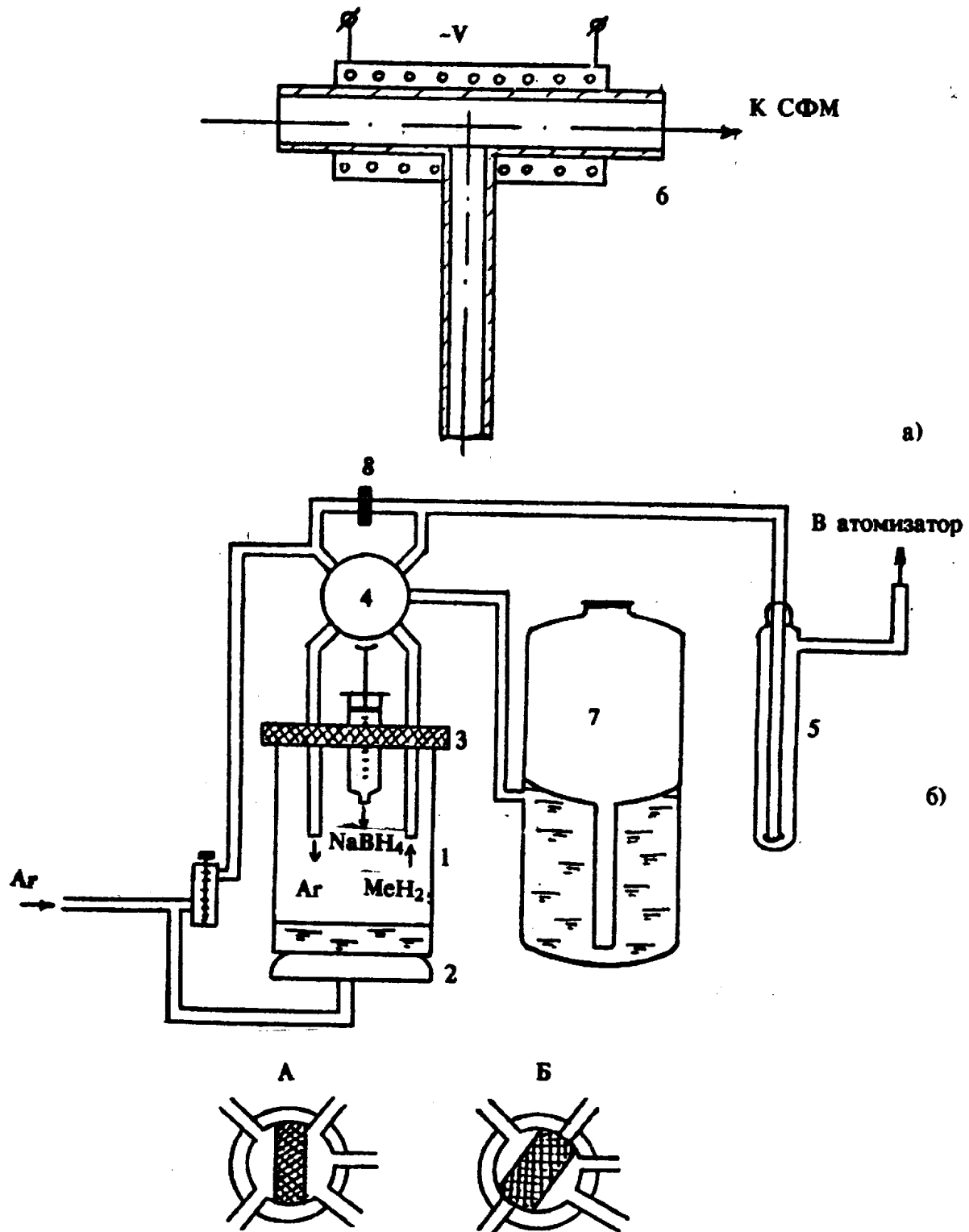


Рис. 1.4. Принципиальная схема генератора гидридов:

а - кварцевый генератор; б - установка для получения гидридов; 1 - реакционный сосуд; 2, 3 - система герметизации; 4 - кран (А - обычный режим; Б - с накоплением); 5 - газожидкостный сепаратор; 6 - кварцевый атомизатор; 7 - накопитель гидрида; 8 - регулятор, открывающий и запирающий поток.

окисление оксидом углерода до летучего тетракарбонила с последующим МП-АЭС-определением [45].

Имеются также данные по использованию реакций алкилирования (этилирования, бутилирования, метилирования и т.п.) с образованием и последующим детектированием летучих алкилов элементов [46].

Для определения ртути в водах различного состава применяют специфическую особенность Hg образовывать пар в элементарном состоянии при комнатной температуре. Метод холодного пара - один из вариантов генерации летучих соединений, он был введен в аналитическую практику в 1964 г. [47] и эффективно используется до сих пор. Существует множество современных модификаций метода холодного пара для различных вариантов беспламенного определения Hg в растворах. Предел обнаружения для метода холодного пара равен 0,05 - 5,0 мкг/л, применение концентрирования на сорбенте, спирали и т.п. позволяет снизить уровень определяемой концентрации на 1 - 2 порядка [48]. Представляет интерес вариант концентрирования улавливанием паров ртути непосредственно в графитовом атомизаторе, модифицированном золотом [49].

Широко применяют технику генерации летучих соединений для определения отдельных молекулярных и ионных форм элементов, этот вопрос будет обсуждаться в дальнейшем.

1.3. Инструментальные методы определения элементного состава вод

Для целей элементного анализа вод пригоден весь арсенал аналитической техники, используемый в современной практике. Целесообразность применения того или иного метода зависит от задачи, стоящей перед исследователем, и определяется следующими параметрами:

- пределами обнаружения метода в зависимости от определяемых содержаний;
- требованием многоэлементности;
- допускаемой погрешностью определения;
- временными затратами;
- стоимостью анализа.

В каждом конкретном случае подходы к решению задачи формируются на основе экспериментальных и литературных данных с учетом имеющихся возможностей. Так, например, для определения макрокомпонентов в водах различного состава в принципе пригодны классические методы анализа (титриметрические и т.п.), однако предпочтение отдают более экспрессным методам: ионометрии, ионной хроматографии, пламенному атомно-абсорбционному анализу. Для определения микроэлементов наиболее простым вариантом являются прямые методы, однако чаще всего приходится использовать сочетание инструментальной техники с различными приемами разделения и концентрирования, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа и элиминировать матричные и межэлементные эффекты.

В табл. 1.2 представлены литературные данные, характеризующие возможности прямых инструментальных методов по определению микроэлементов в водах.

Следует учитывать, что приведенные в табл. 1.2 данные иллюстрируют лишь инструментальные характеристики методов, практически же приходится учитывать ряд факторов (матричные и межэлементные влияния, условия атомизации и возбуждения различных соединений и т.п.), снижающих возможности прямого анализа.

Т а б л и ц а 1.2

**Пределы прямого инструментального обнаружения
микроэлементов в водах, мкг/л**

Элемент	ААС [50]		АЭС (дуга) [51]	ИСП-АЭС [50]	ИСП-МС [52]
	Пламя	ЭТА 100 мкл			
Ag	1	0,005	10	6	0,07
As	20	0,2	1000	30	0,07
B	1000	5	30	5	0,11
Ba	10	0,04	100	1	0,5
Be	2	0,03	10	0,5	0,09
Cd	0,5	0,003	10	2	0,09
Co	6	0,02	60	3	0,02
Cr	2	0,01	50	6	0,08
Cu	1	0,02	10	2	0,3
Fe	5	0,02	100	3	0,03
Mn	1	0,01	10	1	0,03
Ni	4	0,2	100	10	0,02
Pb	10	0,05	30	20	0,07
Ti	10	0,1	50		0,02
V	40	1	200	5	0,06
Zn	0,8	0,01	100	2	0,08

На основании сопоставления литературных данных по возможностям инструментальных методов анализа и реальных содержаний элементов в природных водах была рекомендована оптимальная схема анализа природных вод [53]:

Ag, Ca, Mg, Na, K - ПААС;

As, Pb, Sb, Se, Tl - ЭТА ААС;

Al, B, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Tl, V, Zn - ИСП-АЭС после 6-кратного концентрирования.

Следует отметить, что ИСП-МС позволяет проводить прямое определение всех приведенных выше элементов, однако при этом не исключаются проблемы, общие для других методов: влияние общего солевого фона, матрицы, органических компонент и т.п. В сточных водах содержание микроэлементов, как правило, выше, чем в природных и питьевых, поэтому в большинстве случаев для определения макро- и микроэлементного состава прямой метод ИСП-АЭС является наиболее подходящим.

Атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализ. Благодаря высокой экспрессности метод ААС с успехом применяют для определения большого числа элементов в природных, питьевых и сточных водах несмотря на то, что является по сути одноэлементным. Из табл. 1.2 можно заключить, что метод атомно-абсорбционной спектроскопии в пламен-

ном варианте в принципе пригоден для прямого определения макроэлементов (Ca, Mg, Na, K) и ряда микроэлементов (Ag, Ba, Fe, Mn, Zn). Определение Al, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb возможно в варианте электро-термической атомизации.

Главной проблемой, связанной с применением электротермической атомизации в ААС, является сильная зависимость величины аналитического сигнала от концентрации макроэлементов, присутствия органических соединений, а также от химической формы определяемого элемента. Основное внимание исследователей на пути решения этих проблем сконцентрировано на выборе подходящих модификаторов, причем нередко предпочтение отдают поиску универсального модификатора матричных влияний [54]. Так, разработана схема определения As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Se и Tl в воде с применением смеси нитратов палладия и магния в качестве модификатора, где термическую программу атомизатора варьируют в зависимости от определяемого элемента [55]. Для устранения матричных эффектов применяют различные типы модификаторов: винную кислоту (определение Cu и Cd в морской воде на уровне 0,1 мкг/л [56 - 58]), натрия ортофосфат и фосфорную кислоту [59], аммония хлорид (нитрат) и др. [60]. Введение водорода в защитный газ (Ar) устраняет матричные эффекты благодаря снижению температуры атомизации для Bi, Cr, Cd, Pb [54]. Пиропокрывание графитового атомизатора позволяет получить более высокие температуры на стадии разложения, что приводит к уменьшению матричных и взаимных влияний в ЭТА ААС [61]. Вопросы, связанные с модификацией матричных влияний при анализе вод, обсуждаются в обзорах [62 - 65].

