Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 4–26.

Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор)

Р.П. Линник[1], П.Н. Линник[2], О.А. Запорожец[1]

[1]*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко; ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина; e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua*

[2]*Институт гидробиологии НАН Украины, пр. Героев Сталинграда, 12, 04210 Киев, Украина*

Рассмотрены основные методы разделения, концентрирования и детектирования сосуществующих форм металлов в природных водах. Критически оценены главные преимущества и недостатки используемых методов в контексте их применения для исследования состояния металлов в водах. Проанализированы существующие проблемы, возникающие при выделении и определении индивидуальных форм металлов.

Металлы оказывают существенное влияние на развитие гидробионтов и функционирование водных экосистем, поскольку многие из них входят в состав биоактивных соединений: витаминов, ферментов, гормонов. В то же время некоторые из них обладают мутагенными и канцерогенными свойствами, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности водных организмов. Определение общего содержания металлов в воде недостаточно для оценки ее токсичности как среды обитания. Связано это, прежде всего, с тем, что физиологическая роль металлов определяется не столько их биохимическими свойствами и концентрацией, сколько тем, в какой форме они находятся в водной экосистеме. Попадая в водоем, ионы металлов становятся активными участниками процессов, происходящих в нем. Они могут сорбироваться взвешенными частицами и/или гидроксидами железа и марганца, подвергаться гидролизу, окисляться или восстанавливаться, образовывать комплексы с неорганическими и органическими лигандами. Перечисленные процессы влияют в значительной степени на состояние металлов в природных водах и определяют широкое разнообразие их форм миграции (рис. 1).

В связи с этим, исследование распределения металлов среди сосуществующих форм в природных водах требует глубокого понимания аналитиком объекта анализа, правильного выбора методов детектирования, адекватной интерпретации полученных результатов. Не менее важное значение при этом имеют такие этапы, как отбор проб, их хранение и транспортировка [1, 2, 3]. Понятно, что наиболее достоверными являются результаты, полученные in situ, на месте отбора пробы. Но на практике это не всегда возможно. Для сохранения проб во время транспортировки к стационарной лаборатории их замораживают, добавляют консерванты и стабилизаторы. Эти операции, неизбежно приводящие к изменению pH, окислительно-восстановительного потенциала (Eh), ионной силы, обусловливают нарушение равновесия между сосуществующими формами металлов [4]. Как правило, большинство аналитических методик, в том числе и арбитражных, позволяют определять только общее содержание металлов в воде, а не отдельные их формы. К факторам, усложняющим определение отдельных форм металлов, нужно также добавить низкие концентрации определяемых металлов в поверхностных водах, наличие так называемого “фонового электролита” (макрокомпоненты воды – Na^+, K^+, Ca^{2+} и др.) и разнообразных, в том числе и высокомолекулярных органических соединений природного происхождения (например, гумусовых веществ, белковоподобных соединений, полипептидов и др.). Таким образом, сложность прямого определения отдельных форм металлов в природных водах обусловлена как сложностью объекта исследований, так и большим разнообразием их соединений в воде, недостаточной чувствительностью и ограниченной избирательностью многих аналитических методов. На данном этапе эта проблема решается путем разработки и использования различных схем исследования [5, 6–9], базирующихся на сочетании методов разделения отдельных форм металлов с методами определения их концентрации в полученных фракциях. В основе такого разделения могут быть положены различные свойства физико-химических форм металлов: размер, растворимость, сродство к твердой фазе или способность к комплексообразованию, заряд, гидрофобность и др. [1, 3]. Кроме того, каждая из таких схем предусматривает обоснованную, по мнению ее авторов, последовательность выполнения

© Р.П. Линник, П.Н. Линник, О.А. Запорожец

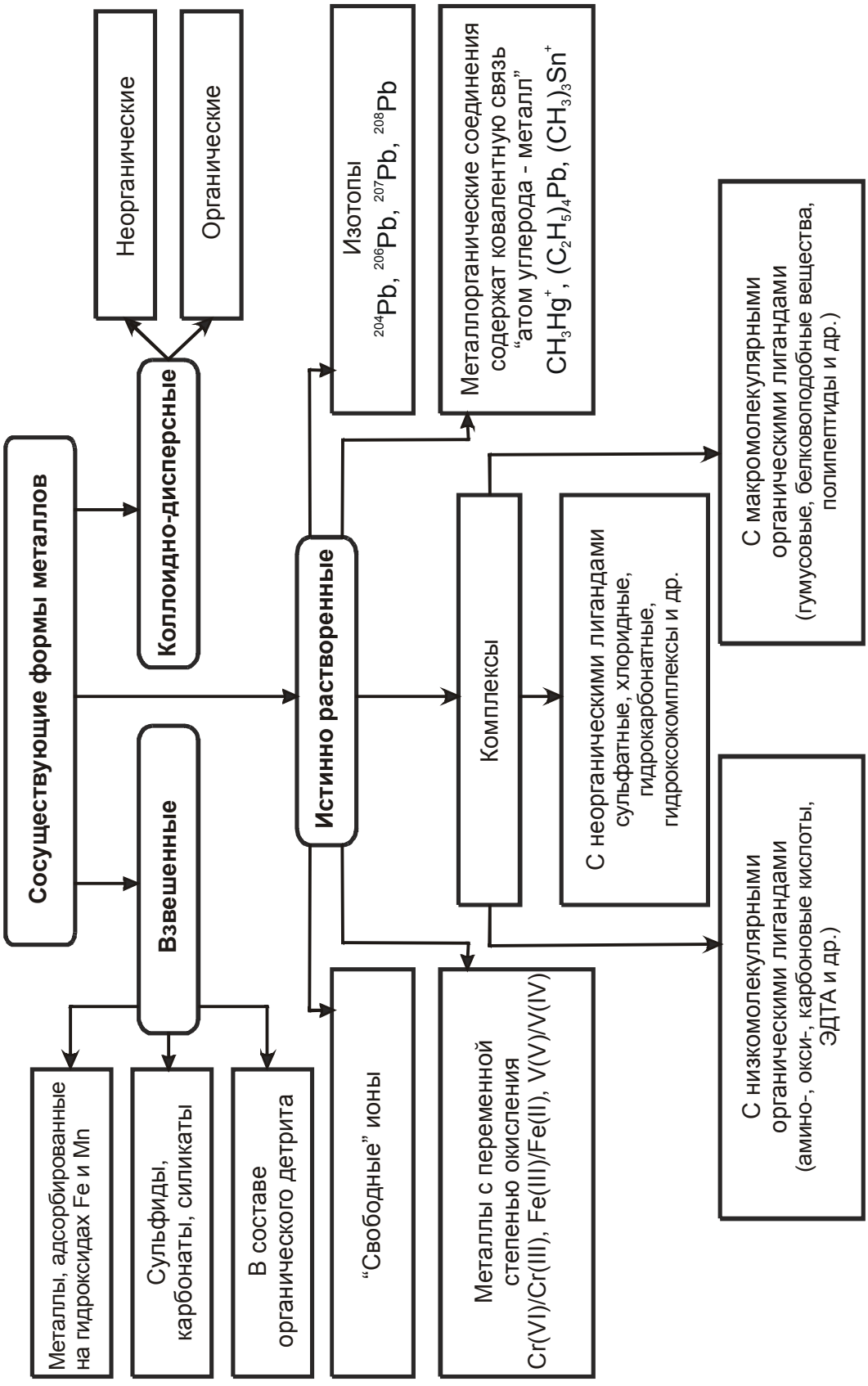

Рис. 1. Сосуществующие формы металлов в природных водах

наиболее важных этапов исследования, соблюдение которой является обязательным условием получения объективных данных относительно распределения металлов среди сосуществующих форм в природных водах. Особенно важным является максимальное сохранение и минимизация нарушения равновесного состояния, установившегося между сосуществующими формами металлов в природной воде.

Данный обзор посвящен основным методам разделения, концентрирования и определения сосуществующих форм металлов в природных водах, а также оценке их преимуществ и недостатков.

Методы разделения

Мембранная фильтрация (МФ) и ультрафильтрация

Для отделения истинно растворенных форм металлов от взвешенных и коллоидных частиц природных вод чаще всего используют метод МФ. Безусловно, деление форм металлов на взвешенные, коллоидные и растворенные считается достаточно условным, поскольку четко их разграничить практически невозможно, особенно это касается коллоидных и растворенных форм. Общепринято [1, 10, 11], что фильтрование проб через мембранные фильтры с диаметром пор 0,40–0,45 мкм обеспечивает отделение растворенных форм металлов от коллоидных и взвешенных.

Для разделения комплексных соединений металлов с различной молекулярной массой используют метод мембранной ультрафильтрации, в ходе которой из раствора отфильтровываются макромолекулы определенного размера [12]. Используют мембраны на основе целлюлозы, поливинилиденфторида, полиакрилонитрила и полисульфона с размером пор 1–14 нм. Их основной характеристикой является способность задерживать молекулы определенного размера, выражением которой является номинальная отсекаемая молекулярная масса (НОММ). Величина НОММ означает, что 90% незаряженных молекул сферической формы данной молекулярной массы будут задержаны на фильтре. В ходе фракционирования органических веществ и их комплексов с металлами пробы природной воды последовательно пропускают через ультрафильтры с различной величиной НОММ [13–16], находящейся в пределах 0,5–100 кДа. Несмотря на относительную простоту метода, его применение не лишено определенных недостатков. Так, вытянутые в длину незаряженные молекулы могут проникать через мембрану, НОММ которой меньше, чем молекулярная масса исследуемых веществ, в то время как молекулы, молекулярная масса которых ниже НОММ, но имеющие сферическую форму, могут ею задерживаться [12]. Это явление может быть причиной не совсем корректной оценки молекулярной массы комплексов металлов с органическими веществами, например гумусовыми [17], форма макромолекул которых зависит от многих факторов и при определенных условиях может отличаться от сферической [18].

Диализ и электродиализ

Эти методы основаны на разной скорости диффузии веществ через мембрану под действием концентрационного градиента (диализ) или электрического тока (электродиализ). Таким способом отделяют "свободные" ионы металлов и их низкомолекулярные соединения от высокомолекулярных комплексных соединений, которые не способны диффундировать через мембрану [1, 19]. Для отделения несвязанных ионов Cd и Cu от их комплексов с органическими комплексообразователями, в том числе и ГВ, методом диализа была разработана проточная система, основанная на использовании отрицательно заряженной мембраны и эффекта Доннана [20]. Для разделения несвязанных ионов Cu(II), Pb(II) и Cd(II) и их комплексов с ГВ был применен циркуляционный вариант диализа [21]. К сожалению, разделение методом диализа достаточно продолжительное, поэтому существует опасность нарушения равновесия между сосуществующими формами металлов. Электродиализ позволяет ускорить разделение. Однако результаты этого разделения могут быть не вполне корректными из-за миграции к катоду низкомолекулярных катионных комплексов.

Газовая хроматография

Для разделения металлорганических соединений, в частности метил- и диметилртути, бутил- и фенилолова, тетраалкилсвинца и некоторых других чаще всего используют газовую хроматографию (ГХ) [4, 22, 23]. Содержание металлорганических соединений в природных водах колеблется в пределах от нескольких пикограммов до нескольких нанограммов в 1 л [23, 24], что обусловливает необходимость их предварительного концентрирования. С этой целью используют различные способы. В случае ртутьорганических соединений применяют сорбцию на

сульфгидрильных хлопчатобумажных волокнах [25], хромосорбе [26], полимерном сорбенте, модифицированном дитиокарбаматом [27, 28]. Олово- и свинецорганические соединения концентрируют, экстрагируя гексаном или пентаном их комплексные соединения с диэтилдитиокарбаматом или тропололоном [29–35]. Для селективного извлечения и концентрирования металлорганических соединений ртути, олова и свинца предложен также метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) [23]. Соединения алкилолова чаще всего отделяют при помощи полидиметилсилоксановых волокон, а свинецорганические – адсорбентами, содержащими дитизонатные или дитиокарбаматные функциональные группы [36–39]. Волокна с адсорбированными веществами переносят в ГХ инжектор, где проводят термическую десорбцию и анализ. Концентрирование металлалкильных соединений из проб природной воды осуществляют также методом криофокусирования [24]. Для этого пробы непосредственно на месте отбора обрабатывают тетрагидроборатом натрия ($NaBH_4$), переводят металлы в летучие гидриды, которые затем улавливают с помощью U-образной криогенной ловушки при температуре –196°С и транспортируют в лабораторию для проведения анализа.

В объектах окружающей среды, в том числе и природных водах, металлорганические соединения Hg, Sn, Pb в большинстве случаев представлены полярными формами. Перед ГХ разделением их переводят в менее полярные и термически устойчивые соединения [23]. Для этого используют реактив Гриньяра (например, C_3H_7MgCl,C_4H_9MgCl), $NaBH_4$, $NaB(C_2H_5)_4$, $NaB(C_3H_7)_4$, $NaB(C_6H_5)_4$, $(C_4H_9)_4NB(C_4H_9)_4$ [24–39]. Эту операцию проводят одновременно с концентрированием или после него. В первом случае используют, как правило, тетрагидро- и тетраалкилбораты, а гидриды или алкилпроизводные металлов образуются непосредственно в водной среде и затем экстрагируются органическим растворителем или выделяются методом ТФМЭ [26, 30, 33–36, 40–43]. В другом случае, для получения соответствующих алкилпроизводных металорганические соединения, сконцентрированные одним из указанных выше методов, обрабатывают реактивом Гриньяра [25, 31, 32, 35, 38]. С последним реагирует также Pb^{2+}, образуя не только основные продукты (например, $(C_4H_9)_4Pb$), но и соединения типа $CH_3(C_4H_9)_3Pb$ и $C_2H_5(C_4H_9)_3Pb$, являющиеся результатом реакций трансалкилирования [23]. Маскируют Pb^{2+} добавлением ЭДТА [34].

Недостатком ГХ разделения металлорганических соединений, в частности Sn и Pb, является высокий фоновый сигнал, обусловленный загрязнением анализируемых проб олово- и свинецорганическими соединениями при контакте с пластиковыми емкостями и полипропиленовой основой картриджей для твердофазной экстракции (ТФЭ), а также реактивами, используемыми в пробоподготовке [44, 45].

Ионообменная хроматография

Метод ионообменной хроматографии (ИОХ) в большинстве случаев применяется для фракционирования органических веществ природных вод [9, 46]. В то же время он может использоваться и для определения форм металлов в случае сочетания с высокочувствительными методами детектирования [8, 47–49]. Ионообменные материалы позволяют не только разделять разные формы металлов (“свободные” ионы, комплексы с РОВ), но и изучать их лабильность, определять константы устойчивости комплексных соединений металлов с различными лигандами природного и антропогенного происхождения. Чаще всего для этой цели используют коммерчески доступные ионообменники (Dowex, Amberlite XAD, Chelex, целлюлозные иониты и др.). В ходе фракционирования происходит также концентрирование сосуществующих форм металлов, степень которого составляет от нескольких десятков до сотен раз [50].

Метод ИОХ был использован для определения содержания в воде “свободных” ионов металлов и комплексов с ГВ [51]. Предложено две системы последовательно соединенных колонок, заполненных анионо- и катионообменниками. Первая система состояла из слабоосновного анионообменника (DEAE Sephadex A-25) с макропористой структурой и гидрофильной основой и катионообменника Chelex 100 с иминодиацетатными функциональными группами. Вторая система колонок была заполнена сильноосновной анионообменной смолой Dowex 1x8, в состав которой входят четвертично-аммониевые функциональные группы, и катионообменником Chelamine Metalfix – органическим полимером с 1,4,7,10,13-пентаазотридекановыми группами. Система колонок, заполненных ионитами Sephadex A-25 и Chelex 100, оказалась более эффективной. Недостатком анионообменника Dowex 1x8 является невысокая емкость и необратимое удерживание ГВ. Катионообменник Chelamine Metalfix, по сравнению с Chelex 100, характеризовался неудовлетворительной воспроизводимостью результатов и меньшей эффективностью извлечения катионов металлов.

Анионообменная смола предложена для выделения Cr(VI) и Cr(III) после перевода последнего в анионный комплекс с ЭДТА [52]. В другой работе [53] для извлечения Cr(VI) использовали анионит Dowex 1x8 и активированный оксид алюминия, а для отделения Cr(III) – катионообменники Dowex 50Wx8, Zerolite Decalso (алюмосиликат натрия) и Al_2O_3. Более эффективным в обоих случаях оказались иониты Dowex. Перспективным для определения "свободных" ионов Cd(II) и Zn(II) и их комплексов с ГВ оказался катионит Dowex 50Wx4, что было показано на примере речных вод Швеции и Норвегии [54].

Для концентрирования и определения "свободных" ионов Cr, Ni, Cu, Cd, Pb и их комплексов с ГВ в озерной воде использовалась колонка с ионообменником Amberlite XAD-16 [55]. Следует отметить, что применение смол типа Amberlite XAD для выделения ГВ и их комплексов с металлами из природных вод ограничивается рядом факторов [56, 57]. Так, макропористая структура этих материалов обусловливает возникновение так называемых эксклюзионных эффектов для макромолекул и необратимой агрегации комплексов металлов в порах, а необходимость подкисления проб приводит к частичной диссоциации комплексов металлов. Кроме этого, возможна также сорбция "свободных" ионов металлов полярными примесями, содержащимися в смолах.

Для определения металлов, связанных в комплексы с ГК и ФК, авторы [57] получили анионообменный материал на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Указанный анионообменник позволяет выделять такие комплексы при значениях pH, характерных для природных вод. К тому же сорбция "свободных" ионов металлов в этих условиях не происходит.

Для исследования анионных комплексов металлов предложена методика, основанная на использовании синтетического гидрофильного четвертично-аммониевого анионообменника в сочетании с градиентным элюированием раствором NH_4NO_3 [58]. Выбор нитрата аммония в качестве элюента позволяет изменять значение его pH от кислого до слабощелочного без ухудшения элюирующей способности, а также использовать для послеколоночного детектирования металлов метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) благодаря термической нестабильности NH_4NO_3.

Для исследования комплексообразования алюминия с ГК и ФК авторы [59] использовали полимерные катионообменники с сульфопропильными и этилкарбоксильными группами и анионообменники с триметиламинопропильными и диэтиламиноэтильными группами. Сосуществующие формы Al, в том числе и неорганические, выделяли на катионите Chelex-100 с иминодиацетатными функциональными группами [60, 61]. Этот ионит довольно часто применяют для изучения лабильности сосуществующих форм металлов, в частности их комплексов с РОВ [62]. Так, для характеристики лабильности растворенных форм Cd, Cu, Pb и Zn предложена схема [63], предусматривающая извлечение катионов металлов на колонке со смолой Chelex-100 в Ca^{2+}-форме с последующим их элюированием и детектированием методом анодной инверсионной вольтамперометриии (АИВ). Количественными характеристиками лабильности служили степень и скорость извлечения металла из состава комплексов ионообменником. Сосуществующие формы указанных металлов разделили на четыре категории: "очень лабильные" (определяются методом АИВ в пробах воды без предварительной их обработки), "среднелабильные" (извлекаются ионитом в динамических условиях), "медленно лабильные" (сорбируются в статических условиях на протяжении 72 часов) и "инертные" (определяются методом АИВ только после обработки пробы смесью HNO_3 и $HClO_4$).

Для изучения лабильности комплексов металлов с ГВ П. Бурба с коллегами [64–67] использовали ионообменные материалы на основе целлюлозы с иммобилизованными триэтилентетраминпентауксусной кислотой (ТЕТПА), 1-(2-гидроксифенилазо)-2-нафтолом (ГИФАН), а также Fe(III)-ГИФАН и Fe(III)-Chelex. Для функциональных групп ГИФАН-целлюлозы доступными являются металлы преимущественно из состава внешней сферы макромолекул ГВ (так называемые слабосвязанные комплексы). Использование указанных ионообменников в статических и динамических условиях позволило исследователям получить ряды лабильности комплексов металлов с ГВ. Например, в случае ГИФАН- и ТЕТПА-целлюлоз эти ряды выглядят следующим образом:

$$Mn>Zn>Co>Pb>Ni>Cu>>Al>Fe \text{ и}$$
$$Cd\approx Mn(II)>Zn>Pb>Co>Ni>Cu.$$

Ионообменные материалы Fe(III)-ГИФАН и Fe(III)-Chelex оказались непригодными для разделения смеси ГВ и их комплексов с металлами вследствие необратимого взаимодействия ионообменников с молекулами ГВ [67]. Такого рода исследования дают возможность получать информацию о термодинамической и кинетической устойчивости комплексных соединений.

Эксклюзионная и гель-хроматография

Наиболее распространенным методом фракционирования растворенных форм металлов по их размеру и молекулярной массе является эксклюзионная (ЭХ) или гель-фильтрационная (ГФХ), или гель-проникающая хроматография (ГПХ). ЭХ – разновидность жидкостной хроматографии, основанной на эффекте исключения (эксклюзии) гелем молекул, размер которых больше диаметра его пор [22, 68]. Названия ГФХ и ГПХ используют, преимущественно, в случае применения для разделения различных гелей (например, на основе декстрана, агарозы или синтетических полимерных материалов) и работе при относительно невысоких величинах давления. Термин ЭХ (в англоязычной литературе size exclusion chromatography – SEC) чаще всего употребляют в случае использования материалов на основе пористого силикагеля и высоких значений рабочего давления и скорости элюирования. Известны случаи, когда, работая с однотипными хроматографическими матрицами практически в одинаковых условиях, разные исследователи используют как одно (ГПХ), так и другое (ЭХ) названия [69, 70].

Метод ГПХ вначале использовался для исследования РОВ природных вод после их фракционирования по молекулярной массе [9]. Позже в полученных фракциях начали определять содержание металлов, получая таким образом данные об их распределении среди комплексов с РОВ различной молекулярной массы [1, 71].

Для оценки молекулярной массы РОВ и их комплексов с металлами колонки с гелем предварительно калибруют при помощи стандартных веществ с известной молекулярной массой. В большинстве случаев используют наборы глобулярных белков, в состав которых входят, например, гаммаглобулин (169 кДа), альбумин (67 кДа), овальбумин (43 кДа), рибонуклеаза (13,7 кДа), цитохром С (12,4 кДа) [68, 69, 72–76]. Используют также полиакрилаты, полиметилметакрилаты, полиэтиленгликоли, полисахариды, полидекстраны, полистиролсульфонаты и некоторые другие вещества [70, 74, 75, 77–80]. Очевидно, что для адекватной оценки молекулярной массы исследуемых веществ стандарты для калибровки колонки должны иметь структуру и химический состав, наиболее близкий к аналогичным параметрам РОВ исследуемых вод. Важность данного вопроса можно продемонстрировать на примере ГВ (ГК и ФК), на изучении комплексообразования которых с ионами металлов сконцентрировано внимание многих исследователей. Интерес именно к этим органическим веществам обусловлен их доминированием в составе РОВ большинства поверхностных природных вод [1, 81, 82]. ГК и ФК – это природные супрамолекулярные полиэлектролиты с нерегулярной гетерогенной структурой [77, 81]. Гидродинамический размер ГВ (а именно он является определяющим при разделении веществ методом ГПХ) зависит от степени нейтрализации заряда их молекул и может изменяться в зависимости от pH, ионной силы раствора, степени связывания с ионами металлов и степени гидратации [69]. Поэтому подобрать вещества, подобные по строению и составу к ГВ, достаточно сложно. По мнению И.В. Перминовой с соавторами [70, 77], среди веществ, которые чаще всего используют для калибровки ГПХ-колонок, только полиэтиленгликоли, неионогенные полидекстраны и заряженные полистиролсульфонаты удовлетворяют данному требованию и могут использоваться в качестве наиболее адекватных стандартов для ГВ. Считается, что при pH 6,8 и концентрации фонового электролита 0,1 моль/л молекулы ФК имеют почти идентичную полистиролсульфонатам спиралевидную конфигурацию [74]. Однако авторы [79] отмечают, что, в отличие от ФК, полистиролсульфонаты характеризуются намного большим содержанием ароматического углерода и отличаются количеством поперечных связей в молекуле, разветвлением полимерной цепи и плотностью заряда.

От выбора стандартных веществ зависит оценка такой величины как степень полидисперсности ($\overline{M}_n/\overline{M}_w$, где $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ – соответственно среднечисловая и средневесовая молекулярная масса) ГВ. Авторы [74] для калибровки колонки использовали 23 органических вещества, среди которых были фенолкарбоновые кислоты, сахароза, цианокобаламин, полистиролсульфонаты различной молекулярной массы, полиэтиленгликоль (7,5 кДа), глобулярные белки и др. Оказалось, что рассчитанный коэффициент был практически одинаковым в обоих случаях: при использовании для калибровки колонки всех модельных соединений, и одних только полистиролсульфонатов, хотя значения $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ в последнем случае были несколько меньшими. Коэффициент полидисперсности был значительно меньшим лишь в случае использования белков. Таким образом, использование для калибровки ГПХ-колонок белков может быть причиной ошибочной оценки молекулярной массы ГВ. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по выбору стандартов для фракционирования проб природных вод, которые, кроме ГВ, содержат также и другие

классы органических соединений с различной молекулярной массой. Возможно в этом случае для калибровки колонок следует использовать вещества не только одного гомологического ряда, а набор разных по структуре и составу веществ.

Не менее важное значение в ГПХ имет выбор подвижной фазы. Наиболее эффективным считается такой элюент, который обеспечивает не только хорошее элюирование исследуемых веществ, но и позволяет избегать электростатических взаимодействий с гелем [68, 70, 77]. Указанным критериям удовлетворяют 0,1 моль/л раствор NaCl, 0,05 моль/л раствор $NaNO_3$ с pH 7, растворы KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 с концентрацией 0,002 моль/л и pH 6,8, а также 0,028 моль/л фосфатный буфер [70, 79].

Кроме определения молекулярной массы комплексных соединений металлов с РОВ природных вод, метод ГПХ также используют для оценки комплексообразующей способности РОВ и определения условных констант устойчивости комплексов металлов с ними [1]. Роль ГПХ в таких исследованиях состоит в разделении комплексных соединений и "свободных" ионов металлов с последующим определением концентрации последних одним из подходящих методов детектирования. Это особенно важно в тех случаях, когда отсутствуют надежные методы прямого определения концентрации "свободных" ионов металлов.