Следует отметить, что в целом чувствительность ЭТА ААС на 2 - 3 порядка выше, чем пламенной ААС, однако нельзя не учитывать тот факт, что межэлементные и матричные эффекты, риск систематической погрешности и случайная погрешность анализа для ПААС существенно ниже ЭТА ААС, что и обуславливает предпочтение пламенному варианту для рутинных анализов. Поэтому представляют интерес исследования, направленные на снижение его пределов обнаружения, основная идея которых состоит в увеличении коэффициента использования атомного пара за счет совершенствования техники ввода пробы в пламя, модернизации конструкции распылителей [66, 67]. Успешно развивается техника, основанная на применении охлаждаемых атомных ловушек. Этот прием позволяет на 1 - 2 порядка снизить пределы обнаружения ПААС за счет концентрирования атомов элемента на поверхности трубки в процессе распыления пробы в пламя в течение 0,5 - 10 мин и последующего быстрого нагрева, обеспечивающего аналитический сигнал благодаря десорбции атомов с поверхности трубки [68]. В последние годы усилился интерес к применению вольфрамовой спирали для предварительного концентрирования определяемых элементов и их последующей электротермической атомизации. Так, с помощью вольфрамовой спирали определяли низкие содержания элементов Cd, Cu, Pb, Zn на уровне 0,01 - 0,47 нг/кг в арктических льдах [69].

Возможности ААС значительно возрастают в сочетании с различными приемами концентрирования. Комбинирование техники генерации гидридов с ААС (кварцевый атомизатор) в режиме on-line позволяет определять As, Se, Te Sn на уровне 1 мкг/л - 10 нг/л и ниже [70 - 72]. Для определения до 0,5 мкг/л Hg применяют метод холодного пара в сочетании с ААС. Дальнейшее снижение пределов обнаружения до 0,05 мкг/л и ниже возможно при концентрировании холодного пара Hg на различных сорбентах (см. гл. 1.2). Дальнейший прогресс в развитии метода холодного пара связан с изучением кинетических закономерностей его формирования [73].

Применение сорбционного и экстракционного концентрирования позволяет не только устранить матричные и межэлементные помехи за счет разделения матрицы и определяемых элементов, но также и снизить пределы обнаружения на 1 - 2 порядка в зависимости от коэффициента концентрирования [74 - 76].

Гораздо реже, чем ААС для анализа вод используют АФС, хотя в принципе минимальные определяемые содержания для АФС-метода ниже, чем ААС, что позволяет определять микроэлементы на более низком уровне [77]. Авторы [78] использовали сочетание АФС с техникой генерации гидридов для определения Sn в природной воде на уровне 6 нг/л. Уникальные возможности определения низких содержаний элементов были реализованы методом АФС с лазерной атомизацией при определении Pb в арктических снегах, льдах и незагрязненных водах на уровне 1 пг/л [79].

Таким образом, обобщая возможности атомно-абсорбционного метода, можно заключить, что ААС, ЭТА ААС и АФС позволяют охарактеризовать элементный состав как макрокомпонентов, так и микроэлементов природных, сточных и питьевых вод. Низкие содержания ряда элементов (< 1мкг/л) можно определить пламенным вариантом или ЭТА ААС в сочетании с различными приемами концентрирования (сорбция, экстракция, соосаждение и др.), в режиме on-line наиболее эффективна техника генерации гидридов и холодного пара; для устранения матричных и прочих помех разработаны различные модификаторы. Благодаря высокой экспрессности метод ААС с успехом применяют в исследованиях, связанных с мониторингом природных вод.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Одной из важных особенностей АЭС является возможность одновременного определения большого числа элементов. В качестве источников возбуждения спектров в АЭС применяют: дугу постоянного и переменного тока, двухструйный дуговой плазмотрон, индуктивно связанную плазму, микроволновую и емкостную плазму, горячий полый катод и др.

Подавляющее число публикаций в области многоэлементного АЭС связано с использованием индуктивно связанной плазмы. Безусловно, ИСП АЭС на сегодняшний день наиболее распространенный и экспрессный метод, пригодный для рутинного анализа вод различного состава. Однако возможности прямого обнаружения низких концентраций элементов в грунтовых водах ограничены лишь Ba, Fe, Li, Sr, Zn [80]. Применение ультразвукового распылителя позволяет снизить пределы обнаружения микроэлементов в пределах одного порядка [81], тем не менее широкой популярности распылителя препятствуют усиление всевозможных помех вследствие концентрирования матричных элементов на его деталях в процессе эксплуатации, возможность потери летучих компонент (например, соединений бора) и увеличение продолжительности анализа. Представляет интерес комбинирование распылителя и генератора гидридов для ввода проб, позволяющее определять как гидридообразующие, так и не образующие гидридов элементы одновременно [82]. Критический обзор возможностей ИПС-АЭС для анализа вод, его сопоставление с ИСП-МС представлены в обзорах [83, 84].

Плазма дуги постоянного тока в качестве источника возбуждения спектров в АЭС для анализа вод безусловно уступает ИСП-АЭС по экспрессности анализа, однако простота эксплуатации и доступность метода делают его пригодным для целей современных лабораторий, контролирующих элементный состав и качество природных, питьевых и сточных вод. Для ввода пробы в дугу применяют различные варианты. Чаще всего пробу вводят в источник возбуждения в виде графитового порошка - концентрата микроэлементов, причем благодаря концентрированию упариванием достигаются коэффициенты концентрирования от 10^2

до 10^4 . Для обеспечения пределов обнаружения определяемых элементов на уровне 0,02 - 10,0 мкг/л применяли экстракционное отделение макроэлементов (Ca и Mg) [85] в сочетании с усиливающей добавкой [51]. Для определения микроэлементов в незагрязненных водах Байкала анализу подвергали сухой остаток после выпаривания, при этом условия спектрографирования и буферные смеси варьировали в зависимости от скорости испарения элементов в дуге; пределы обнаружения элементов составили 0,0004 - 10 мкг/л [86]. Применение электротермического испарителя для ввода пробы в дугу постоянного тока является одним из вариантов усовершенствования АЭС с дуговым возбуждением спектров [87]. Существенный недостаток, ограничивающий применение дуги постоянного и переменного тока в АЭС, - неравномерность поступления в плазму определяемых элементов из-за сильного влияния электрического поля и как следствие - высокая случайная погрешность анализа (на уровне 30 - 50%) [88].

Лучшую воспроизводимость результатов при сравнимых возможностях детектирования обеспечивает двухструйный дуговой плазмотрон. Благодаря предварительному концентрированию микроэлементов на хелатном сорбенте Полиарсеназо II, который после озоления вдували в плазму, а также использованию в качестве аналитической зоны более перспективной области до слияния струй, продемонстрирована возможность одновременного определения 24 элементов с пределами обнаружения от 12 нг/л до 4 пг/л при коэффициенте концентрирования 3000 [85].

Нельзя обойти вниманием сравнительно редко применяемый в АЭС источник возбуждения спектров - микроволновую плазму, по существу представляющий собой наиболее доступную и дешевую альтернативу ИСП, который в ряде случаев обеспечивает даже более низкие пределы обнаружения элементов. В сочетании с техникой генерации гидридов возможно определение содержаний элементов на уровне 1 пикограмма (например, Hg) [89]. Одной из наиболее важных особенностей МП-АЭС является возможность детектирования галогенов. Результаты исследований по определению I и Br в морской воде после их окисления до элементарного состояния на стадии испарения представлены в [90 - 91].

Сравнительно редко упоминается перспективный для определения следов элементов атомно-эмиссионный метод, получивший название FA-NES (Furnace Atomic Non-Thermal Excitation Spectrometry), что в переводе означает сочетание термической атомизации с нетермическим возбуждением. Использование трубчатого термического атомизатора обеспечивает максимальную плотность атомных паров, в то же время именно благодаря нетермическому возбуждению реализуется максимальное соотношение сигнал/фон [92]. Разделение этих процессов позволяет получить пределы обнаружения для FANES, сравнимые с ЭТА ААС, причем во много-элементном варианте. Авторы [93] проводили сравнительный анализ речной воды с применением ЭТА ААС и FANES и показали, что несмотря на принципиальную возможность прямого многоэлементного определения следов Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn, FANES более чувствителен к матричным и межэлементным влияниям, при этом относительная погрешность определения выше, чем для ЭТА ААС. Однако метод развивается и совершенствуется, поэтому весьма вероятно появление нового мощного метода для анализа следов элементов.

В заключение следует отметить, что опубликованы также данные о применении других источников возбуждения спектров для АЭС, которые принципиально пригодны для определения микроэлементов на уровне 1 мкг/л и ниже, однако их использование в анализе вод по-

ка не подтверждено практическими результатами. К таким источникам можно отнести горячий полый катод [94] и емкостную плазму [95].

Самый высокий рейтинг популярности за рубежом среди многоэлементных методов для рутинного анализа вод различного состава имеет ИСП-АЭС, быстро завоевывающий позиции и в России. В сочетании с различными приемами разделения и концентрирования этот метод позволяет решать и более сложные исследовательские задачи, связанные с определением молекулярных и ионных форм элементов в природных водах.

Масс-спектрометрия. Практически все работы по масс-спектрометрическому анализу вод связаны с применением в качестве источника ионов индуктивно связанной плазмы. Так называемый информационный взрыв 1988 г., характеризующийся огромным количеством публикаций, связанных с применением ИСП-МС, ознаменовал начало его применения в анализе природных, питьевых, а затем и сточных вод. Одна из проблем ИСП-МС связана с матричными и межэлементными эффектами, которые наиболее существенны при прямом анализе вод с высокой минерализацией (например, морских и океанических). Необходимое при прямом вводе пробы разбавление существенно повышает пределы обнаружения элементов [96]. Электротермический атомизатор или проволочная петля позволяет уменьшить фон за счет ввода сухой пробы, элиминировать матричные и межэлементные влияния из-за изменения программы атомизации, а также снизить пределы обнаружения за счет эффективности использования атомных паров [97].

Для устранения мешающего влияния щелочных и щелочноземельных металлов в анализе природных вод с успехом применяют хроматографические методы разделения и концентрирования [98]. Возможности и ограничения ИСП-МС, сравнение с ИСП-АЭС для анализа природных (пресных и морских) и сточных вод обобщены в обзоре [83], для дождевой воды - в [99]. Несмотря на то, что ИСП-МС становится привычным методом определения микроэлементов в природных, питьевых и сточных водах, ее применение как сложной и дорогостоящей техники оправдано лишь в тех случаях, когда возможности более простой и доступной ИСП-АЭС в сочетании с различными приемами разделения и концентрирования исчерпаны.

Еще более мощным инструментом для определения следов элементов в водах на уровне 1 нг/л является ИСП-МС высокого разрешения, позволяющий избежать наложения линий молекулярных ионов, который применяют для определения лантанидов, актинидов и других элементов в водах без предварительного концентрирования на уровне 1 ppt [100 - 101]. ИСП-МС хорошо сочетается с различными приемами концентрирования, используемыми в практике ААС и АЭС (генерация гидридов и холодного пара), поэтому имеется резерв для дальнейшего снижения пределов обнаружения элементов, хотя при этом может возникнуть проблема контрольного опыта. Электротермическое испарение перед вводом пробы в ИСП-МС позволяет проводить прямое определение тяжелых металлов в снегах Арктики, предварительное дистилляционное концентрирование обеспечивает абсолютные пределы обнаружения на уровне 1 фемтограмма (10^{-15} г) [102].

В рамках настоящего обзора обсуждены наиболее широко применяемые в практике элементного анализа вод атомно-спектрометрические методы элементного анализа, которые имеют достаточно надежное инструментальное обеспечение и активно используются как природоохранными организациями, так и в научных исследованиях. Кроме атомно-спектрометрических методов для определения элементного состава вод используют ядерно-физические методы (нейтронно-активационные и радиоизотопные) [103, 104]. Большую по-

пулярность приобрели также электрохимические методы, особенно инверсионная вольтамперометрия [105], демонстрирующие уникальные возможности детектирования ультрамалых содержаний элементов. Проблемам электрохимического анализа природных и сточных вод посвящен обзор [106].

Для определения отдельных элементов попрежнему применяют спектрофотометрические и колориметрические методы, обеспечивающие чувствительность на уровне 1 мкг/л при минимальных затратах на оборудование [107], хотя они все настойчивее вытесняются более экспрессными инструментальными методами.

В зависимости от поставленной задачи каждый исследователь сам определяет, какой метод позволит решить ее с максимальной точностью, минимальной погрешностью и наименьшими трудозатратами с учетом инструментальной базы.

ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ

Для исследования мониторинга водных экосистем требуется информация не только и не столько о суммарном содержании элемента в объектах биогидроценоза, сколько об их вещественном составе. Изучение превращений экотоксикантов позволяет прежде всего проникнуть в суть химических процессов в живой природе, а также оценить качество воды и планировать природоохранные мероприятия с позиции реальной токсичности загрязнителей, определяемой химической формой, а не самим элементом как таковым [108].

2.1. Необходимость знаний о вещественном составе неорганических компонент вод

Токсичные элементы не могут быть токсичными сами по себе. Нередко различие между двумя различными элементами в одной форме гораздо менее очевидно, чем между двумя соединениями одного и того же элемента. Так, среди различных химических форм ртути наиболее токсичны органические, а именно, алкильные производные, в то же время для мышьяка характерна обратная ситуация: неорганические соединения имеют больший токсический эффект, чем органические, причем As(III) более токсичен, чем As(V) [1]. Кроме того, в природе постоянно происходят процессы, связанные с взаимными превращениями вещества, сопровождающиеся переходом одной формы в другую. В качестве иллюстрации на **рис. 2.1** представлен биогеохимический цикл мышьяка в природе, включающий различные типы химических реакций: окисление-восстановление и метилирование-деметилирование, которое происходит под воздействием живых организмов (биоты) [108]. Изучение процессов трансформации элементов не представляется возможным без количественных данных о вещественном составе на промежуточных стадиях процессов. Кроме того, определение суммарного содержания элемента в воде без учета возможных химических форм может привести к ошибочному результату из-за зависимости величины аналитического сигнала от характера химической связи в соединении определяемого элемента (электрохимические методы анализа, ЭТА ААС). Следовательно, можно заключить, что определение содержаний химических форм элементов несомненно - более важная проблема, чем определение их валового содержания.

2.2. Методы определения химических форм элементов

Проблема вещественного анализа на уровне неорганических и элементо-органических соединений (в зарубежной литературе "speciation") не проста, для ее решения необходимы:

- знание о наиболее вероятных химических и физико-химических формах, в виде которых определяемый элемент может присутствовать в анализируемом объекте;
- предварительное разделение определяемых компонентов без разрушения и трансформации;

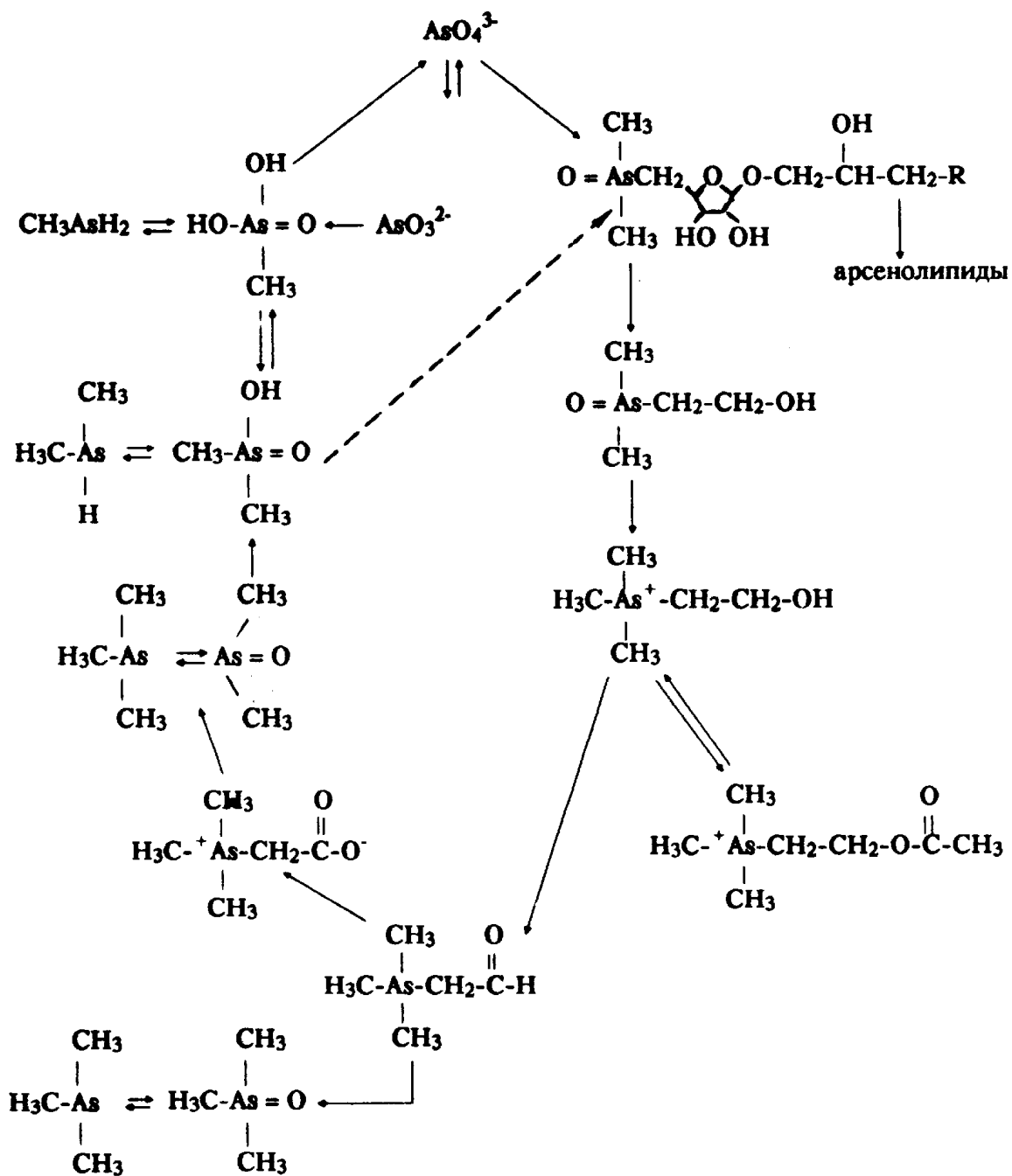


Рис. 2.1. Круговорот As в природе

- возможность обнаружения более низких концентраций, чем в случае простого элементного анализа.

Решение первой проблемы возможно на уровне термодинамического анализа с учетом всей качественной и количественной физико-химической информации, а также на теоретически и эмпирически обоснованных способах оценки недостающих данных. Одним из вариантов подобного подхода является работа [109].

Для предварительного разделения химических форм элементов применяют те же приемы, что и для концентрирования (экстракцию, сорбцию, осаждение и т.п.), а также различные

варианты хроматографии: тонко-слоистую, жидкостную, высокоэффективную жидкостную, газовую, ионную. Важным требованием к методам разделения химических форм элементов является условие сохранения каждого из определяемых соединений в неизменном состоянии в процессе разделения, поэтому необходимы тщательные предварительные исследования на всех стадиях анализа, включая пробоотбор, хранение и консервацию. Известно, например, что при хранении природной воды в течение трех дней наблюдаются значимые потери метилированных форм мышьяка, а в течение недели происходит полное окисление арсениона до арсенатиона. Предварительное замораживание при температуре -15°C позволяет сохранить неизменными химические формы мышьяка в течение длительного времени хранения при данной температуре.