Капиллярный электрофорез (КЭ)

Интенсивное развитие метода началось в 80-х годах XX столетия и было обусловлено появлением капилляров с малым внутренним диаметром и переходом к прямому спектрофотометрическому детектированию исследуемых компонентов непосредственно в капилляре [83]. Разделение в данном случае достигается за счет различной способности ионов разных металлов к миграции в капилляре, заполненном электролитом. Поскольку диаметр капилляра и ширина области электростатического градиента двойного электрического слоя возле его стенок близки, подвижность ионов определяется двумя потоками электролита – электрофоретическим и электроосмотическим [84].

В сочетании с высокочувствительными методами детектирования КЭ является мощным и относительно простым средством для исследования состояния металлов в природных водах [85–90]. Основными его преимуществами являются высокая разрешающая способность, экспрессность, минимальный расход реактивов, простая пробоподготовка, использование малых объемов проб и низкая, по сравнению с хроматографическими колонками, стоимость капилляров. Учитывая сказанное, можно констатировать, что КЭ является выгодной альтернативой ИОХ, поскольку позволяет за один прием быстро и с высокой эффективностью разделять анионные, катионные и нейтральные соединения различной природы и молекулярной массы.

Значительная часть публикаций, касающихся использования КЭ в анализе сосуществующих форм элементов, посвящена разделению и определению металлов в разных степенях окисления [83, 91, 92]. В то же время перспективным является также использование метода для определения металлорганических соединений [83, 89], разделения "свободных" ионов металлов и их комплексов с неорганическими и органическими лигандами [83], в том числе с ГВ [93] и металлотионеинами [90, 94]. В большинстве случаев для разделения сосуществующих форм металлов используют кварцевые капилляры с полимерным покрытием (полиамидным, полиакриламидным) или без него длиной 60–100 см и внутренним диаметром 50–75 мкм. Внешний диаметр капилляров составляет 320–375 мкм. Оптимальным считается напряжение в пределах 20–30 кВ.

Определение валентного состояния металлов при помощи КЭ основано на предварительном их взаимодействии с органическими реагентами. При этом образуются комплексы, содержащие ионы металлов в разных степенях окисления и характеризирующиеся, соответственно, различной миграционной способностью. Кроме этого, для них характерны более высокие, по сравнению с незакомплексованными ионами, значения молярного коэффициента поглощения, что является важным в случае фотометрического способа детектирования исследуемых веществ. Вследствие комплексообразования уменьшается также влияние электростатических взаимодействий "свободных" ионов с ионизированными силанольными группами стенок капилляра. С другой стороны, при добавлении в систему комплексообразователя возникает риск сдвига равновесия между разными валентными формами металлов. В практике исследований используют в основном полидентатные органические реагенты, комплексы которых с металлами поглощают в УФ или видимой областях спектра. Так, в работах [92, 95] исследована возможность использования КЭ для разделения ионов Cr(VI) и Cr(III), V(V) и V(IV), Fe(III) и Fe(II) после комплексообразования с аминополикарбоновыми кислотами с детектированием поглощения в УФ-области. В основе КЭ-разделения Cr(VI) и Cr(III)

лежит способность последнего образовывать устойчивые анионные комплексы с ЭДТА, циклогексан-1,2-диаминотетрауксусной (ЦДТА) и диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА) кислотами или гетерополианионы с молибдатом натрия, которые поглощают в УФ-области. При этом хромат-ионы не взаимодействуют с комплексонами и молибдат-ионами. Однозарядные комплексы Cr(III) с ЭДТА и ЦДТА и хромат-ионы характеризуются различной миграционной способностью в условиях КЭ, что позволяет разделять их в течение 10 мин. Использование ДТПА в качестве комплексообразователя позволяет сократить время разделения до 5 мин, что обусловлено большей миграционной способностью двухзарядного комплекса Cr(III)-ДТПА по сравнению с однозарядными.

Для разделения V(V) и V(IV) лучшим комплексообразующим реагентом оказался ЭДТА. При pH≈4 комплексы VO_2ЭДТА$^{3-}$, VOЭДТА$^{2-}$ и V(V)-ЭДТА характеризуются различным временем миграции, что обеспечивает их эффективное разделение [95].

Использование *о*-фенантролина в качестве комплексообразователя для Fe(II) и ЭДТА или ЦДТА для Fe(III) позволило избежать процессов окисления-восстановления в системе и достичь эффективного разделения этих форм металла методом КЭ [95].

Широкое внедрение КЭ для исследования сосуществующих форм элементов ограничивается рядом факторов [86]. Среди них недостаточно развитая методология подготовки проб, которая могла бы обеспечить устойчивость исследуемых форм и устраняла бы влияние компоненов матрицы; относительно невысокая чувствительность детекторов, которыми комплектуются серийные приборы; ограниченный круг методологических приемов концентрирования микроколичеств отдельных форм элементов; отсутствие унифицированных подходов к контролю за сохранением равновесия между сосуществующими формами и обеспечению качества анализа.

Методы разрушения органических соединений

Как известно, находящиеся в природных водах металлы образуют с РОВ комплексные соединения различного состава и устойчивости. Определение общей концентрации растворенных форм металлов, а также их содержания в отдельных фракциях предусматривает предварительное разрушение РОВ, прежде всего, методами сухого и "мокрого" сжигания. В первом случае пробу выпаривают досуха с последующим прокаливанием образующегося остатка. Метод "мокрого" сжигания предусматривает выпаривание воды, подкисленной смесью концентрированных азотной и серной кислот [96, 97]. Иногда добавляют также хлорную кислоту или другие окислители, например, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2. Для ускорения окисления РОВ используют катализаторы, такие как $AgNO_3$, NH_4VO_3 и др. Недостатками химических методов разрушения РОВ являются, прежде всего, их трудоемкость и продолжительность. Кроме того, подобная обработка проб неизбежно приводит к потере летучих компонентов и обусловливает загрязнение исследуемых растворов примесями, содержащимися в реактивах [1, 97]. Учитывая сказанное, более перспективными для разрушения РОВ являются физические методы. Их использование позволяет интенсифицировать разрушение органических веществ, избежать дополнительного загрязнения проб или свести таковое к минимуму, упростить создание автоматизированных систем, которые охватывают все стадии анализа – от отбора проб до получения результатов [1, 98].

Особенно широкое использование в аналитической практике получил простой и экспрессный метод фотолиза с использованием УФ-облучения. Фотохимическое окисление органических веществ происходит по радикальному механизму [99, 100]:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H^* + OH^*,$$

$$OH^* (H^*) + RH \rightarrow H_2O (H_2) + R^*.$$

В большинстве случаев в качестве источника излучения применяют ртутные лампы низкого и высокого давления различной мощности [99, 101, 102], однако возможно использование также ксеноновых [99, 100] и кадмиевых [103] ламп. Ртутные лампы низкого давления излучают свет преимущественно с длиной волны 245 нм. Его доля в спектре такой лампы составляет около 90%. Спектр излучения ртутных ламп высого давления характеризуется более широким диапазоном длин волн – от 200 до 435 нм, кроме того, они имеют значительно большую интенсивность [104]. Использование ламп высокого давления приводит к нагреванию исследуемых растворов, что считается их недостатком, поскольку в этом случае происходит интенсивное испарение проб [101]. В то же время, экспериментальные исследования показали, что повышение температуры фотолиза позитивно влияет на его эффективность [104–106]. Добавка к пробам окислителей, например, H_2O_2, O_3, $K_2S_2O_8$, ускоряет деструкцию РОВ за счет образования под действием УФ-излучения дополнительных радикалов, которые являются

активными окислителями органических соединений [100, 102, 104–112]:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^*;$$
$$3O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow 2OH^* + 4O_2.$$

Наибольшая эффективность фотохимических реакций наблюдается в кислой среде [106]. Поэтому деструкцию РОВ при помощи УФ-облучения выполняют преимущественно при pH 1–2 [1, 104, 106]. Продолжительность фотолиза зависит от типа органического вещества, интенсивности УФ-излучения, наличия окислителей, некоторых других факторов и может составлять от нескольких минут до нескольких часов [101, 102, 104, 105, 109, 111–114].

В последнее время интенсивно развивается метод разрушения органических веществ под действием микроволнового излучения [115]. Для деструкции РОВ используют те же реактивы (например, кислоты и их смеси), что и в случае обработки проб в условиях обычного термического нагревания. Разрушение органических матриц можно проводить как в закрытых, так и в открытых системах. В отличие от традиционного термического, микроволновое нагревание характеризуется высокими объемными и временными градиентами, разной способностью растворов с различным составом поглощать энергию излучения. Кроме того, под действием электромагнитного микроволнового поля происходит ориентация заряженных частиц и диполей раствора, что влияет на их взаимодействие. Среди факторов, способствующих интенсификации микроволнового разрушения органических веществ, можно назвать быстрое и равномерное нагревание реакционной смеси, превышение температуры кипения, соответствующей давлению в системе и др. Использование закрытых и проточных систем позволяет избежать потерь элементов, что особенно актуально в случае летучих форм металлов, например, металлорганических соединений.

Разрушение органических веществ достигается также под действием ультразвука (УЗ). Деструкция РОВ в этом случае происходит при участии радикалов, образующихся за счет энергии кавитационных пузырьков, возникающих в процессе УЗ-обработки [116]. Практически полное (>95%) разрушение органических веществ достигается при обработке исследуемых растворов УЗ с частотой 18–44 кГц на протяжении не менее 20 с. Интенсивность УЗ при этом должна быть не менее 4 Вт/см^2 [117]. Высказано предположение [114, 118], что деструкция гуматных комлексов металлов происходит в два этапа: сначала разрывается связь металл–ГК, а затем происходит разрушение связей в макромолекулах ГК и дробление последних на фрагменты с достаточно высокой реакционной способностью по отношению к ионам металлов.

Методы концентрирования

Низкие концентрации металлов в природных водах, а также во фракциях после разделения сосуществующих форм, обусловливают необходимость их предварительного концентрирования. С этой целью используют методы как абсолютного (упаривание, вымораживание), так и относительного (осаждение, экстракция, ионный обмен, сорбция) концентрирования. Выбор того или иного метода определяется, прежде всего, свойствами отдельных форм металлов и способом их последующего детектирования [50]. Оптимальным является случай, когда концентрирование отдельных форм металлов сочетается с их разделением. Одним из наиболее важных условий использования того или иного метода для концентрирования является минимальное влияние на установившееся в системе равновесие между сосуществующими формами.

Выпаривание проб воды является наиболее простым для выполнения, доступным и достаточно эффективным способом концентрирования. Его применение не требует использования реактивов, что позволяет избежать дополнительного загрязнения проб. Однако указанный метод весьма длительный и мало пригоден для концентрирования летучих форм металлов-микроэлементов. Кроме того, при значительном концентрировании возможно образование осадков и соосаждение на них исследуемых компонентов [50]. Нагревание проб неизбежно приводит к нарушению равновесия между сосуществующими формами металлов и ускорению деструкции малоустойчивых органических веществ. Поэтому выпаривание можно использовать только в некоторых случаях, например, при определении общего содержания металлов в воде после дополнительной стадии разрушения их комплексных соединений с РОВ.

“Мягким” методом концентрирования является *вымораживание* [1]. В наиболее простом варианте отфильтрованную воду наливают в стеклянные или полиэтиленовые стаканы, ставят их на подставку из пенопласта таким образом, чтобы слой воды высотой 2–3 см был экранирован пенопластом, и помещают под морозильную камеру холодильника. В результате в верхней части стакана образуется лед, а на дне – концентрат воды. Очевидно, что такой способ требует много времени для его осуществления. Существенное ускорение процесса

достигается путем применения устройства, с помощью которого круглодонная колба, погруженная в смесь льда с NaCl или $CaCl_2$, вращается вокруг своей оси. Лед наслаивается на стенках колбы, а в центре остается концентрат. Для получения концентрата таким способом достаточно 20–30 мин. Преимуществами вымораживания является отсутствие дополнительного загрязнения проб воды и потерь летучих ингредиентов. Кроме того, в условиях вымораживания замедляются процессы, способствующие взаимопревращению одних форм металлов в другие. В то же время при использовании метода существует опасность перехода части веществ природной воды в фазу льда. Чем больше степень концентрирования, тем большими будут потери. Поэтому не рекомендуется вымораживать пробу воды более, чем в 8–10 раз.

Оригинальным вариантом вымораживания является метод так называемой *низкотемпературной направленной кристаллизации*. Концентрирование происходит за счет перераспределения веществ между кристаллической и жидкой фазами в результате постепенного погружения стеклянных ампул с исследуемым раствором в охлаждающую смесь [119, 120]. Эффективность процесса можно контролировать при помощи специальных устройств [119–121], позволяющих изменять условия концентрирования, например, скорость погружения ампул и перемешивания жидкости вблизи слитка льда. Метод характеризуется низким уровнем общего фона и легкостью автоматизации. Однако, его можно использовать преимущественно для вод с невысокой минерализацией [122]. Недостатком такого способа концентрирования является также длительность процесса (3–6 часов) [50]. Увеличение же скорости кристаллизации может привести к уменьшениию эффективности конценрирования вследствие захвата исследуемых компонентов пробы твердой фазой [119].