Для определения химических форм элементов используют все инструментальные методы, обеспечивающие необходимые пределы обнаружения элементов. Для ряда элементов, главным образом, неметаллов, разработаны и применяются в практике анализа для оценки качества природных, питьевых и сточных вод методы определения как суммарных содержаний, так и различных молекулярных и ионных форм. Например, для серы предусматривается раздельное определение сульфат-, сульфид-, сульфит- и тиосульфат-ионов [9 - 10]. При оценке содержания фосфора также раздельно определяют полифосфаты, эфиры фосфорной кислоты и растворенные ортофосфаты [9 - 10]. Содержание азота в водах характеризуется главным образом концентрацией свободного аммиака и ионов аммония, а также нитрит- и нитрат-ионов, аналогичная ситуация для пары хлорид-свободный хлор [9 - 10]. Для раздельного определения химических форм азота, фосфора, серы, хлора и других широко применяют спектрофото-метрические методы анализа, а также различные варианты хроматографии: ионной, жидкостной, газовой [9 - 10]. Определение химических форм металлов - более сложная задача, для решения которой требуются высокочувствительные инструментальные методы, обеспечивающие возможность определения на более низком уровне концентраций, чем их реальные содержания в водах, т.е. на уровне от 1 мкг/л до 1 нг/л. В сочетании с хроматографическими методами разделения эти методы выполняют роль детекторов. Наиболее предпочтителен вариант элемент-селективного детектора, к которым и относятся большинство современных инструментальных методов (ААС, АЭС, МС), в отличие от спектрофотометрического и электрохимических.

В последнее время наблюдается стабильный ежегодный рост числа публикаций, посвященных проблемам, связанным с определением химических форм элементов, при этом подавляющее число публикаций относится к зарубежным исследованиям. Первые обзорные работы, посвященные применению для этой цели комбинированных хромато-атомно-спектрометрических методов, появились в 80-х годах [110 - 111].

К настоящему моменту можно выделить три основных технических приема по определению молекулярных и ионных форм элементов: жидкостная экстракция с последующим определением выделенных соединений различными инструментальными методами [74, 112]; ВЭЖХ с атомно-спектрометрическими детекторами [113] и ГХ и ГГ с атомно-спектрометрическими детекторами [78, 114 - 115]. С позиции максимальных возможностей детектирования (ниже 1 мкг/л) заслуживают внимания методы ИСП-АЭС и ИСП-МС, которые к тому же позволяют комбинировать по типу on-line с ГХ и ВЭЖХ. Однако наиболее доступна ААС с кварцевым атомизатором. Благодаря комбинации с методом гидридной генерации для определения As, Sn, Sb, Se достигаются пределы обнаружения на уровне 0,02 - 1,0 мкг/л [44, 116, 117]. Метод гидридной генерации вообще наиболее популярный прием

для разделения и концентрирования, используемый для определения химических форм элементов. К сожалению, его возможности ограничены лишь так называемыми гидридообразующими элементами, к которым относятся: As, Te, Sb, Se, Ge, Sn, Pb. По этой причине подавляющее количество исследований связано именно с этими элементами, к которым следует добавить еще и ртуть, образующую летучее соединение - элементарный холодный пар, однако по сути и техническому исполнению методы генерации элементарной ртути и гидридов очень близки друг другу. Принципиальная схема метода гидридной генерации в сочетании с ААС (кварцевый атомизатор) для определения химических форм элементов приведена на **рис. 2.2** [118].

Суть метода ГГ-ААС для определения химических форм элементов состоит в последовательном восстановлении соединений до соответствующих гидридов (как правило, путем изменения рН раствора), после чего последние замораживают в ловушке и затем селективно испаряют при контролируемой температуре в кварцевой печи АА-спектрометра. Для разделения можно использовать и ЖХ, при этом гидриды образуются на выходе из хроматографической колонки ВЭЖХ (пост-колоночная дериватизация), последующее инструментальное определение может осуществляться различными атомно-спектральными методами.

Авторы [119] применяли пост-колоночную дериватизацию на выходе из микроколоники ВЭЖХ для определения молекулярных и ионных форм As в сочетании со спектрофотометрическим детектором, обеспечивая при этом селективное детектирование с одновременным снижением пределов обнаружения благодаря избирательному образованию соединений As с полимолибденовой кислотой, пределы обнаружения метода: 10 - 100 мкг/л.

В 90-х годах активизировались исследования по применению масс-спектрометрического детектора с индуктивно связанной плазмой для определения химических форм элементов, что обеспечило дальнейшее снижение пределов обнаружения до 1 нг/л и ниже. Результаты применения ГГ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ИСП-МС, а также ГГ-МП-АЭС обобщены в обзорных работах [120 - 122], данные исследований авторов в области определения элементоорганических соединений Hg, Sn, As и Pb приведены в [123].

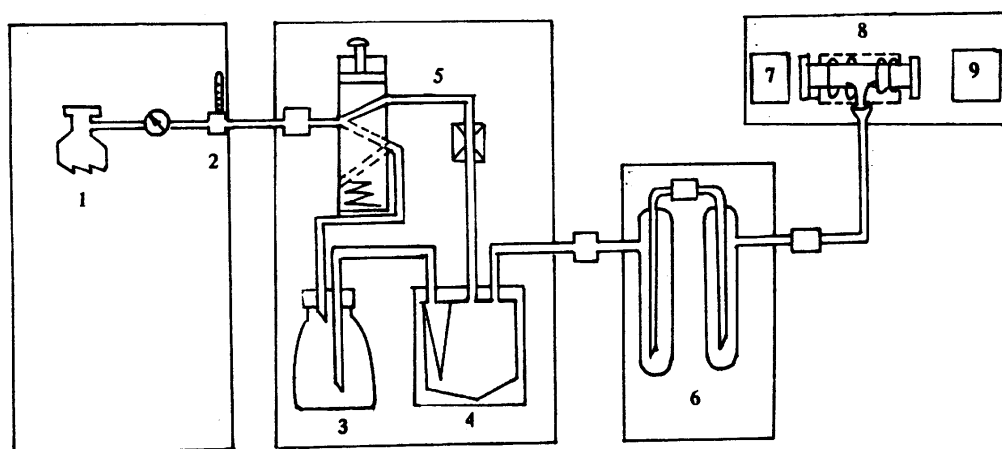


Рис. 2.2. Схема гидридной системы:

1 - аргон; 2 - измеритель расхода газа; 3 - колба с NaBH_4 ; 4 - реакционный сосуд; 5 - клапан; 6 - поглотительные трубки; 7 - лампа ААС; 8 - кварцевая печь; 9 - монохроматор.

Определение химических форм элементов на уровне следов связано с применением сложного, порой уникального оборудования, требующего высокой квалификации обслуживающего персонала, поэтому несмотря на важность информации о вещественном составе вод по ряду элементов, подобные показатели не являются нормативными - это проблема недалекого будущего. Однако и на современном этапе нельзя не учитывать возможность получения ошибочных результатов анализа при определении общего содержания элемента, которая может быть обусловлена отсутствием информации о реальном состоянии элементов в водах.

ГЛАВА 3. ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОД

Выводы исследователей, изучающих природные, сточные и питьевые воды, базируются на результатах количественного анализа. Достоверность полученной аналитической информации зависит от целого комплекса причин, среди которых:

- пробоотбор, его правильность и соответствие цели эксперимента;
- пробоподготовка, обеспечивающая количественный перевод определяемых компонентов в необходимую форму, удобную для анализа;
- собственно анализ (чаще всего инструментальный), его пределы обнаружения, правильность и воспроизводимость.

Проблемы пробоотбора и пробоподготовки уже обсуждались, поэтому предметом настоящего раздела являются вопросы, связанные с метрологическим обеспечением химического анализа. Суть последнего состоит в "создании и эффективном использовании систем и средств, обеспечивающих надежность результатов анализа" [1].

3.1. Основные метрологические характеристики методов анализа

Основными метрологическими характеристиками методик анализа в аналитической химии принято считать воспроизводимость, правильность, предел обнаружения и диапазон определяемых содержаний.

Воспроизводимость - метрологический параметр, характеризующий разброс результатов анализа относительно среднего значения. Она определяется случайными ошибками, обусловленными действием многих неконтролируемых факторов. Численно воспроизводимость характеризуется либо выборочной дисперсией S^2 , либо стандартным отклонением S , либо относительным стандартным отклонением $Sr = S/X$. Воспроизводимость зависит от определяемого содержания элемента и уменьшается с приближением к пределу обнаружения метода. В системе оценки качества вод различного состава (природных, питьевых и сточных) величины случайных погрешностей регламентируются государственным стандартом [124].

Правильность - отклонение среднего результата от надежно установленного (истинного) содержания элемента в анализируемом образце. Она характеризует качество анализа, определяемое величиной систематической погрешности. Для обнаружения систематической погрешности, как правило, применяют следующие способы:

- анализ стандартных образцов состава;
- сопоставление результатов, полученных различными аналитическими методами, базирующихся на различных физических принципах;
- различные варианты метода добавок.

3.2. Образцы сравнения и стандартные образцы состава

В инструментальном химическом анализе объектом измерения служит не состав, а некоторое свойство вещества (интенсивность линий спектра, оптическая плотность, электрохимические характеристики и т.д.). Связь между этими свойствами и концентрацией определяемого компонента устанавливают посредством градуировочного графика, для построения которого применяют образцы сравнения определенного состава для каждого конкретного случая, тип последних определяется условиями анализа (твердое вещество, раствор). Пожалуй среди инструментальных методов анализа только МС с изотопным разбавлением является безэталоновым, однако реализация этого метода связана с решением проблем другого рода, их обсуждение выходит за рамки настоящего обзора.

Важным условием, которое обязательно должно выполняться при использовании тех или иных образцов сравнения - их идентичность анализируемому образцу по составу, в противном случае необходимо убедиться в том, что различие в составе не изменяет результаты анализа. В меньшей степени взаимные влияния проявляются на уровне макро-компонентов, определение микроэлементного состава существенно зависит не только от присутствия макрокомпонентов, но и нередко от характера связи в соединении аналита (его химической формы).

Идеальный вариант анализа с точки зрения правильности - определение элемента в "чистом" растворе известного химического соединения определяемого элемента. Именно эти условия реализуются при разделении элементов с применением различных приемов концентрирования. Однако для аналитика наиболее привлекательны прямые инструментальные методы анализа, которые на первый взгляд представляются экономически обоснованными, хотя на практике нередко могут дать ошибочную информацию.

Правильность результатов анализа, как уже упоминалось, в значительной степени определяется соответствием образцов сравнения реальным объектам анализа. В наибольшей степени этому требованию отвечают стандартные образцы состава, которые представляют собой совершенный вариант образцов сравнения. Роль СО в системе обеспечения качества анализа огромна: они используются для градуировки, аттестации и поверки аналитических приборов и аттестации методик. Метрологическое назначение СО состоит в хранении и воспроизведении величин, характеризующих с максимально возможной точностью химический состав вещества.