Более высокие коэффициенты концентрирования достигаются при использовании соосаждения с различными коллекторами [50, 123]. Концентрирование таким способом более целесообразно применять в сочетании с методами детектирования аналитического сигнала непосредственно в твердой фазе, например, с рентгенофлуоресцентным, атомно-эмиссионным или нейтронно-активационным. Недостатком этого способа концентрирования является возможность дополнительного загрязнения проб.

Одним из наиболее распространенных методов концентрирования металлов в пробах природных вод несомненно считается *экстракция* органическими растворителями [50]. Использование метода обеспечивает не только высокую эффективность концентрирования и возможность сочетания со многими методами детектирования, но и позволяет проводить разделение некоторых форм металлов. Так, экстракция успешно используется для разделения и концентрирования металлов в разных степенях окисления, например, Cr(VI) [124], V(IV и V) [125], комплексов металлов с природными органическими лигандами [11], металлорганических соединений [23]. К недостаткам экстракционного концентрирования следует отнести необходимость работы с токсичными органическими растворителями, а также технические трудности, возникающие при разделении органической и водной фаз вследствие образования устойчивых эмульсий. Существует также риск нарушения равновесия между сосуществующими формами металлов в случае использования для экстракции дополнительных реагентов [11].

Избежать многих недостатков жидкостной экстракции позволяют методы *ТФЭ* и *ТФМЭ*, которые основаны соответственно на использовании гидрофобных алкилированных силикагелей и волокон с полимерным покрытием. Оба метода широко используются для концентрирования металлорганических соединений при их газохроматографическом разделении, а также для установления содержания металлов, находящихся в разных степенях окисления [126]. Условия извлечения веществ при помощи этих методов похожи к условиям их выделения в жидкостной экстракции. В то же время преимуществами ТФЭ и ТФМЭ по сравнению с традиционной жидкостно-жидкостной экстракцией является большая экобезопасность, легкость автоматизации и сочетания с on-line методами детектирования [23, 127]. К сожалению, до сих пор невыясненными остаются некоторые методические аспекты применения ТФМЭ для концентрирования, в том числе основные механизмы взаимодействия веществ с покрытием волокон, устойчивость экстрагированных соединений на поверхности носителя и др. [127].

Высокие значения коэффициентов концентрирования и возможность избирательного разделения металлов сочетаются в случае *сорбционных методов*. Сорбенты особенно удобны для получения концентратов металлов непосредственно на месте отбора проб. Широко распространены активированный уголь, целлюлоза, оксид алюминия, иониты на основе различных материалов [50]. Эффективность извлечения металлов такими

сорбентами существенно зависит от свойств поверхности твердой фазы. Основным недостатком указанных сорбционных материалов является их недостаточная избирательность по отношению к ионам металлов. Проблема может быть решена при помощи направленного изменения химико-аналитических свойств сорбентов путем модификации их поверхности хелатообразующими реагентами. Возможно как ковалентное, так и нековалентное закрепление на поверхности носителя органических реагентов с различными функциональными группами. Материалами для модификации при этом могут служить ионообменники на основе полимеров разного типа [128–133], пенополиуретаны [134], целлюлоза [135], полимерные волокна, мембраны и фильтровальная бумага [136–139], оксид алюминия [140, 141], кремнеземы [50, 137, 138, 142–147]. Последние, в отличие от синтетических полимеров и ионообменных смол, характеризуются высокой термической, механической и химической устойчивостью, отсутствием собственной окраски, высокой скоростью массообмена и удобством регенерации [138].

Хорошо зарекомендовали себя для извлечения и концентрирования металлов из водных растворов кремнеземы с ковалентно закрепленными на поверхности различными комплексообразующими функционально-аналитическими группами [50, 142–144]. Главным преимуществом таких сорбентов является высокая устойчивость к десорбции иммобилизованных аналитических реагентов [138, 142, 144]. Среди недостатков следует отметить сложность получения таких сорбентов и их регенерации и, как следствие, высокую себестоимость.

Менее сложным способом мидификации является импрегнирование кремнезема органическими реагентами [138]. Однако сорбенты, полученные таким путем, характеризуются высокой степенью десорбции модификатора с поверхности кремнезема, особенно при низких значениях pH. Для решения проблемы авторы [148] использовали для импрегнирования алкилированные силикагели LiChroprep RP-8 и LiChroprep RP-18 и нитрозо-Р-соль в виде ионной пары с хлоридом метилтриоктиламмония (Aliquat 336). Степень десорбции реагента с поверхности полученных таким путем сорбентов оказалась на 40–80% меньшей, чем в случае гидроксилированного силикагеля, импрегнированного только нитрозо-Р-солью.

Более эффективным и в то же время простым способом закрепления органических реагентов на поверхности кремнеземов является адсорбция [138]. При этом адсорбционно модифицированные кремнеземы сохраняют такие преимущества химически модифицированных материалов, как механическая и химическая устойчивость, высокая скорость установления сорбционного равновесия и др. Для иммобилизации органических реагентов используют как гидроксилированные, так и алкилированные силикагели. Получен ряд сорбентов для концентрирования металлов на основе различных аналитических реагентов. Среди них иммобилизованные 1-нитрозо-2-нафтол, 1,10-фенантролин, дитизон, ксиленоловый оранжевый, дифенилкарбазон, 8-оксихинолин, четвертичные аммониевые соли и др. [137, 138, 145–147]. Для определения 3d-металлов наиболее перспективными оказались иммобилизованные гетарилазосоединения, в частности 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 4-(2-тиазолилазо)-резорцин (ТАР), 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол (ТАН), 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол (АТАН) [149–153]. Так, например, иммобилизованный на кремнеземе ТАН оказался достаточно чувствительным и избирательным для извлечения и концентрирования Cu, Zn и Co [154, 155]. К сожалению, высокая степень десорбции реагента с поверхности кремнезема ограничивает использование сорбента для анализа высокоминерализованных вод.

Методы детектирования

Потенциометрия с ионселективными электродами (ИСЭ)

Метод позволяет определять концентрацию, прежде всего, “свободных” ионов металлов в растворах. Предложены ИСЭ для определения “свободных” ионов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} [156–162]. Преимуществами данного метода являются экспрессность анализа, простота оборудования, возможность проведения непрерывных измерений, а также на месте отбора пробы. Однако использование ИСЭ для анализа природных вод ограничено сравнительно низкой их чувствительностью (10^{-5}–10^{-7} моль/л) [163]. Кроме того, определению ионов металлов с помощью ИСЭ мешают некоторые органические вещества поверхностных вод [71]. Несмотря на это, метод может быть полезным в модельных экспериментах для исследования комплексообразования металлов с органическими веществами, в том числе для определения констант устойчивости образующихся комплексов [71, 158].

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ)

ИВ считается одним из лучших методов исследования сосуществующих форм металлов в природных водах. Метод характеризуется высокой чувствительностью (10^{-8}–10^{-10} моль/л), удовлетворительной избирательностью и разрешающей способностью, хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов определений, экспрессностью, простотой пробоподготовки (в большинстве случаев не требуется концентрирование и отделение мешающих анализу веществ), возможностью автоматизации и работы в полевых условиях [163, 164]. Важным преимуществом ИВ является возможность определения "свободных" ионов металлов, а также их электрохимически лабильных форм непосредственно в пробе воды без предварительного концентрирования [11, 163, 164]. Наибольшее распространение получила анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ). Этот метод пригоден для определения ограниченного количества металлов, в частности таких как Cu, Pb, Cd и Zn. Для определения ряда других металлов, в том числе Fe, Ni, Co, Sn, U, V, используют адсорбционную катодную инверсионную вольтамперометрию (АКИВ). Понятие "лабильной" формы для этих выриантов вольтамперометрии несколько отличается. В методе АИВ лабильной формой считаются "свободные" ионы металлов и комплексы, способные диссоциировать в диффузионном слое вблизи поверхности электрода [11]. В случае же АКИВ лабильной формой считают ту часть металла, которая способна взаимодействовать с хелатообразующим реагентом, добавленным непосредственно перед проведением анализа [165].

Влияние различных неорганических и органических веществ, входящих в состав природных вод, на результаты определения форм металлов выяснено не полностью. Так, при исследовании влияния ГВ, лизоцима, лимонной и винной кислот, ЭДТА, додецилсульфата натрия и некоторых металлов на результаты определения цинка и свинца методом АИВ с ртутным пленочным электродом на серебрянной подложке было установлено, что наиболее мешают анализу Fe(III), ЭДТА, ГВ и лизоцим [166]. Уменьшение высоты пика анодного растворения Zn и Pb в присутствии железа объясняется адсорбцией ионов металлов на поверхности $Fe(OH)_3$, образующегося в условиях проведения измерений. Влияние ЭДТА обусловлено связыванием металлов в электрохимически инертные комплексы. Причиной заниженных результатов определений в присутствии ГВ и лизоцима, кроме комплексообразования, была также адсорбция последних на поверхности электрода.

Метод АКИВ был успешно использован для изучения сосуществующих форм железа в воде антарктического озера Carezza [167]. Метод основан на образовании комплекса между растворенным железом и 1-нитрозо-2-нафтолом и его адсорбции на ртутном капельном электроде. Было установлено, что различные химические формы Fe ("свободные" ионы, гидроксокомплексы и комплексы с ГК) по-разному влияют на величину аналитического сигнала. Максимальная высота пика на вольтамперограмме наблюдалась в случае "свободных" ионов. В присутствии гидроксокомплексов железа она была значительно ниже, но со временем возрастала, что объясняется медленным связыванием коллоидного железа 1-нитрозо-2-нафтолом. Добавление же к пробе комплекса Fe с ГК приводило к сдвигу потенциала пика в более элекроотрицательную область, что обусловлено, по мнению авторов, образованием смешанного комплекса железа с 1-нитрозо-2-нафтолом и ГК. При этом высота пика сначала почти не изменялась, а со временем возростала вследствие конкуренции 1-нитрозо-2-нафтола с ГК за связывание Fe.

Кроме определения "свободных" ионов металлов в природных водах ИВ, как и потенциометрия с ИСЭ, широко используется для исследования комплексообразования металлов с органическими веществами природного и антропогенного происхождения [161, 168–170].

Радиохимические методы

Нейтронно-активационный анализ (НАА) является одним из наиболее распространенных вариантов радиоактивационных методов и основан на образовании радиоактивных изотопов исследуемого элемента при облучении нейтронами исследуемых образцов и дальнейшей регистрации полученной в результате активации искусственной радиоактивности. В большинстве случаев для облучения используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ. Такие нейтроны способны активировать почти все химические элементы, начиная с натрия [171]. Высокая чувствительность (предел обнаружения в некоторых случаях составляет 10^{-11}%) и специфичность, возможность определения большого количества элементов (до 30–35) из одной небольшой (несколько миллиграммов) пробы обусловливают успешное использование метода для анализа природных вод и определения

форм элементов в объектах окружающей среды [172, 173].

Разновидностью радиоактивационных методов является *молекулярный активационный анализ (МАА)*, который, фактически, является сочетанием НАА с физическими, химическими или биохимическими методами разделения [174]. Высокая чувствительность и отсутствие матричных эффектов, характерных для традиционного НАА, делают метод мощным инструменом для исследования состояния многих металлов в сложных объектах, в том числе в природных водах. Разработаны методики определения сосуществующих форм металлов, основанные на сочетании методов МФ, диализа, экстракции, ионного обмена, соосаждения и нейтронно-активационного детектирования и исследовано состояние Cr, Hg, Zn, Au, Fe, Co, Cd, Sm, Sc, Mo в некоторых природных водах [175–177].

Метод радиоизотопного розбавления базируется на предположении о химической эквивалентности изотопов одного и того же элемента. В ходе анализа к пробе добавляют известное количество радиоактивного изотопа исследуемого элемента с определенной удельной активностью. Далее определяемый компонент путем экстракции, осаждения, электролиза или другим методом выделяют из пробы, измеряют его активность и рассчитывают концентрацию [22]. Указанный метод в сочетании с ГХ или высокоэффективной жидкостной хроматографией и МС-ИСП можно использовать для определения форм ртути, металлорганических соединений, в том числе триметилсвинца, метилртути, алкилолова, комплексов металлов (например, Ag, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl, U, W, Zn, Zr) с ГВ [178–180]. Основными преимуществами сочетания методов изотопного розбавления и МС-ИСП является высокая стабильность градуировочного графика и точность определения металлов в условиях влияния других компонентнов пробы.

Основными недостатками радиохимических методов являются малая доступность источников нейтронов, необходимость наличия дорогостоящего оборудования, высококвалифицированного персонала, дополнительной защиты от радиоактивного излучения, а также потери летучих элементов и изменение валентного состояния металлов при облучении [171, 173]. Кроме того, при длительном облучении проб возможно существенное возрастание фонового значения за счет активации большей части матричных элементов, например, Na, K, Br, P [176].