В настоящее время подобные образцы созданы для природных вод, главным образом для морской аналитической химии. В эту серию входят образцы морской воды NASS-1, NASS-2 (открытое море), CASS-1 (прибрежное море), SLRS-1 (речная вода) [125 - 126]. Создание стандартных образцов состава для природных вод - задача очень сложная и трудоемкая. Для природных объектов, как правило, стандартным образцом является проба, состав которой охарактеризован различными инструментальными методами в различных аналитических лабораториях мира, число участников создания СО исчисляется сотнями. Полученную в результате межлабораторного анализа информацию подвергают статистической обработке по специальным программам, в результате чего отбрасываются неправдоподобные и малодостоверные данные, а остальные результаты усредняются и сертифицируются. Один из вариантов процедуры представления результатов межлабораторного эксперимента в рамках сертификации образцов сравнения описан в [127].

Сложность создания и хранения образцов сравнения природных вод определяет их высокую стоимость и недостаточную распространенность. Что касается сточных вод, то сама возможность существования СО маловероятна ввиду сложности и неопределенности состава самих объектов, хотя не исключена возможность стандартизации калибровочных образцов по отношению к данной отрасли промышленного производства. Для питьевых вод проблемы стандартных образцов состава те же, что и для природных.

К сожалению, на данный момент можно констатировать малую доступность СО природных вод для аналитиков-практиков, особенно в России из-за отсутствия отечественных образцов. К тому же образцы природных вод нередко различаются по минеральному составу ввиду сезонной и временной динамики, а также в зависимости от места отбора пробы [128]. Другими словами, даже сертифицированный СО природной воды не всегда идентичен по минеральному и органическому составу анализируемой пробе. По этой причине в аналитических лабораториях широко применяют унифицированные методы анализа, основанные на применении более простых СО, например, водные растворы солей. Однако упрощение калибровки не упрощает, а скорее усложняет саму процедуру создания методики анализа. На этой стадии необходимо выявить все возможные влияния макро- и матричных компонентов, а также найти способ их устранения или учета, например, путем разделения микро- и макроэлементов с применением экстракции, сорбции и других методов или путем введения макрокомпонентов в образцы сравнения на уровне, соответствующем его содержанию в пробе.

В подобных случаях применяют государственные стандартные образцы состава растворов ионов металлов и неметаллов, которые в свою очередь могут применяться в виде растворов и их смесей или использоваться для приготовления других серий. Например, для дуговой АЭС используют образцы сравнения на основе графитового порошка, на который нанесены рассчитанные количества растворов солей [51]. Информация о стандартных образцах состава растворов приведена в [125].

Гораздо более сложная проблема - стандартные образцы для определения химических форм элементов. Эта проблема не рассматривалась до 1990 г. Первые шаги в этом направлении предприняты канадскими исследователями (National Research Council of Canada), в результате чего сертифицирован стандартный образец состава речной воды (SLRS-1), содержащий As(III), As(V), диметиларсиновую кислоту, а также арсенохолин, тетраметиларсиновую и монометиларсионовую кислоты. По результатам исследования [129] их содержание в речной воде отвечает следующему соотношению: 71% всего мышьяка находится в виде первых трех из вышеперечисленных форм, на остальные приходится менее 5%. Оставшиеся неидентифицированными формы As составляют таким образом около 24%. Очень важной является информация о том, что соотношение химических форм в образце сохраняет постоянство в течение 13 месяцев.

3.3. Значение межлабораторного эксперимента в системе обеспечения качества химического анализа

Надежность получаемых аналитической лабораторией результатов связана с метрологическим обеспечением методов контроля. В международных стандартах на методы анализа регламентация точностных характеристик анализов в отличие от отечественной метрологической аттестации осуществляется по результатам межлабораторного эксперимента.

Межлабораторный эксперимент проводится в соответствии со стандартом ИСО 5725:1986 "Точность методов анализа. Определение повторяемости и воспроизводимости стандартного метода межлабораторными анализами" [130]. Этот стандарт регламентирует требования к планированию эксперимента, исполнителям, используемым стандартным образцам, обработке и независимой оценке достоверности результатов. Этот стандарт также предусматривает проведение межлабораторного эксперимента для оценки систематической погрешности методики, например, обнаружение матричных эффектов методом стандартных добавок. Специалистами Технического комитета ИСО/ТК 147 "Качество воды" разрабатывается комплекс стандартов, устанавливающих требования к аналитическим методикам, предлагаемым для стандартизации в Техническом комитете.

С позиции аналитической химии может быть дано определение межлабораторного анализа как "измерение одной и той же величины в различных лабораториях в соответствии с предварительно определенной программой, цели которой:

- оценка истинного значения измеряемой величины;
- оценка воспроизводимости и сходимости аналитического метода;
- анализ пригодности того или иного метода для решения данной аналитической задачи"

(VAMAS) [131].

Особенно велико значение межлабораторного эксперимента при определении следовых содержаний элементов (ppm-ppb и ниже), так как снижение концентрации определяемого элемента приводит не только к возрастанию случайной погрешности метода, но может привести и к появлению систематической погрешности. Источниками систематической погрешности в свою очередь могут служить различные стадии аналитической процедуры (табл. 3.1)

Разумная стратегия получения достоверной аналитической информации должна учитывать следующие положения:

- прямые инструментальные методы должны быть тщательно калиброваны. В наибольшей степени этому требованию отвечает анализ растворов. Однако используемый традиционно метод добавок свободен от систематической ошибки только, если калибровка имеет линейный характер, учтен фон, и концентрация добавки соответствует предполагаемой концентрации определяемого элемента. Не менее важно соответствие химической формы добавки химической природе определяемого элемента;

Т а б л и ц а 3.1

Источники систематических погрешностей в определении следов элементов

Пробоотбор	Пробоподготовка	Инструментальный анализ
1. Загрязнение из воздуха, посуды и реактивов 2. Адсорбция на стенках посуды для хранения	1. Загрязнение при разделении и концентрировании за счет реактивов, посуды, воздуха 2. Потери за счет сорбции, улетучивания	1. Взаимные влияния элементов и матрицы 2. Зависимость величины аналитического сигнала от химической формы аналита 3. Наложение сигналов 4. Возрастание фона 5. Несоответствие состава образцов сравнения и объекта анализа

- идеальный вариант определения микрокомпонента - выделение его в чистом виде, т.е. отделение от прочих компонент анализируемого объекта. В этом случае упрощается задача калибрования и устраняются межэлементные и матричные влияния;

- хорошая воспроизводимость результатов анализа не дает информации о его правильности. Последняя для определения следов элементов может быть подтверждена только путем анализа стандартного образца или сопоставлением результатов, полученных двумя и более независимыми методами, основанными на различных физических принципах.

Таким образом, в анализе вод решающая роль при оценке правильности метода принадлежит межлабораторному анализу. В зависимости от целей и возможностей межлабораторный эксперимент организуется в различных масштабах и может включать различное число участников (от нескольких единиц до нескольких сотен). С 1988 г. существует международная программа ИМЕР (International Measurement Evaluation Programme), инициированная и возглавляемая Институтом стандартных материалов и измерений Европейского сообщества. В ее рамках проводятся межлабораторные эксперименты по оценке реальных возможностей аналитических лабораторий в определении жизненно важных элементов. На **рис. 3.1** приведены результаты определения Рb в природной воде в рамках эксперимента ИМЕР-3 [132], участвовало 60 лабораторий из 15 стран, значения концентраций, полученные в каждой лаборатории, сравнивались с сертифицированными, полученными методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Выводы ИМЕР по результатам эксперимента:

- общий разброс данных составляет более чем 50% по отношению к сертифицированному значению и носит асимметричный характер;

- существует слабая зависимость, связывающая наличие предварительного опыта лаборатории в анализе природных вод, с близостью полученного результата к сертифицированному значению;

- разброс данных, полученных разными участниками, практически одинаков для всех элементов.

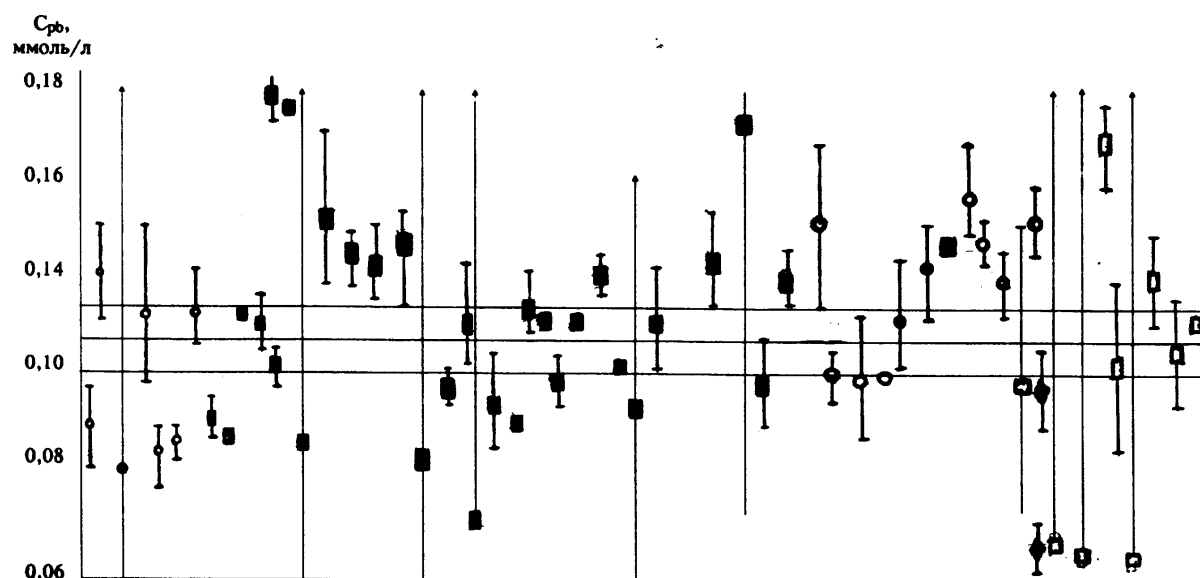


Рис. 3.1. Результаты эксперимента ИМЕР-3:

○ ААС; □ ZAAS; ■ ЭТА ААС; ◆ ИСП ААС; □ ИСП МС

В принципе можно говорить о наличии систематической погрешности анализа в тех случаях, когда статистическая оценка не подтверждает принадлежность результата к тому распределению, к которому принадлежит выборочное среднее (2-критерий и t-критерий) [133]. В отсутствии стандартных образцов состава межлабораторный эксперимент - единственный способ оценить правильность метода анализа, а значит и его пригодность для решения поставленной задачи.

3.4. Требования к лабораториям контроля качества воды методам анализа

Надежность получаемых аналитической лабораторией результатов связана с метрологическим обеспечением методов контроля и наличием значительной номенклатуры стандартных образцов в соответствии с числом контролируемых компонентов. Важную роль в признании результатов анализа отечественных лабораторий за рубежом играет внедрение систем обеспечения качества согласно стандарту ИСО серии 9000, предусматривающего разработку политики в области качества, которая направлена прежде всего на использование оптимальных методик, признанных на международном уровне. Внедрение стандартов ИСО серии 9000 служит гарантией стабильности результатов аналитической службы, при этом особое значение имеет документация технологии проведения анализа и допустимый разброс результатов. Управление качеством аналитического контроля предусматривает регулярную проверку состояния приборов и оборудования, а также квалификации персонала, занятого в аналитической службе. Сертификация системы управления качеством в аналитической лаборатории означает признание полученных в ней результатов другими странами, что в свою очередь позволяет участвовать в разработке новых методик анализа и в межлабораторном эксперименте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, современный химик-аналитик, занимающийся исследованиями в области аналитической химии природных, питьевых и сточных вод, имеет в своем распоряжении достаточный арсенал инструментальных методов, пригодных для определения концентраций макрокомпонентов, микроэлементов, а также их молекулярных и ионных форм. Однако при всем кажущемся многообразии современной аналитической техники следует крайне критично оценивать возможности инструментального метода для решения конкретной аналитической задачи.

Не всегда возможность достижения низких пределов обнаружения является гарантией успеха в проведении количественных определений, однако приближение к нижней границе определяемых концентраций всегда приводит к возрастанию случайной погрешности анализа и увеличивает риск появления систематической погрешности. В каждом конкретном случае необходимо реально оценивать потенциальные источники систематической погрешности и возможные пути ее устранения, в крайнем случае, количественного учета.

Для оценки правильности разрабатываемого метода анализа вод различного состава следует применять стандартный образец состава либо сопоставление с другими независимыми методами, основанными на различных физических принципах с применением различных приемов пробо-подготовки.

Для рутинных анализов, используемых главным образом для оценки качества природных, питьевых и сточных вод, разработан перечень стандартных методик, допущенных к использованию для определения содержания различных компонентов, в число которых входят макро- и микроэлементы, ионы, органические и неорганические соединения. Такой перечень существует на международном уровне (стандарты ИСО) и в масштабах России [134, 135]. В настоящее время он пересматривается, в процессе пересмотра устаревшие методики заменяются новыми. В [10] приведен указатель соответствия методик по стандартам ИСО аттестованным методикам, допущенным к использованию в России. Среди методов, надежно зарекомендовавших себя в практике анализа вод, атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, титриметрические, фотоколориметрические, а также электрохимические. При выполнении рутинных анализов вод по методикам, включенным в перечень, следует тщательно соблюдать все указанные рекомендации, в противном случае возникает риск получения ошибочных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. - М.: Наука, 1992. - 285 с.
2. Мур Д.В., Раммамутри С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - 286 с.
3. Sansoni B. Multi-element analysis for environmental characterization // *Ure and Appl. Chem.* - 1987. - Vol. 59. - P. 579 - 610.
4. Хорн Р.А. Морская химия. - М.: Мир, 1972. - 398 с.
5. Florence T.M., Battley G.E. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters with special reference to copper, lead, cadmium and zinc // *Talanta.* - 1977. - Vol. 24. - P. 157 - 158.
6. Захарова Э.А., Волкова В.Н. Инверсионная вольтамперометрия с УФ-облучением. Механизм дезактивации растворенного кислорода // *Журн. аналит. химии.* - 1985. - Т. 39, N 4. - С. 536 - 541.
7. Dorten W., Valenta P., Nurnberg H.W. A new photodigestion device to decompose organics in water // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1984. - Vol. 317, N 3. - P. 264 - 272.
8. Выбор способа пробоподготовки для анализа природных вод на содержание Zn, Cd, Pb и Cu методом инверсионной вольтамперометрии / Л.А. Хустенко, В.Н. Волкова, Э.А. Захарова, В.Е. Катюхин: Деп. рукопись / Том. гос. ун-т. - 1984. - 6 с.- (Рукопись деп. в ОНИИТЭХ им. Черкассы, N 425 XII-84 Деп).
9. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. - М., 1977. - Кн. 1, ч. 1. - С. 8 - 32.
10. Фомин Г.С., Ческис А.Б. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Справочник. - М., 1992. - 389 с.
11. ИСО 5667-2: 1982. Качество воды. Отбор проб. Ч. 2. Руководство по составлению методик выборочного контроля.
12. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. - М.: Химия, 1984. - 427 с.
13. ИСО 5667-4: 1987. Качество воды. Отбор проб. Ч. 4. Руководство по отбору проб из из естественных и искусственных озер.
14. ИСО 5667-5: 1991. Качество воды. Отбор проб. Ч. 5. Руководство по отбору проб питьевой воды и воды, предназначенной для производства пищевых продуктов и напитков.
15. ПМС 5667-10. Качество воды. Отбор проб. Ч. 10. Руководство по отбору сточных вод.
16. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 447 с.
17. Вода питьевая. Методы анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1994. - 226 с.
18. Kreisel W. Proceedings of II Russian-Ukrainian-German Analytical Symposium. 26.09 - 03.10.1993. Technical High Shcool, Darmstadt, Germany. - P. 197 - 205.

19. Tsalev D.L., Sperling M., Welz B. On-line microwave sample pre-treatment for hydride generation and cold vapour atomic absorption spectrometry. P. 2. Chemistry and applications // *Analyst.* - 1992. - Vol. 117. - P. 1735 - 1738.
20. Захарова Э.А., Волкова В.Н., Даниэль Л.Я. Фотохимическая подготовка проб при анализе вод на содержание тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением // *Завод. лаборатория.* - 1987. - Т. 53, N 9. - С. 11 - 13.
21. Unated States Environmental Protection Agency. Guide-lines establishing test procedures for the analysis of pollutants; microwave digestion // *Fed. Regist.* - 1992. - Vol. 57. - P. 41830.
22. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.: Химия, 1982. - 288 с.
23. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. - М.: Химия, 1971. - 272 с.
24. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. - Л.: Химия, 1991. - 255 с.
25. New methods for preconcentration and determination of heavy metals in natural waters / A. Zolotov, G.I. Malofeeva, O.M. Petrukhin, A.R. Timerbaev // *Pure and Appl. Chem.* - 1987. - Vol. 59. - P. 497 - 504.
26. Мицуике К. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / Под ред. Кузьмина Н.М. - М.: Химия, 1986. - 155 с.
27. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper, zinc and nickel in water treatment plant sludges by solvent extraction - inductively coupled plasma - AES / К. Yamagaku, Т. Takahashi, К. Yamada et al. // *Bunseki Kagaku.* - 1988. - Vol. 37. - P. 181.
28. Экстракционно-атомно-эмиссионное определение следов элементов в природных и сточных водах / М.И. Дегтев, Т.М. Хорькова и др. // *Гидрохим. материалы.* - 1989. -Т. 105. - С. 117 - 120.
29. Y.A. Zolotov, E.I. Morosanova et al. // *Microchim. Acta.* - 1984. - Vol. 3. - P. 398 - 408.
30. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди в речной воде с предварительным концентрированием каприновой кислотой и бензиламином / Т.А. Онищенко, И.В. Пятницкий и др. // *Журн. аналит. химии.* - 1985. - Т. 40, N 9. - С. 1595 - 1600.
31. Li Y., Van Loon J.C., Barefoot R.R. Precocentration of trace elements in potable liquids by means of a liquid membrane emulsion for flame atomic absorption determination // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 345, N 6. - P. 467 - 470.
32. Уолтон Г.Ф. Хроматографический анализ окружающей среды: Пер. с англ. - М.: Химия, 1979. - 517 с.
33. Blain L., Salin E., Boomer D. Probe design for the direct insertion of solid samples in the inductively coupled plasma atomic-emission and mass spectrometry // *J. Anal. Atomic Spectrometry.* - 1989. - Vol. 4, N 8. - P. 721 - 727.
34. Burba P., Willmer P-G., Klockenkamper Determination of trace metals in natural by AAS, ICP-OES and TXRF after multielement - preconcentration: a comparison // *Vom Wasser.* - 1988. - Bd 71. - S. 179 - 194.
35. Terada K., Matsumoto K., Inaba T. Preconcentration of copper, lead, cadmium and zinc ions from water with 2-mercaptobenzothiazole loaded on glass beads with the aid of collodion // *Anal. Chim. Acta.* - 1985. - Vol. 170, N 2. - P. 225 - 235.