Спектроскопические методы

В анализе сосуществующих форм металлов используют методы как молекулярной, так и атомной спектроскопии. Как уже отмечалось, эти методы не являются специфичными для определения отдельных форм металлов. В то же время после разделения последних они могут применяться для детектирования металлов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) считается одним из лучших методов для определения общего содержания металлов в природных водах благодаря высокой ее избирательности. Чувствительность метода существенно зависит от способа атомизации, природы определяемого элемента и матрицы пробы. Пламя как источник атомизации характеризуется высокой стабильностью режима работы, но не обеспечивает достаточной чувствительности для надежного определения низких концентраций отдельных форм металлов [22, 181]. В некоторых случаях низкая чувствительность пламенной ААС частично компенсируется за счет концентрирования [50], которое происходит на стадии разделения сосуществующих форм металлов. Значительное повышение эффективности атомизации, а следовательно, и снижение предела обнаружения достигается при использовании электротермических атомизаторов. В то же время авторы [4] отмечают, что пламенный вариант ААС, несмотря на несколько низкую чувствительность, используется все же в большей степени, чем ААС с электротермической атомизацией, что обусловлено более широкими возможностями сочетания с хроматографическими системами.

Атомно-эмиссионная спектроскопия несколько уступает ААС по чувствительности, но позволяет реализовать одновременное многоэлементное детектирование [22]. Использование традиционных источников атомизации, таких как пламя, электрическая дуга и искра, не обеспечивает достаточной чувствительности для определения металлов в природных водах [182]. Для большинства элементов наивысшая чувствительность достигается в случае использования более дорогого оборудования с использованием для атомизации ИСП.

Наибольшей популярностью в последнее время пользуется метод МС-ИСП, что обусловлено его высокой чувствительностью, селективностью и возможностью одновременного многоэлементного детектирования [22, 183]. МС-ИСП детектор стал незаменимым компонентом многих комбинированных

методов, которые используются для разделения и идентификации сосуществующих форм металлов [24, 51, 58, 72, 73, 85, 88–90, 94,184–186].

На протяжении последних лет появились также другие инструментальные методы, основанные на новейших достижениях современной науки [84]. Эти методы раскрывают все большие возможности для углубленного изучения поведения металлов-микроэлементов в природных водах. Среди них можно выделить *лазерную флуоресцентную спектроскопию с разделением во времени (Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS), эмиссионную спектроскопию с лазерно-индуцированным пробоем (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS), лазерную фотоакустическую спектроскопию (Laser Photo-Acoustic Spectroscopy, LPAS), рентгеновскую адсорбционную спектроскопию.* Использование этих методов позволяет определять состав и устойчивость комплексов металлов с органическими лигандами, концентрацию, природу и размер коллоидных форм элементов в сложных природных объектах, получать информацию о химическом составе соединений, определять степень окисления атома и симметрию его координационной сферы. Некоторые методы, в том числе лазерная фотоакустическая спектроскопия, позволяют определять физико-химическое состояние элементов в водных растворах, которые одновременно содержат молекулярные формы, истинные и адсорбированные коллоиды. Указанные методы используются, как правило, для проведения сложных исследований. Их использование для контроля сосуществующих форм металлов в природных водах, наверное, не оправдано вследствие очень высокой стоимости оборудования и его обслуживания. Это и является своего рода недостатком спектроскопических методов, особенно с использованием ИСП.

Наиболее пригодными для рутинных анализов с точки зрения низкой себестоимости являются *спектрофотометрические методы*. Но их использование ограничено отсутствием надежных данных об устойчивости комплексов металлов с органическими лигандами природных вод и сложностью учета сдвига равновесия в сторону образования окрашенных соединений, на чем основан фотометрический анализ [71]. Кроме того, спектрофотометрия характеризуется низкой для определения металлов в природных водах чувствительностью и ее применение требует предварительного концентрирования исследуемых металлов. Чаще всего для этого используют экстракцию [50]. Во многих случаях концентрирование также позволяет одновременно разделить отдельные формы металлов. Как уже отмечалось, в последнее время в анализе металлов широкое распространение получают ТФЭ и ТФМЭ и модифицированные хелатообразующими реагентами сорбенты. Комплексообразующий реагент, иммобилизованный на поверхности твердого носителя, применяется при этом для одновременного концентрирования, разделения и определения форм элементов непосредственно в фазе сорбента, а используемый метод называется *твердофазной спектрофотометрией (ТСФ)* [187, 188]. Преимущество метода состоит в отсутствии стадии элюирования аналита, которая является причиной снижения чувствительности определения вследствие розбавления полученного концентрата. Использование твердофазного аналитического реагента позволяет значительно снизить риск сдвига равновесия между сосуществующими формами металлов. Известно использование метода ТСФ для разделения и определения V(IV) и V(V) [189, 190], Co(II) [146, 149, 152], Hg(II) [191], Cu(II) [192], Pd(II) [133] и некоторых других. В то же время до конца не выясненными остаются вопросы влияния органических веществ природных вод на результаты определения металлов, а также возможности избирательного определения одних форм металлов в присутствии других.

Каталитические методы

Эти методы занимают особое место среди других химических методов анализа. По чувствительности определения они не уступают самым современным физическим методам. В то же время, применение каталитических методов, в отличие от физических, дает возможность выявить химическую индивидуальность исследуемых веществ, поскольку последняя лучше всего проявляется именно в химических реакциях [193, 194]. Наконец, возможность использования быстрых индикаторных реакций обеспечивает получение аналитического сигнала в течение нескольких секунд, то есть за такое время, когда равновесие в исследуемой системе практически не изменяется. Таким образом, каталитические методы в значительной степени удовлетворяют критериям, которые выдвигаются к методам исследования сосуществующих форм металлов. К тому же в большинстве случаев каталитически активной формой являются именно “свободные” ионы металлов [193]. Их связывание в другие формы (например, в устойчивые комплексы с органическими

лигандами), сопровождается, как правило, существенным снижением каталитической активности. Это позволяет определять суммарное содержание "свободных" ионов металлов и некоторых их комплексов с неорганическими лигандами (например, гидроксокомплексов) как одну из наиболее токсичных форм металлов, а также исследовать комплексообразование с органическими веществами природных вод [195–199]. Среди других преимуществ каталитических методов анализа можно выделить такие, как широкий диапазон линейности градуировочного графика, простота и компактность оборудования, широкие возможности автоматизации. Применение метода несколько ограничивается необходимостью привлечения квалифицированного персонала, высокими требованиями к чистоте реактивов и условиям проведения анализа, а также не всегда удовлетворительной избирательностью. Для измерения аналитического сигнала в каталитических методах обычно используют спектрофотометрические, хемилюминесцентные, иногда люминесцентные детекторы [193, 200]. Особенно перспективными в этом плане является хемилюминесцентный метод, основанный на реакциях, "продуктом" которых является свет [201]. Чувствительность хемилюминесцентных методов значительно выше спектрофотометрических [200]. Поэтому их использование является особенно эффективным для определения в природных водах микроколичеств тех металлов, которые нельзя или сложно определить методом АИВ. Каталитические хемилюминесцентные методы могут быть полезными также при определении несвязанных в комплексы с РОВ металлов и их общего содержания (после разрушения РОВ), определения металлов в разных степенях окисления, исследования их комплексообразования с природными органическими лигандами и детектирования во фракциях после разделения их сосуществующих форм [1, 48, 49, 202–209].

Таким образом, широкое разнообразие физико-химических форм металлов в природных водах неизбежно требует привлечения для их исследования целого комплекса методов разделения, концентрирования, разрушения РОВ и их комплексов с металлами, а также различных методов детектирования (рис. 2). Среди методов разделения чаще всего используются мембранная фильтрация и ультрафильтрация, газовая, ионообменная и эксклюзионная хроматография. В последнее время наблюдается также интенсивное применение метода капиллярного электрофореза. Некоторые из этих методов (в частности мембранная фильтрация, ультрафильтрация, ионообменная хроматография) позволяют одновременно концентрировать разделяемые формы металлов. В большинстве случаев пробы воды необходимо предварительно концентрировать. Анализ данных литературы свидетельствует о том, что перспективными для этой цели являются физические, в частности вымораживание, и сорбционные методы с использованием модифицированных кремнеземов. Второй способ разработан в меньшей степени. Поэтому основное внимание исследователей сосредоточено на усовершенствовании способов иммобилизации аналитических реагентов, разработке теоретических основ и практических рекомендаций относительно получения сорбентов с заданными свойствами и выбора наиболее эффективных систем для решения конкретных аналитических задач. Ведется также поиск путей повышения избирательности сорбентов по отношению к определенным ионам металлов. К сожалению, мало внимания уделяется практическому использованию полученных сорбентов для определения отдельных форм элементов в природных водах. Остается недостаточно выясненным вопрос, какие именно формы металлов извлекаются сорбентами. Хотя можно предположить, что наиболее активно будут сорбироваться "свободные" ионы металлов и их лабильные формы, поскольку комплексообразование, особенно с природными органическими лигандами, во многих случаях препятствует адсорбции [210]. Вполне естественно, что эти вопросы требуют проведения более углубленных исследований. Эффективное использование модифицированных кремнеземов для экоаналитического мониторинга невозможно без их решения.

Методы детектирования, используемые в анализе сосуществующих форм металлов, условно можно разделить на две группы. К первой относятся те из них, которые позволяют определять отдельные формы металлов без предварительного их разделения. Среди них потенциометрия с ИСЭ, инверсионная вольтамперометрия и каталитические методы анализа. Применение перечисленных методов позволяет определять "свободные" ионы металлов и лабильные их формы. Вторая группа включает методы, которые используются для определения различных форм металлов, но лишь после фракционирования последних рассмотренными выше методами разделения. Среди них наиболее распространены методы молекулярной и атомной спектроскопии, масс-спектрометрии, радиохимического анализа.

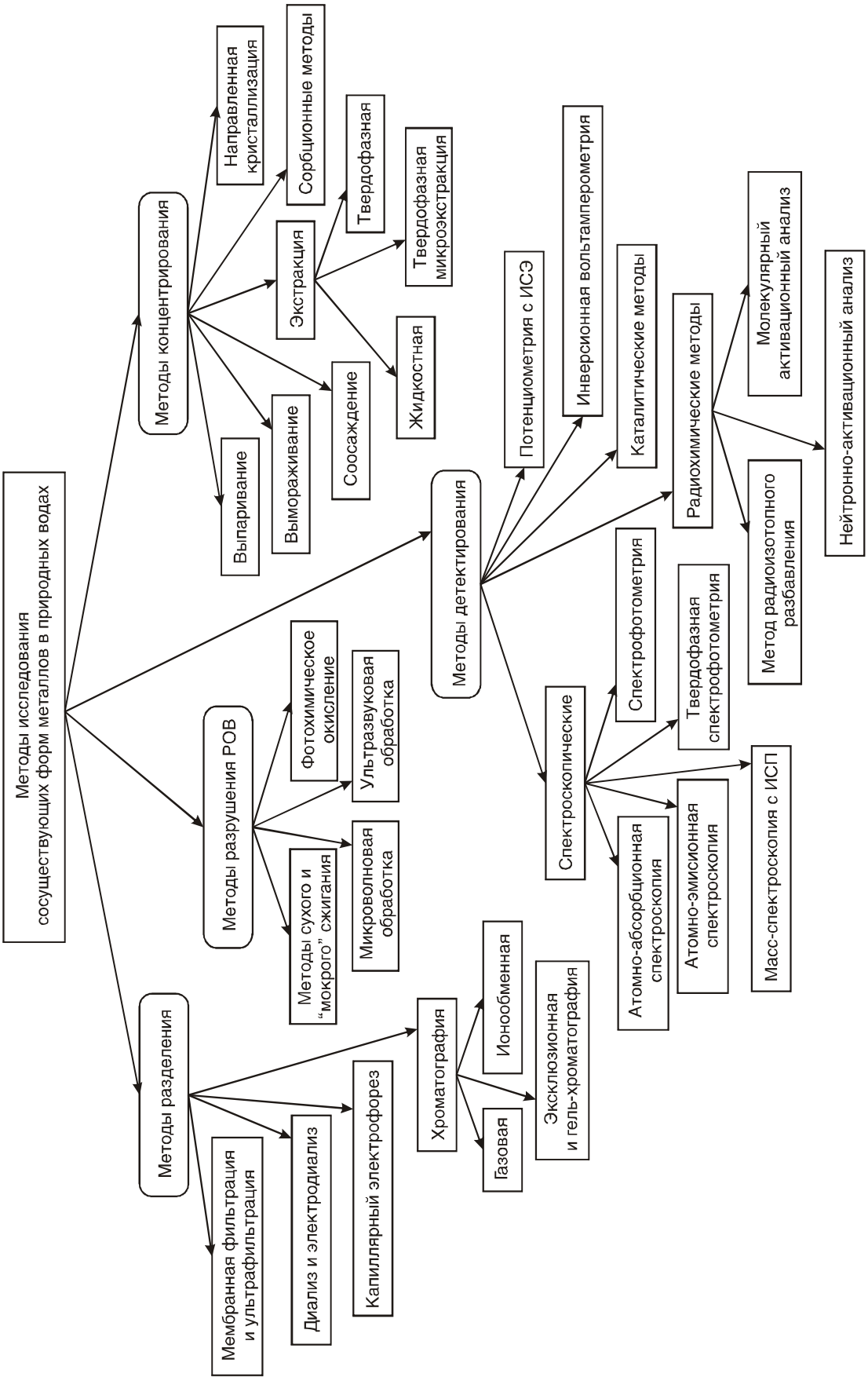

Рис. 2. Основные методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах

Выбор того или иного метода зависит от множества факторов: поставленной перед исследователем задачи; физико-химических свойств форм определяемого металла; его концентрации в пробе природной воды и др. Главным же критерием выбора и сочетания отдельных методов исследования является, несомненно, сохранение в процессе анализа установившегося в водной среде равновесия между сосуществующими формами металлов. Немаловажную роль играют также такие факторы, как возможность автоматизации всех стадий анализа, коммерческая доступность оборудования, низкая себестоимость анализа и его экобезопасность.

Литература

1. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоиздат. – 1986. – 270 с.
2. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
3. *Cornelis R.* Speciation of trace elements: a way to a safer world // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – **373**. – P. 123–124.
4. *Das A.K., de la Guardia M., Cervera M.L.* Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions // Talanta. – 2001. – **55**. – P. 1–28.
5. *Szpunar J., Lobinski R.* Speciation in the environmental field – trends in analytical chemistry // Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – **363**. – P. 550–557.
6. *Campanella L., Pyrzynska K., Trojanowicz M.* Chemical speciation by flow-injection analysis. A review // Talanta. – 1996. – **43**. – P. 825–838.
7. *Hofmann H., Hoffmann P., Lieser K.H.* Transition metals in atmospheric aqueous samples, analytical determination and speciation // Fresenius J. Anal. Chem. – 1991. – **340**. – P. 591–597.
8. *Florence T.M.* Trace metal species in fresh waters // Water Res. – 1977. – **11**, № 8. – P. 681–687.
9. *Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П.* Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Журн. аналит. химии. – 1974. – **29**, № 8. – С. 1626–1633.
10. *Förstner U., Wittmann G.T.V.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd edn. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1983. – 486 p.
11. *Florence T.M., Batley G.E.* Chemical speciation in natural waters // CRC Critical Rev. Anal. Chem. – 1980. – **9**, № 3. – P. 219–296.
12. *Брок Т.* Мембранная фильтрация: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 464 с.
13. *Tanizaki Y., Yamazaki M., Nagatsuka S.* Physicochemical speciation of trace elements in river water by means of ultrafiltration // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1985. – **58**. – P. 2995–3002.
14. *Burba P., Shkinev V., Spivakov B.Ya.* On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1995. – **351**. – P. 74–82.
15. *Aster B., Burba P., Broekaert J.A.C.* Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1996. – 354. – P. 722–728.
16. *Rocha J.C., Desene J.J., Dossantos A., Toscano I.A.S., Zara L.F.* Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark brown stream – general characterization and size fractionation of bound heavy metals // J. Environ. Monit. – 2000. – 2, № 1. – P. 39–44.
17. *Nifant'eva T.I., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Burba P.* Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration // Talanta. – 1999. – 48. – P. 257–267.
18. *Hong S., Elimelech M.* Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes // J. Membrane Sci. – 1997. – 132. – P. 159–181.
19. *Варшал Г.М.* Состояние минеральных компонентов в поверхностных водах. В сб.: Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии, т. 5. – М.: Наука, 1977. – С. 94–107.
20. *Temminghoff E.J.M., Plette A.C.C., Vaneck R., Vanriemsdijk W.H.* Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan membrane technique // Analyt. Chim. Acta. – 2000. – 417. – P. 149–157.
21. *Novotný K., Turzíková A., Komárek J.* Speciation of copper, lead and cadmium in aquatic systems by circulating dialysis combined with flame AAS // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – 366. – P. 209–212.
22. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
23. *Pereiro I.R., Diaz A.C.* Speciation of mercury, tin, and lead compounds by gas chromatography with microwave induced plasma and atomic-emission detection (GC–MIP–AED) // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 372. – P. 74–90.
24. *Tseng C.M., Amouroux D., Brindle I.D., Donard O.F.X.* Field cryofocussing hydride generation applied to the simultaneous multi-elemental determination of alkyl-metal(loid) species in natural waters using ICP-MS detection // J. Environ. Monit. – 2000. – 2. – P. 603–612.
25. *Mena M.L., McLeod C.W., Jones P., Withers A., Minganti V., Capelli R., Quevauviller P.* Microcolumn preconcentration and GC-atomic emission spectrometry for mercury speciation in waters // Fresenius J. Anal. Chem. – 1995. – 351. – P. 456–460.
26. *Reuther R., Jaeger L., Allard B.* Determination of organometallic forms of mercury, tin and lead by in situ derivatization, trapping and gas chromatography – atomic emission detection // Anal. Chim. Acta. – 1999. – 394. – P. 259–269.
27. *Emteborg H., Baxter D.C., Frech W.* Speciation of mercury in natural waters by capillary gas chromatography with a microwave-induced plasma emission detector following preconcentration using a dithiocarbamate resin microcolumn installed in a closed flow injection system// Analyst. – 1993. – 118. – P. 1007–1013.
28. *Emteborg H., Baxter D.C., Sharp M., Frech W.* Evaluation, mechanism and application of solid-phase extraction using a dithiocarbamate resin for the sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters // Analyst. – 1995. – 120. – P. 69–77.
29. *Ceulemans M., Lobinski R., Dirkx W., Adams F.C.* Rapid sensitive speciation analysis of butyl- and phenyltin compounds in water by capillary gas chromatography atomic emission

spectrometry (GC-AES) after in situ ethylation and in-liner preconcentration // Fresenius J. Anal. Chem. – 1993. – 347. – P. 256–262.
30. *Schubert P., Rosenberg E., Grasserbauer M.* Comparison of sodium tetraethylborate and sodium tetra(n-propyl)borate as derivatization reagent for the speciation of organotin and organolead compounds in water samples // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – 366. – P. 356–360.
31. *Lobinski R., Dirkx W., Ceulemans M., Adams F.C.* Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry // Anal. Chem. – 1992. – 64. – P. 159–165.
32. *Paneli M., Rosenberg E., Grasserbauer M., Ceulemans M., Adams F.* Assessment of organolead species in the Austrian Danube-basin using GC–MIP–AED // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – 357. – P. 756–762.
33. *Heisterkamp M., Adams F.C.* Simplified derivatization method for the speciation analysis of organolead compounds in water and peat samples using in-situ butylation with tetrabutylammonium tetrabutylborate and GC-MIP AES // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – 362. – P. 489–493.
34. *Bergman K., Neidhart B.* Speciation of organolead compounds in water samples by GC-AAS after in situ butylation with tetrabutylammonium tetrabutylborate // Fresenius J. Anal. Chem. – 1996. – 356. – P. 57–61.
35. *Hempel M., Kuballa J., Jantzen E.* Discovery of transalkylation mechanism – Identification of ethylmercury^{+} at a tetraethyllead-contaminated site using sodiumtetrapropylborate, GC–AED and HPLC–AFS // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – 366. – P. 470–475.
36. *Tutschku S., Mothes S., Wennrich R.* Preconcentration and Determination of Sn- and Pb-Organic Species in Environmental Samples by SPME and GC-AED // Fresenius J. Anal. Chem. – 1996. – 354. – P. 587–591.
37. *Johansson M., Emteborg H., Glad B., Reinholdsson F., Baxter D.C.* Preliminary appraisal of a novel sampling and storage technique for the speciation analysis of lead and mercury in seawater // Fresenius J. Anal. Chem. – 1995. – 351. – P. 461–466.
38. *Baena J.R., Cardenas S., Gallego M., Valcarcel M.* Speciation of inorganic lead and ionic alkyllead compounds by GC/MS in prescreened rainwater // Anal. Chem. – 2000. – 72. – P. 1510–1517.
39. *Fragueiro M.S., Alava-Moreno F., Lavilla I., Bendocho C.* Determination of tetraethyllead by solid phase microextraction–thermal desorption–quartz furnace atomic absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2000. – 15. – P. 705–709.
40. *Yu X., Pawliszyn J.* Speciation of alkyllead and inorganic lead by derivatization with deuterium-labeled sodium tetraethylborate and SPME-GC/MS // Anal. Chem. – 2000. – 72. – P. 1788–1792.
41. *De Smaele T., Moens L., Dams R., Sandra P.* Capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry: a powerful hyphenated technique for the determination of organometallic compounds // Fresenius J. Anal. Chem. – 1996. – 355. – P. 778–782.
42. *Moens L., De Smaele T., Dams R., Van Den Broeck P., Sandra P.* Sensitive, simultaneous determination of organomercury, -lead, and -tin compounds with headspace solid phase microextraction capillary gas chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. – 1997. – 69. – P. 1604–1611.
43. *Aguerre S., Montigny C., Lespes G., Potin-Gautier M.* Solid phase microextraction (SPME): a new procedure for the control of butyl- and phenyltin pollution in the environment by GC-FPD // Analyst. – 2000. – 125. – P. 263–268.
44. *Szpunar J., Ceulemans M., Dirkx W., Witte C., Lobinski R., Adams F.C.* Interferences in ultratrace speciation of organolead and organotin by gas chromatography with atomic spectrometric detection // Mikrochim. Acta. –1994. –113. – P. 287–298.
45. *Tao H., Rajendran R.B., Quetel C.R., Nakazato T., Tominaga M., Miyazaki A.* Tin speciation in the femtogram range in open ocean seawater by gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry using a shield torch at normal plasma conditions // Anal. Chem. – 1999. –71. – P. 4208–4215.
46. *Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y.H.* Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources // Wat. Res. – 2001. – 35, № 17. – P. 4019–4028.
47. *Инцкирвели Л.Н.* Исследование и определение форм железа в природных водах. Автореф. дис. … канд. хим. наук. – М.: ГЕОХИ АН СССР, 1975. – 31 с.
48. *Линник Р.П., Запорожец О.А., Линник П.Н.* Формы нахождения растворенного кобальта в воде водохранилищ Днепра и некоторых его притоков // Химия и технология воды. – 1999. – 21, № 5. – С. 471–484.
49. *Линник Р.П., Запорожец О.А.* Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта, и никеля в пресных поверхностных водах // Экологическая химия. – 2003. – 12, № 2. – С.79–92.
50. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
51. *Appelblad P.K., Baxter D.C., Thunberg J.O.* Determination of metal–humic complexes, free metal ions and total concentration in natural waters // J. Environ. Monit. – 1999. – 1, № 3. – P. 211–217.
52. *Adriá-Cerezo D. M., Llobat-Estellés M., Maurí-Aucejo A. R.* Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry // Talanta. – 2000. – 51. – P. 531–536.
53. *Menendez-Alonso E., Hill S.J., Foulkes M.E., Crighton J.S.* Speciation and preconcentration of Cr^{III} and Cr^{VI} in waters by retention on ion exchange media and determination by EDXRF // J. Anal. At. Spectrom. – 1999. – 14. – P. 187–192.
54. *Werner J.* Speciation and determination of low concentrations of Cd^{2+} and Zn^{2+} in humus-rich waters by ion-exchange method // Sci. Tot. Environ. – 1987. – 62. – P. 281–290.
55. *Tokalioglu S., Kartal S., Elci L.* Speciation and determination of heavy metals in lake waters by atomic absorption spectrometry after sorption on Amberlite XAD-16 resin // Analyt. Sci. – 2000. – 16, № 11. – P. 1169–1174.
56. *Miles C.J., Tuschall J.R., Brezonik P.L.* Isolation of aquatic humus with diethylaminoethylcellulose // Anal. Chem. – 1983. – 55. – P. 410–411.
57. *Niessner G., Buchberger W., Bonn G.K.* Anion exchange solid phase extraction of humic substances for the determination of complexed heavy metals in natural waters with high dissolved organic carbon contents // Monatshefte fьr Chemie (Chemical Monthly). – 1998. – 129. – P. 597–605.
58. *Ammann A.A.* Speciation of heavy metals in environmental water by ion chromatography coupled to ICP-MS // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 372. – P. 448–452.
59. *Yamada E., Hiwada T., Inaba T., Tokukura M., Fuse Y.* Specia-