36. Tissue T., Seils C., Kell R.T. Preconcentration of submicrogram amounts of metals from natural waters for X-ray-energy spectrometric determination using pyrrolidine carbodithioic acid // *Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 57, N 1. - P. 82 - 87.
37. Janousek L., Kellne R.J. Determination of Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and V in natural waters by AAS after their concentration by coprecipitation // *Chem. Listy.* - 1990. - Vol. 84, N 6. - P. 649 - 653.
38. Nakashima S. Simultaneous separation of tin and bismuth from water and seawater by flotation with thionalide // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1992. - Vol. 343, N 7. - P. 614 - 615.
39. Volland G., Tschopel P., Tolg G. Elektrolytische abscheidung im hydro-dynamischen system von ng-mengen eisen, cobalt, zink and wismut im graphitrohr // *Anal. Chim. Acta.* - 1977. - Vol. 90. - P. 15 - 23.
40. Determination of trace amounts of antimony in water by graphite furnace AAS with preconcentration on a trioctylphosphine oxide chemically modified electrode / T. Xu, J. Zhu, Z. Bei, L. Jin // *Fenxi Shiyanshi.* - 1988. - Vol. 7, N 9. - P. 1 - 5.
41. Shiowatana J., Matousek J.P. Electrodeposition on pyrolytic graphite platform for electrothermal atomic-absorption spectroscopic determination of labile lead in saline water // *Talanta.* - 1991. - Vol. 38, N 4. - P. 375 - 383.
42. Doidge P.S., Sturman B.T., Rettberg T.M. Hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ preconcentration in a graphite furnace in the presence of palladium // *J. Anal. Atomic Spectrometry.* - 1989. - Vol. 4, N 3. - P. 251 - 257.
43. Brockman A., Nonn C., Golloch A. New concept for hydride generation technique: electrothermal hydride generation // *Ibid.* - 1993. - Vol. 8, N 3. - P. 397 - 403.
44. Arsenic speciation in water by hydride cold trapping-quartz furnace atomic absorption spectrometry: an evaluation / R.J.A Van Cleuvenbergen, W.E. Van Mol et al. // *J. Anal. Atomic Spectroscopy.* - 1988. - Vol. 3, N 1. - P. 169 - 181.
45. Drews W., Weber W. Flow-injection system for the determination of nickel by means of MIP-OES after conversion to Ni(CO)₄ // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1989. - Vol. 332. - P. 862 - 865.
46. Bergmann K., Neidhart B. Speciation of organolead compounds in water samples by gas chromatography-atomic-absorption spectrometry after in situ butylation with tetra-butylammonium tetrabutylborate // *Ibid.* - 1996. - (in press).
47. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // *Журн. аналит. химии.* - 1964. - Т. 19, N 8. - С. 937 - 948.
48. Методы определения ртути и ряда тяжелых металлов в природных объектах / Т.С. Папина, Г.М. Варшал, Л.А. Долматова., И.Г. Юделевич // *Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор.* - Новосибирск, 1989. - С. 43 - 112.
49. Ma Y. Application of HG graphite furnace atomic absorption spectrometry. II Determination of trace mercury // *Fenxi Huaxue.* - 1993. - Vol. 21. - P. 303.
50. Water analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Micro-biological Water examination and Quality Assurance / Eds. W. Fresenius, K.E. Quentin, W. Schneider. - Berlin; New York; Tokyo: Springer Verlag, 1988. - 803 p.
51. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. - Новосибирск: Наука, 1980. - 224 с.

52. Balaram V. Characterization of trace elements in environmental samples by ICP-MS // Atomic Spectroscopy. - 1993. - Vol. 14, N 6. - P. 174 - 179.
53. Eaton A., Oelner G., Leong I. // Atom. Spectroscopy. - 1982. - Vol. 3. - P. 152 - 156.
54. Cresser M.S., Ebdon L., Dean J.R. Atomic spectrometry update-environmental analysis. 2 Water analysis // J. Anal. Atomic Spectrometry. - 1989. - Vol. 4, N 1. - P. 7R - 8R.
55. Weltz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic-absorption spectrometry. Part 2. Determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead, antimony, selenium and thallium in water // Ibid. - 1988. - Vol. 3, N 5. - P. 693 - 702.
56. Determination beryllium in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectroscopy / D.A. Lytle, M.R. Schock, N.R. Dues, J.U. Doerger // J. Am. Water Works Assoc. - 1993. - Vol. 85. - P. 77.
57. Direct graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of metals in sea water: application of palladium modifiers and a fractal approach to their analytical support / S. Sachsenberg, T. Klenke, W.E. Krumbein et al. // Anal. Chim. Acta. - 1993. - Vol. 279. - P. 241.
58. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Investigation and elimination of chloride interference on thallium in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. - 1988. - Vol. 60, N 23. - P. 2567 - 2572.
59. Improvement of Trace Aluminium Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Phosphoric Acid / C.L. Craney, K. Swatout, F.W. Smith, C.D. West // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 3. - P. 656.
60. Roe K.K., Froelich P.N. Determination of Ba in sea water by direct injection graphite furnace atomic absorption spectrometry // Ibid. - 1984. - Vol. 56, N 14. - P. 2724 - 2726.
61. Benling G., Yongming L. // Atomic Spectroscopy. - 1990. - Vol. 11. - P. 229.
62. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.Ф. Бейзель, Ф.И. Даамен, Г.Р. Фукс-Поль, И.Г. Юделевич // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - С. 1254 - 1279.
63. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.V. Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochim. acta Rev. - 1990. - Vol. 13, N 3. - P. 225 - 274.
64. Slavin W. Graphite furnace AAS. A source book, Perkinelmer Corp., Norwalk, 1984.
65. Slaveykova V., Tsalev D. On the way to more efficient thermal stabilisation of volatile analytes in electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry // XXVI Colloq. Spectroscopicum Internationale. - Bulgaria, 1989. - Vol. VI. - P. 225.
66. Berndt H. High pressure nebulization: a new way of sample introduction for atomic spectroscopy // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 311. - P. 321 - 323.
67. Berndt H., Schaldach G. Improvement of the power of detection in ICP-OES by a new way of sample introduction (hydraulic high pressure nebulization) // Ibid. - 1989. - Vol. 335. - P. 367 - 369.
68. Brown A.A., Roberts D.J., Kahokola K.V. Methods for improving the sensitivity in flame atomic absorption spectrometry // J. Anal. Atomic Spectrometry. - 1987. - Vol. 2, N 2. - P. 201 - 204.
69. Sutte E.D., Wolff E.W. Preconcentration method for electrothermal atomic absorption spectrometric analysis for heavy metals in Antarctic snow at sub-nanogram per kilogram levels // Anal. Chim. Acta. - 1992. - Vol. 258, N 2. - P. 229 - 236.

70. Andreae M.O. Determination of As species in natural waters // *Anal. Chem.* - 1977. - Vol. 49, N 6. - P. 820 - 823.
71. Uemoto M. Hydride generation apparatus for atomic spectrometry // *Kogyo Yosui.* - 1992. - Vol. 409. - P. 83.
72. Koller L. Determination of arsenic in water by atomic emission spectrometry using hydride generation technique // *Chem. Listy.* - 1992. - Vol. 86. - P. 563.
73. Fernandez B.A., Fernandez de la Campa, Sanz-Medel A. Improvement in mercury cold vapour atomic technique by resorting to organized assemblies and on-line membrane drying of vapour // *J. Anal. Atomic Spectrometry.* - 1993. - Vol. 8, N 8. - P. 1097 - 1102.
74. Howard A.G., Danilona-Mirzaians R. Trace metal preconcentration using a thioglycolate chelating resin // *Anal. Lett.* - 1989. - Vol. 22. - P. 257.
75. Pavski V., Corsini A., Landsberger S. Multi-element preconcentration of trace metals from natural waters by solvent extraction with an alkylated oxine (quinolin-8-ol) derivative // *Talanta.* - 1989. - Vol. 36, N 3. - P. 367 - 372.
76. Пилипенко А.Т., Самчук А.И. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ природных объектов // *Журн. аналит. химии.* - 1987. - Т. 42, N 7. - С. 1170 - 1179.
77. Development of an atomic fluorescence spectrometer for the hydride -forming elements / W.T. Corns, P.B. Stockwell, L. Ebdon, S.J. Hill // *J. Anal. Atomic Spectrometry.* - 1993. - Vol. 8, N 1. - P. 71 - 79.
78. Cresser M.S., Ebdon L., Deant J.R. Atomic spectrometry update-environmental analysis // *Ibid.* - 1988. - Vol. 3, N 2. - P. 1R - 28R.
79. Direct determination of lead and cadmium down to sup-pg/g level in Antarctic and Greenland snow and ice by laser atomic fluorescence spectrometry / C.F. Boutron, M.A. Bolshov et al. // *J. de Physique IV.* - 1991. - Vol.1, N 12. - P. 695 - 698.
80. Lahl H., Lavanchy Y. Hydrogeological application of trace-element analysis with ICP-AES for the characterization of ground water categories at the foot of the Swiss Jura between Lausanne // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1991. - Vol. 341. - P. 559.
81. Anderson J. Analysis of drinking water by ICP-AES with ultrasonic nebulizer // *Atomic Spectroscopy.* - 1992. - Vol. 13. - P. 93.
82. Huang B.L., Zhang Z.Y., Zeng X.J. A new nebuliser-hydride generation system for simultaneous multi-element inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - II. pH dependance of hydride forming elements // *Spectrochim. Acta, P B.* - 1987. - Vol. 42. - P. 139 - 145.
83. Broekaert J.A.C. Use of ICP atomic spectrometry for for water analysis // *Tech. Mess.* - 1992. - Vol. 59. - P. 147.
84. Application of inductively coupled plasma technique s and preconcentration to the analysis of atmospheric precipitation / T. Jickells, M.M. Kane et al. // *Anal. Proc.* - 1992. - Vol. 29. - P. 288.
85. Химико-атомно-эмиссионные методы анализа природных вод с использованием плазмы дуги постоянного тока и двухструйного плазматрона в качестве источников возбуждения спектров / О.В. Шуваева, А.С. Черевко, С.Я. Двуреченская, И.Г. Юделевич // *Химия в интересах устойчивого развития.* - 1994. - Вып. 2. - С. 507 - 510.
86. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Определение микроэлементов в незагрязненных природных водах байкальского региона методом атомно-эмиссионной спектроскопии // *Журн. аналит. химии.* - 1995. - Т. 50, N 10. - С. 1090 - 1095.