tion of aluminium in soil extracts using cation and anion exchangers followed by a flow-injection system with fluorescence detection using lumogallion // Analyt. Sci. – 2002. – 18. – P.785–791.
60. *Erdemoglu S.B., Pyrzynska K., Güçer S.* Speciation of aluminum in tea infusion by ion-exchange resins and flame AAS detection // Analyt. Chim. Acta. – 2000. – 411. – P. 81–89.
61. *Lu Y., Chakrabarti C.L., Back M.H., Grégoire D.C., Schroeder W.H.* Kinetic studies of aluminum and zinc speciation in river water and snow // Analyt. Chim. Acta. – 1994. – 293. – P. 95–108.
62. *Fernandez F.M., Tudino M.B., Troccoli O.* Automatic on-line ultratrace determination of Cd species of environmental significance in natural waters by FI-ETAAS // J. Anal. At. Spectrom. – 2000. – 15. – P. 687–695.
63. *Figura P., McDuffie B.* Determinations of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods // Anal. Chem. – 1980. – 52. – P. 1433–1439.
64. *Burba P., Willmer P.G.* Analytical fractionation of labile metals in selected groundwater humic substances by means of chelating ion-exchanger // Fresenius J. Anal. Chem. – 1992. – 342. – P. 167–171.
65. *Burba P.* Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study // Fresenius J. Anal. Chem. – 1994. – 348. – P. 301–311.
66. *Burba P., Rocha J., Klockow D.* Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: Investigations by means of an ion exchange-based flow procedure // Fresenius J. Anal. Chem. – 1994. – 349. – P. 800–807.
67. *Burba P., Jakubowski B., Kuckuk R., Küllmer K., Heumann K.G.* Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron(III)-loaded ion exchangers // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – 368. – P. 689–696.
68. *Остерман Л.А.* Хроматография белков и нуклеиновых кислот. – М.: Наука, 1985. – 536 с.
69. *Artinger R., Buckau G., Kim J.I., Geyer S.* Characterization of groundwater humic and fulvic acids of different origin by GPC with UV/Vis and fluorescence detection // Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – 364. – P. 737–745.
70. *Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V.S.* Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // Environ. Sci. Technol. – 2003. – 37. – P. 2477–2485.
71. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Методы исследования состояния ионов металлов в природных водах // Водные ресурсы. – 1980. – № 5. – С. 148–170.
72. *Itoh A., Kimata C., Miwa H., Sawatari H., Haraguchi H.* Speciation of trace metals in pond water as studied by liquid chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – 69. – P. 3469–3473.
73. *Haraguchi H., Itoh A., Kimata C., Miwa H.* Speciation of yttrium and lanthanides in natural water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration by ultrafiltration and with a chelating resin // Analyst. – 1998. – 123. – P. 773–778.
74. *Peuravuori J., Pihlaja K.* Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances // Analyt. Chim. Acta. – 1997. – 337. – P. 133–149.
75. *O'Driscoll N.J., Evans R.D.* Analysis of methyl mercury binding to freshwater humic and fulvic acids by gel permeation chromatography/hydride generation ICP-MS // Environ. Sci. Technol. – 2000. – 34. – P. 4039–4043.
76. *Svendsen R., Lund W.* Speciation of Cu, Fe, and Mn in beer using ion exchange separation and size-exclusion chromatography in combination with electrothermal atomic absorption spectrometry // Analyst. – 2000. – 125. – P. 1933–1937.
77. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. … док. хим. наук: 02.00.02 / МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 2000. – 50 с.
78. *Hirata S.* Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration // Talanta. – 1981. – 28. – P. 809–815.
79. *Conte P., Piccolo A.* Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules // Environ. Sci. Technol. – 1999. – 33. – P. 1682–1690.
80. *Piatina T.B., Hering J.G.* Direct quantification of metal–organic interactions by size-exclusion chromatography (SEC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // J. Environ. Quality. – 2000. – 29, № 6. – P. 1839–1845.
81. *Humic* substances in soil, sediment and water / Edited by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – 692 p.
82. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П.* Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (Обзор) // Гидробиол. журн. – 2004. – **40**, № 1. – С. 81–107.
83. *Timerbaev A.R.* Element speciation analysis by capillary electrophoresis // Talanta. – 2000. – 52. – P. 573–606.
84. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В.* Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // Успехи химии. – 2003. – 11. – С. 1103–1114.
85. *Heumann K.G.* Hyphenated techniques – the most commonly used method for trace elemental speciation analysis // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 373. – P. 323–324.
86. *Timerbaev A.R.* Element speciation analysis by capillary electrophoresis: what are the hints on becoming a standard analytical methodology? // Anal. Chim. Acta. – 2001. – 433, № 2. – P. 165–180.
87. *Costa-Fernandez J.M., Bings N.H., Leach A.M., Hieftje G.M.* Rapid simultaneous multielemental speciation by capillary electrophoresis coupled to inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2000. – 15. – P. 1063–1067.
88. *Day J.A., Sutton K.L., Soman R.S., Caruso J.A.* A comparison of capillary electrophoresis using indirect UV absorbance and ICP-MS detection with a self-aspirating nebulizer interface // Analyst. – 2000. – 125. – P. 819–823.
89. *Silva da Rocha M., Soldado A.B., Blanco-Gonzalez E., Sanz-Medel A.* Speciation of mercury compounds by capillary electrophoresis coupled on-line with quadrupole and double-focusing inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2000. – 15. – P. 513–518.
90. *Schaumlöffel D., Prange A., Marx G., Heumann K.G., Brätter P.* Characterization and quantification of metallothionein isoforms by capillary electrophoresis–inductively coupled plasma–isotope-dilution mass spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 372. – P. 155–163.
91. *Timerbaev A.R., Semenova O.P., Buchberger W., Bonn G.K.* Speciation studies by capillary electrophoresis – simultaneous

determination of chromium(III) and chromium(VI) // Fresenius J. Anal. Chem. – 1996. – 354. – P. 414–419.
92. *Himeno S., Nakashima Y., Sano K.* Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) by capillary electrophoresis // Anal. Sci. – 1998. – 14. – P. 369–373.
93. *Eifler D., Bonsack S., Kinzel T., Knöchel A., Meyer A.K., Prange A., Pröfrock D., Schaumlöffel D.* Characterization of humic substances from the Odra River by use of capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry // Book of abstracts. Euroanalysis XII. – Dortmund (Germany), 2002. – P. 275.
94. *Mounicou S., Polec K., Chassaigne H., Potin-Gautier M., Lobinski R.* Characterization of metal complexes with metallothioneins by capillary zone electrophoresis (CZE) with ICP-MS and electrospray (ES)-MS detection // J. Anal. At. Spectrom. – 2000. – 15. – P. 635–642.
95. *Pozdniakova S., Padarauskas A.* Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using precapillary complexation with complexones // Analyst. – 1998. – 123. – P. 1497–1500.
96. *Руководство* по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1977. – 542 с.
97. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
98. *Кузьмин Н.М., Кубракова И.В.* Микроволновая пробоподготовка // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, № 1. – С. 44–48.
99. *Немодрук А.А., Безрогова Е.В.* Фотохимические реакции в аналитической химии. – М., 1972. – 168 с.
100. *von Sonntag C., Mark G., Mertens R., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P.* UV radiation and/or oxidants in water pollution control // J. Water SRT–Aqua. – 1993. – 42, № 4. – P. 201–211.
101. *Yokoi K., Kuratani Y., Kubono K.* Photolytic decomposition of saccharides with a high-output, low-pressure mercury lamp for voltammetric trace analysis // Analyt. Sci. – 2002. – 18. – P. 1155–1157.
102. *Шкиль А.Н., Гаврилов И.Т., Краснушкин А.В.* Фотохимическое определение растворенного органического углерода с использованием ртутной лампы низкого давления // Журн. аналит. химии. – 1989. – 44, № 1. – С. 143–150.
103. *Florian D., Knapp G.* High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis // Anal. Chem. – 2001. – 73. – P. 1515–1520.
104. *Kolb M., Rach P., Schäfer J., Wild A.* Investigations of oxidative UV photolysis. I. Sample preparation for the voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co in waters // Fresenius J. Anal. Chem. – 1992. – 342. – P. 341–349.
105. *Белоусов В.В., Серебреников Ю.Г., Артемьева Е.Ю., Глумов О.В., Кондратьев В.В.* Фотохимическое разложение растворенных органических веществ в водных средах с использованием ультрафиолетовой камеры ФК-12М // Заводская лаборатория. – 1996. – 62, № 11. – С. 1–4.
106. *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 // Заводская лаборатория. – 1987. – 53, № 9. – С. 11–13.
107. *Burba P., Willmer P.G.* UV-Aufschluß organischer Wasserinhaltsstoffe bei spurenanalytischen Multielement-Anreicherungen, speziell an Chelat-Ionenaustauschern // Fresenius Z. Analyt. Chem. – 1982. – 311. – S. 222–231.
108. *Backlund P.* Degradation of aquatic humic material by ultraviolet light // Chemosphere. – 1992. – 25, № 12. – P. 1869–1878.
109. *Хустенко Л.А., Захарова Э.А., Фоминцева Е.Е., Иванов Ю.А.* Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. – 1991. – 57, № 8. – С. 1–4.
110. *Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М., Швадчина Ю.О.* Влияние режимов УФ-облучения на кинетику и степень разложения гуминовых и фульвокислот озоном // Химия и технология воды. – 2003. – 25, № 5. – С. 407–427.
111. *Sanz J., Lombraña J.I., de Luís A.* Ultraviolet-H_2O_2 oxidation of surfactants // Environ. Chem. Lett. – 2003. – 1. – P. 32–37.
112. *Линник Р.П., Запорожець О.А.* Фотохімічна пробопідготовка як важливий етап у дослідженні співіснуючих форм заліза(III) та кобальту(II) у природних водах // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2003. – Вип. 39. – С. 19–22.
113. *Bond A.M., Luscombe D.L.* The influence of ultra-violet irradiation on the determination of nickel and cobalt in natural waters by adsorption voltammetry // J. Electroanal. Chem. – 1986. – 214. – P. 21–29.
114. *Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б.* Обработка проб природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 2. – С. 130–134.
115. *Кубракова И.В.* Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // Успехи химии. – 2002. – 71, № 4. – С. 327–340.
116. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т.* Определение микропримесей тяжелых металлов в рассолах с ультразвуковой подготовкой пробы // Химия и технол. воды. – 1990. – 12, № 11. – С. 1039–1042.
117. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2001. – 264 с.
118. *Экспериандова Л.П., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б., Науменко В.Б.* Разрушение гуминовых комплексов при определении токсичных элементов в природной воде // Тез. док. Всеукр. конф. по аналит. химии, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Н.П. Комаря. – 2000. – С. 123.
119. *Бланк А.Б.* Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. – Харьков: "Институт монокристаллов", 2005. – 352 с.
120. *Караяннис М.И., Бланк А.Б., Экспериандова Л.П., Васюков А.Е., Беликов К.Н., Фокина И.И., Лачин С.В., Черевик А.В.* Химический состав поверхностных и подземных источников питьевого водоснабжения харьковского региона // Химия и технолог. воды. – 2002. – 24, № 1. – С. 43–52.
121. *Киргинцев А.Н., Исаенко В.А., Кисиль И.И. и др.* Управляемая кристаллизация в трубчатом контейнере. – Новосибирск: Наука, 1978. – 256 с.

122. *Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I.* X-Ray analysis of aqueous concentrates using organic glassy specimens // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – 361. – P. 287–288.
123. *Бальзанова Т.А., Чуйко В.Т.* Определение хрома (III и VI) в пресных природных водах с применением концентрирования соосаждением // Химия и технол. воды. – 1980. – 2, № 3. – С. 246–248.
124. *Wai C.M., Tsay L.M., Yu J.C.* A two-step extraction method for differentiating chromium species in water // Mikrochim. Acta. – 1987. – 2, № 1–3. – P. 73–78.
125. *Nakano S., Kinoshita S., Ikuta M., Kawashima T.* Fractional determination of nanogram amounts of vanadium(IV) and vanadium(V) in natural water by a catalytic method combined with solvent extraction // Anal. Sci. – 1990. – 6 – P. 435–439.
126. *Yu C., Cai Q., Guo Z.-X., Yang Z., Khoo S.B.* Speciation analysis of tellurium by solid-phase extraction in the presence of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate and inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – 376. – P. 236–242.
127. *Clement R., Yang P.W., Koester C.J.* Environmental analysis / / Anal. Chem. – 2001. – 73. – P. 2761–2790.
128. *Штокало М.И, Костенко Е.Е., Жук И.З.* Определение микроколичеств методом производной твердофазной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. – 1991. – 46. – С. 1093–1097.
129. *Ferreira S.L.C., de Brito C.F.* Separation and preconcentration of cobalt after sorption onto Amberlite XAD-2 loaded with 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol // Analyt. Sci. – 1999. – 15. – P. 189–191.
130. *Kilian K., Pyrzyñska K.* Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination // Fresenius J. Anal. Chem. – 2001. – 371. – P. 1076–1078.
131. *Filik H., Dogutan M., Apak R.* Speciation analysis of chromium by separation on a 5-palmitoyl oxine-functionalized XAD-2 resin and spectrophotometric determination with diphenylcarbazide // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – 376. – P. 928–933.
132. *Lee W., Lee S.-E., Lee C.-H., Kim Y.-S., Lee Y.-I.* A chelating resin containing 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as the functional group; synthesis and sorption behavior for trace metal ions / / Macrochem. J. – 2001. – 70. – P. 195–203.
133. *Bilba D., Paduraru C., Tofan L.* Determination of trace amounts of palladium(II) by solid-phase spectrophotometry // Microchim. Acta. – 2004. – 144. – P. 97–101.
134. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. – 2002. – 71, № 2. – С. 180–197.
135. *Pyrzyñska K., Trojanowicz M.* Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis // Crit. Rev. Anal. Chem. – 1999. – 29, № 4. – P. 313–321.
136. *Трутнева Л.М., Швоева О.П., Саввин С.Б.* Проточная сенсорная система для определения кобальта в водах // Журн. аналит. химии. – 1994. – 49. – С. 473–476.
137. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Иммобилизация аналитичексих реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – 66, № 7. – С. 702–712.
138. *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНИТИ РАН, 2002. – 266 с.
139. *Панталер Р.П., Лебедь Н.Б., Авраменко Л.И., Бланк А.Б.* Экспресс-тест для обнаружения и полуколичественного определения суммы тяжелых металлов в водах // Журн. аналит. химии. – 1997. – 52. – С. 643–646.
140. *Brajter K., Dabek-Zlotorzynska E.* Separation of metal ions on a modified aluminium oxide // Talanta. – 1990. – 37. – P. 613–618.
141. *Trojanowicz M., Pyrzyñska K.* Flow-injection preconcentration of Co(II) on 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonate-modified alumina for flame atomic absorption spectrometry // Analyt. Chim. Acta. – 1994. – 287. – P. 247–252.
142. *Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М.* Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38. – С. 22–32.
143. *Юферова И.Б., Кудрявцев Г.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И.* Кремнезем с привитыми молекулами амидоксима как сорбент для концентрирования и разделения ванадия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) // Журн. аналит. химии. – 1988. – 43. – С. 1643–1647.
144. *Mahmoud M.E., Soayed A.A., Hafez O.F.* Selective solid phase extraction and pre-concentration of heavy metals from seawater by physically and chemically immobilized 4-amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzene)-azo-1-naphthalene sulfonic acid silica gel // Microchim. Acta. – 2003. – 143. – P. 65–70.
145. *Максимова И.М., Моросанова Е.И.* Сорбция кобальта(II) на гидрофобном силикагеле C_{16}, модифицированном 1-нитрозо-2-нафтолом, и ее использование для одновременного определения кобальта(II) и никеля(II) в системах проточного анализа // Журн. аналит. химии. – 1994. – 49, № 6. – С. 602–606.
146. *Табенська Т.В., Запорожець О.А., Боряк А.К., Возненко І.В., Жукова К.М.* Сорбція кобальту (III) силікагелем, модифікованим 1-нітрозо-2-нафтолом, та її аналітичне застосування // Укр. хим. журн. – 2000. – 66, № 1. – С. 41–44.
147. *Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Плетнев И.В., Золотов Ю.А.* Сорбционные патроны, нековалентно модифицированные 8-оксихинолином, для выделения, концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия и свинца // Журн. аналит. химии. – 1994. – 49, № 5. – С. 477–480.
148. *Kocjan R., Zwieboda R., Sowa I.* Properties of chelating sorbents prepared by impregnation of LiChroprep RP-8 and LiChroprep RP-18 with ion pairs formed by Aliquat 336 and nitroso-R-salt // Analyst. – 2000. – 125. – P. 297–300.
149. *Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А.* Определение кобальта в водопроводной воде методом спектроскопии диффузного отражения с сорбционным концентрированием // Журн. аналит. химии. – 1993. – 48, № 8. – С. 1389–1398.
150. *Морозко С.А., Иванов В.М.* Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как аналитический реагент // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, № 6. – С. 629–635.
151. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Иммобилизованный 4-(2-тиазолилазо)-резорцин как аналитический реагент. Тест-реакции на кобальт, палладий и уран(VI) // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, № 5. – С. 498–504.
152. *Teixeira L.S.G., Costa A.C.S., Assis J.C.R., Ferreira S.L.C., Korn M.* Solid phase spectrophotometry for the determination of cobalt in pharmaceutical preparations // Microchim. Acta. – 2001. – 137. – P. 29–33.
153. *Linnik R.P., Zaporozhets O.A.* Solid-phase reagent for mo-

lecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – **375**. – P. 1083–1088.
154. *Запорожець О.А., Петруньок Н.І., Сухан В.В., Тилтін А.К.* Сорбційно-спектрофотометричне визначення кобальту(II) та цинку(II) 1-(2-тіазолілазо)-2- нафтолом, іммобілізованим на силікагелі // Укр. хім. журн. – 1998. – 64, № 9 – С. 50–55.
155. *Zaporozhets O., Petruniock N., Bessarabova O., Sukhan V.* Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol // Talanta. – 1999. – 49. – P. 899–906.
156. *Gardiner J.* The chemistry of cadmium in natural water. I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode // Water Res. – 1974. – 8, № 1. – P. 23–30.
157. *Stiff M.J.* The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them // Water Res. – 1971. – 5, № 8. – P. 585–599.
158. *Ramamoorty S., Kushner D.J.* Heavy metal binding sites in river water // Nature. – 1975. – 256, № 5516. – P. 399–401.
159. *Rands D.G., Stoica E.* The drivalent selective electrode and water hardnesse // J. Amer. Water Works Assoc. – 1976. – 68, № 6. – P. 309.
160. *Справочное* руководство по применению ионоселективных электродов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 231 с.
161. *Rozan T.F., Benoit G., Marsh H., Chin Y.-P.* Intercomparison of DPASV and ISE for the measurement of Cu complexation characteristics of NOM in freshwater // Environ. Sci. Technol. – 1999. – 33. – P. 1766–1770.
162. *Lubal P., Fetsch D., Siroky D., Lubalova M., Senkyr J., Havel J.* Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids // Talanta. – 2000. – 51, № 5. – P. 977–991.
163. *Электроаналитические* методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик и др. Пер. с англ. Под ред. Е.Я. Неймана. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
164. *Брайнина Х.З., Ройтман Л.И., Ханина Р.М., Грузкова Н.А.* Инверсионные электрохимические методы в контроле загрязнения вод // Химия и технол. воды. – 1985. – 7, № 2. – С. 27–38.
165. *van den Berg C.M.G., Khan S.H., Daly P.J., Riley J.P., Turner D.R.* An electrochemical study of Ni, Sb, Se, Sn, U and V in the estuary of the Tamar // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 1991. – 33. – P. 309–322.
166. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б.* Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Гидробиол. журн. – 1988. – 24, № 1. – С. 68–71.
167. *Abollino O., Mentasti E., Sarzanini C., Porta V., van den Berg C.M.G.* Speciation of iron in Antarctic lake water by adsorptive cathodic stripping voltammetry // Analyt. Proceed. – 1991. – 28. – P. 72–73.
168. *Raspor B., Nürnberg H.W., Valenta P., Branica M.* Kinetics and mechanism of trace metal chelation ion in sea water // J. Electroanal. Chem. – 1980. – 115. – P. 293–308.
169. *Raspor B., Nürnberg H.W., Valenta P., Branica M.* Voltammetric studies on the stability of the zinc (II) chelates with NTA and EDTA and the kinetics of their formation in Lake Ontario water // Limnol. Oceanogr. – 1981. – 26, № 1. – P. 54–66.
170. *Antelo J.M., Arce F., Penedo F.J.* Effect of pH on the complexation parameters for organic matter dissolved in river water / / Chem. Spec. Bioavail. – 2000. – 12, № 1. – P. 9–15.
171. *Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д.* Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 144 с.
172. *Сухов Г.В.* Радиоактивационное определение микроэлементов. В сб.: Методы определения микроэлементов в природных объектах. Проблемы аналитической химии, т. 3. – М.: Наука, 1976. – С. 141–165.
173. *Кист А.А.* Современное состояние и перспективы использования радиоактивационного анализа. В сб.: Методы определения микроэлементов в природных объектах. Проблемы аналитической химии, т. 3. – М.: Наука, 1976. – С. 165–188.
174. *Chai Z., Mao X., Hu Z., Zhang Z., Chen C., Feng W., Hu S., Ouyang H.* Overview of the methodology of nuclear analytical techniques for speciation studies of trace elements in the biological and environmental sciences // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 372. – P. 407–411.
175. *Кулматов Р.А., Рахматов У., Кист А.А.* Формы миграции ртути, цинка и кобальта в природных водах // Журн. аналит. химии. – 1982. – 37, № 3. – С. 393–398.
176. *Sun Y.C., Yang J.Y., Tzeng S.R.* Rapid determination of molybdate in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis // Analyst. – 1999. – 124. – P. 421–424.
177. *Кулматов Р.А., Кист А.А., Каримов И.И.* Нейтронно-активационная оценка распределения элементов в водах // Журн. аналит. химии. – 1980. – 35, № 2. – С. 254–259.
178. *Smith R.G.* Determination of mercury in environmental samples by isotope dilution/ICPMS // Anal. Chem. – 1993. – 65. – P. 2485–2488.
179. *Heumann K.G.* Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method? // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – 378. – P. 318–329.
180. *Vogl J., Heumann K.G.* Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – 359. – P. 438–441.
181. *Седых Э.М., Старшинова Н.П., Банных Л.Н., Ершова Е.Ю., Веницианов Е.В.* Атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционное с электротермической атомизацией определение тяжелых металлов и форм их нахождения в водах и донных отложениях водохранилищ // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 4. – С. 385–391.
182. *Папина Т.С., Варшал Г.М., Долматова Л.А., Юделевич И.Г.* Методы определения ртути и ряда тяжелых металлов в природных объектах // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч. I. Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах. – Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989. – С. 43–111.
183. *Vanhaecke F., Moens L.* Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – 364. – P. 440–451.
184. *Ferrarello C.N., Fernández de la Campa M.R., Sanz-Medel A.* Multielement trace-element speciation in metal biomolecules by chromatography coupled with ICP-MS // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 373. – P. 412–421.
185. *Montes-Bayón M.* Metal speciation in biomolecules // Anal.

Bioanal. Chem. – 2003. – 376. – P. 287–288.
186. *Prange A., Schaumlöffel D.* Hyphenated techniques for the characterization and quantification of metallothionein isoforms // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 373. – P. 441–453.
187. *Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М.* Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. – 1988. – 43, № 9. – С. 1547–1560.
188. *Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А.* Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, № 5. – С. 484–491.
189. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Избирательное сорбционно-спектроскопическое определение нанограммовых количеств ванадия(IV) и ванадия(V) // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 10. С. 1032–1036.
190. *Bosque-Sendra J.M., Valencia M.C., Boudra S.* Speciation of vanadium (IV) and vanadium (V) with Eriochrome Cyanine R in natural waters by solid phase spectrophotometry // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – 360. – P. 31–37.
191. *Иванов В.М., Кочелаева Г.А.* Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – 42, № 1. – С. 17–19.
192. *Иванов В.М., Кочелаева Г.А.* Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – 42, № 2. – С. 103–105.
193. *Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. – Киев: Наук. Думка, 1981. – 140 с.
194. *Мюллер Г., Отто М., Вернер Г.* Каталитические методы в анализе следов элементов: Пер. с нем. – М.: Мир, 1983. – 200 с.
195. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Морозова Р.П., Коноплева О.Н.* Обнаружение и количественное определение субмикроколичеств рутения в зонах хроматограмм на бумаге и электрофореграмм кинетическим методом // Журн. аналит. химии. – 1971. – 26, № 5. – С. 939–942.
196. *Кощеева И.Я., Варшал Г.М., Морозова Р.П., Велюханова Т.К.* Изучение комплексообразования рутения (IV) с фульвокислотами кинетическим методом // Радиохимия. – 1973. – 15, № 2. – С. 177–180.
197. *Okamura K., Sugiyama M., Obata H., Maruo M., Nakayama E., Karatani H.* Automated determination of vanadium(IV) and (V) in natural waters based on chelating resin separation and catalytic detection with Bindschedler's green leuco base // Anal. Chim. Acta. – 2001. – 443, № 1. – P. 143–151.
198. *Kawakubo S., Ichikawa S., Iwatsuki M.* Speciation of molybdenum in river water by size fractionation and catalytic determination // Anal. Sci. – 2002. – 18. – P. 651–654.
199. *Kawakubo S., Tachikawa K., Iwatsuki M.* Speciation of iron in river water using a specific catalytic determination and size fractionation // J. Environ. Monit. – 2002. – 4, № 2. – P. 263–269.
200. *Крейнгольд С.У.* Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
201. *Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М.* Хемилюминесцентный анализ. – Киев: Техніка, 1966. – 252 с.
202. *Пилипенко А.Т., Запорожец О.А.* Хемилюминесцентные методы определения компонентов в водах // Химия и технол. воды. – 1989. – 11, № 4. – С. 321–329.
203. *Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И.* О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах // Гидробиол. журн. – 1989. – 25, № 2. – С. 88–93.
204. *Запорожец О.А., Набиванец Б.И., Погасий Л.Б., Сухан В.В.* Каталитическая активность аква- и гидроксокомплексов Cr (III) в хемилюминесцентной реакции окисления 4-диэтиламинофталгидразида // Укр. хим. журн. – 1996. – 62, № 2. – С. 113–117.
205. *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А.* Определение микроколичеств железа в водах хемилюминесцентным методом // Журн. аналит. химии. – 1986. – 41, № 3. – С. 498–501.
206. *Стадничук Е.Н., Зинчук В.К., Тарас О.Б., Веселовская О.О.* Хемилюминесцентное определение меди и никеля в природных водах // Химия и технол. воды. – 1998. – 20, № 5. – С. 472–475.
207. *Qin W., Zhang Z., Zhang C.* Chemiluminescence flow system for vanadium(V) with immobilized reagents // Analyst. – 1997. – 122. – P. 685–688.
208. *Lu C., Lin J.-M., Huie C.W., Yamada M.* Simultaneous determination of copper(II) and cobalt(II) by ion chromatography coupled with chemiluminescent detection // Analyt. Sci. – 2003. – 19. – P. 557–561.
209. *Линник Р.П., Васильчук Т.А., Запорожец О.А.* Сосуществующие формы ванадия в природных водах // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, № 6. – С. 549–563.
210. Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б., Малиновская Л.А. Адсорбция тяжелых металлов донными отложениями в присутствии гумусовых веществ // Гидробиол. журн. – 2005. – 41, № 3. – С. 104–119.