87. Mitchell P.G., Sneddon J. Direct determination of metals in milligram masses and microliter volumes by direct current argon plasma emission spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation // *Talanta*. - 1987. - Vol. 43. - P. 849 - 853.
88. Аполицкий В.Н., Арсентьев Н.С., Николаев А.Г. Об изменении напряженности электрического поля в столбе дугового разряда // *Журн. прикл. спектроскопии*. - 1973. - Т. 18. - С. 723 - 726.
89. Tolg G., Tschopel P. Power of Detection and Accuracy in Elemental Trace Analysis // *Anal. Sci.* - 1987. - Vol. 3. - P. 199 - 208.
90. Nakahara T., Morimoto S., Wasa T. Application of atmospheric pressure helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry with gas phase sample introduction to the continuous flow determination of bromine in sea water // *Ibid.* - 1991. - Vol. 7. - P. 463.
91. Nakahara T., Yamada S., Wasa T. Determination of total iodine in brines and sea waters by atmospheric pressure helium microwave-induced plasma atomic-emission spectrometry with continuous flow gas phase sample introduction // *Appl. Spectroscopy*. - 1991. - Vol. 45, N 9. - P. 1561 - 1563.
92. Falk H. FANES - New decision in AES // *Spectrochim. Acta*. - 1977. - Vol. 32B. - P. 437.
93. FANES - Test of applicability for the determination of heavy metals in river waters / S. Geiss, J. Einax, J. Mohr, K. Danzer // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1990. - Vol. 338. - P. 602 - 605.
94. Сабатовская В.Л. Спектральный анализ с горячим полым катодом: Автореф. дис. канд. хим. наук. - Новосибирск, 1980. - 32 с.
95. Shi-Kit C., Hsiaoming T., Montaser A. Tandem helium plasma spectrometry with a capacitively coupled discharge formed above a helium ICP // *Appl. Spectroscopy*. - 1989. - Vol. 43, N 1. - P. 92 - 95.
96. Brenner I.B., Taylor H.E., Garbarino J. Direct analysis of saline waters by ICP-MS. Experimental evaluation of interference effects // *Geol. Surv. Israel*, 30 Malkhe Israel St., Jerusalem 95501, Israel.
97. Hall G.E., Boomer D.W. Relative merits of two methods of sample introduction in ICP-MS: electrothermal vaporisation (ETV) versus the wire loop direct sample insertion device (DSID) // *Geol. Surv. Canada*, 601 Booth St., Ottawa, Ontario K1A 0E8, Canada.
98. Gregoire D. Determination of boron in fresh and saline waters by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. Atomic Spectrometry*. - 1990. - Vol. 5. - P. 623 - 626.
99. Yamasaki S., Tsumura A. Lanthanoids and actinoids in terrestrial water in Japan as determined by high-resolution ICP-MS with an ultrasonic nebulizer // *Anal. Sci.* - 1991. - Vol. 7. - P. 1135.
100. Tsumura A., Yamasaki S. Direct determination of rare earth elements and actinoids in fresh water by double-focusing and high resolution ICP-MS // *Radioisotopes*. - 1992. - Vol. 41. - P. 185.
101. Determination of ultratrace level of heavy metals in arctic snow by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / R.E. Sturgeon, S.N. Willie, J. Zheng et al. // *J. Anal. Atomic Spectrometry*. - 1993. - Vol. 8, N 8. - P. 1053 - 1058.
102. Колесов Г.М. Роль нейтронно-активационного метода анализа в исследовании состава объектов окружающей среды // *Активационный анализ в охране окружающей среды*. - Дубна, 1993. - Д 14-93-325. - С. 261 - 273.
103. Nazarov V.M., Peresedov V.F. Recent developments of radioanalytical methods at the IBR-2 Pulsed Fast reactor // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* - 1995. - Vol. 192, N 1. - P. 17 - 28.

104. Захарчук Н.Ф. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения ртути и ряда тяжелых металлов в природных объектах // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. - Новосибирск, 1989. - С. 74 - 112.
105. Каплин А.А., Пикула Н.П., Хустенко Л.А. Анализ природных и сточных вод электрохимическими методами // Методы анализа объектов окружающей среды: Сб. науч. тр. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 87 - 142.
106. Fries H., Getrost H. Organic reagents for trace analysis. - Darmstadt: E. Merck, 1975. - P. 453.
107. Environmental Inorganic Chemistry / Ed. K. J. Irgolic, A.E. Martell. - Florida: VCH Publisher, IDB, 1985. - 380 p.
108. Chemicals in the Aquatic Environment / Ed. L. Landner. - Berlin: Springer-Verlag, 1989. - 350 p.
109. Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Гидротермальные растворы и миграция ртути // Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. - Новосибирск: Наука, 1982. - С. 5 - 43.
110. Ebdon L., Hill S., Ward R.W. Directly coupled chromatography - atomic spectroscopy. P. 1. Directly coupled gas chromatography - atomic spectroscopy. A review // Analyst. - 1986. - Vol. 111. - P. 1113.
111. Ebdon L., Hill S., Ward R.W. Directly coupled chromatography - atomic spectroscopy. P. 2. Directly coupled liquid chromatography - atomic spectroscopy. A review // Ibid. - 1987. - Vol. 112, N 1. - P. 1 - 16.
112. Hou Y., Lu J. Determination of trace chromium (III) and chromium (VI) by tri-nbutyl phosphate extraction atomic absorption spectrometry // Fenxi Huaxue. - 1989. - Vol. 17. - P. 561.
113. Miwa T., Murakami M., Mizuike A. Speciation of copper in fresh waters // Anal. Chim. Acta. - 1989. - Vol. 219, N 1. - P. 1 - 8.
114. Ohyama J. Determination of trace amounts of tin and organotin compounds in environmental waters // Bunseki Kagaku. - 1989. - Vol. 38. - P. 119.
115. Stallard M.O., Cola S.Y., Dooley C.A. Optimisation of butyltin measurements for sea waters, tissue and marine sediments samples // Appl. Organomet. Chem. - 1989. - Vol. 3. - P. 105.
116. Liou D., Lou Y., Whang C. Determination of trace butyltin compounds in sea water by gas chromatography atomic absorption spectrometry // J. Chin. Chem. Soc. - 1992. - Vol. 39. - P. 217.
117. Chamsaz M., Khasawneh I., Winefordner J. Speciation and determination of tin (IV) and organotin compounds in sea water by hydride generation atomic absorption spectrometry with an electrically heated long absorption cell // Talanta. - 1988. - Vol. 35, N 7. - P. 519 - 523.
118. Amankwah S., Fasching J. Separation and determination of arsenic (V) and arsenic(III) in sea water by solvent extraction and atomic absorption spectrophotometry by the hydride generation technique // Ibid. - 1985. - Vol. 32, N 2. - P. 111 - 114.
119. Шуваева О.В., Коновалова Е.П. Определение химических форм мышьяка в природных водах методом микроколоночной ВЭЖХ // Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-94". Тез. докл. - Краснодар, 1994. - С. 103 - 104.
120. Hill S.J. Advances in coupled technique for speciation study // Anal. Proc. - 1992. - Vol. 29. - P. 399.
121. Lobinski R., Adams F.C. Ultratrace speciation analysis of organolead in water by gas chromatography-atomic emission spectrometry after in-linear preconcentration // J. Anal. Atomic Spectrometry. - 1992. - Vol. 7, N 6. - P. 987 - 998.

122. Lobinski R., Adams F.C. Sensitive speciation analysis of lead in environmental waters by capillary gas chromatography-microwave induced plasma-atomic-emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* - 1992. - Vol. 262, N 2. - P. 285 - 297.
123. Waldock M.J. Speciation of trace metals in environmental samples at the fisheries laboratory, Burnhamon-Crouch // *Microchim. Acta.* - 1992. - Vol. 109. - P. 23.
124. Государственный стандарт Союза ССР. Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. ГОСТ 27384-87. - М.: Изд-во стандартов, 1987. - 14 с.
125. Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. - Новосибирск: Наука, 1988. - 277 с.
126. Berman S.S. Marine Analytical Chemistry Standards Program. National Research Council of Canada. - Ottawa, 1987.
127. Pszonicki L. Evaluation of analytical interlaboratory comparisons and certification of reference materials // *Anal. Chim. Acta.* - 1985. - Vol. 176. - P. 213 - 227.
128. Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Немировский А.М. Химико-экологический мониторинг состояния пресноводных экосистем. 2. Сезонная и суточная динамика минерального состава вод Новосибирского водохранилища // *Химия в интересах устойчивого развития.* - 1994. - Т. 2, N 1. - С. 493 - 501.
129. Quantification of arsenic species in a river water reference material for trace metals by graphite furnace atomic absorption spectrometric techniques / R.E. Sturgeon, K.W. Siu, S.N. Willie, S.S. Berman // *Analyst.* - 1989. - Vol. 114, N 11. - P. 1393 - 1396.
130. ИСО 5725:1986 "Точность методов анализа. Определение повторяемости и воспроизводимости стандартного метода межлабораторными анализами".
131. VAMAS. Technical Report N 193/N 13. - Berlin, 1993. - 60 p.
132. Lamberty A., Bievre P.De., Moody J.R. The IRMM-International Measurement Evaluation Programme (IMEP): Realization of Traceability to the SI System by Field Laboratories // *Atomic Spectroscopy.* - 1994. - P. 107 - 108.
133. Дюерфелль К. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1969. - 247 с.
134. Перечень аттестованных и временно допущенных к использованию (до 1995 г.) методик определения содержания компонентов в природных и сточных водах / Гос. ком. СССР по охране природы. - М., 1990. - 30 с.
135. Перечень методик, внесенных в государственный реестр методик количественного химического анализа (по состоянию на 01.03.96 г.) / Гл. упр. аналит. контроля и метрол. обеспечения природоохранной деятельности при Минприроды России. - М., 1996. - 11 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Шуваева Ольга Васильевна - канд. хим. наук, старший научный
сотрудник ИНХ СО РАН,
тел. (8-383-2)35-59-65
E-mail: Olga@che.nsk.su

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	5
1.1. ВОДА КАК ОБЪЕКТ АНАЛИЗА, ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ	5
1.2. ПРОБООТВОР И ПРОБОПОДГОТОВКА КАК ВАЖНЕЙШИЙ ЭТАП АНАЛИЗА	7
1.2.1. <i>Отбор проб воды</i>	7
1.2.2. <i>Консервация и хранение</i>	9
1.2.3. <i>Концентрирование микроэлементов</i>	10
1.3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОД	16
ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ	23
2.1. НЕОБХОДИМОСТЬ ЗНАНИЙ О ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТ ВОД	23
2.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ	23
ГЛАВА 3. ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОД	28
3.1. ОСНОВНЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	28
3.2. ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА.....	29
3.3. ЗНАЧЕНИЕ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СИСТЕМЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	30
3.4. ТРЕБОВАНИЯ К ЛАБОРАТОРИЯМ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ И МЕТОДАМ АНАЛИЗА.....	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	34
ЛИТЕРАТУРА	35
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ	42

Шуваева Ольга Васильевна

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ
И ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА
ВОД РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox VenturaPublisher.
Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калюжной.

Подписано в печать 15.11.96. Формат 60Ф84/16.

Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 3,0.

Уч.-изд. л. 3,8. Тираж 400 экз. Заказ N 110.

Цена договорная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, к. 407.

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