

УДК 543.38

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Прокофьев А. К.

Обобщен литературный материал по методам определения физико-химических и химических форм следовых элементов (микроэлементов) в природных водах в зависимости от их нахождения в определенных фракциях вод (неорганической, органической, коллоидной, поверхностно-пленочной и взвешенной), размера, лабильности относительно используемой аналитической техники, природной устойчивости их химических соединений и валентного состояния. Рассмотрены все стадии анализа, начиная от выбора места отбора проб и их предварительной обработки и кончая измерением форм следовых элементов на приборе.

Библиография — 175 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	483
II. Отбор и хранение проб природных вод	484
III. Физико-химические формы	487
IV. Химические формы	491

I. ВВЕДЕНИЕ

Степень загрязнения внутренних и прибрежных вод во многих промышленно развитых странах в настоящее время превышает экологически безопасный уровень. К числу основных загрязнителей природных вод (ПВ), наряду с пестицидами и нефтью, относятся и следовые элементы (СЭ), имеющие концентрации менее 1 мг/л воды (1 ppm), многие из которых очень токсичны—Hg, Pb, Cd, As и др. Только за последние годы удалось получить достоверные величины общего содержания СЭ в различных ПВ, которые оказались на уровне нескольких микрограммов на литр, а для многих из них — десятых и сотых его долей.

Определение общей концентрации СЭ еще не дает, однако, определенной информации о токсичности воды ввиду отсутствия прямой зависимости между этими параметрами. Поэтому знание форм существования СЭ в ПВ приобрело первостепенное значение, так как наряду с разной биологической доступностью [1] они существенно влияют на геохимические циклы и перенос СЭ в водоемах, способы получения питьевой и технической вод и др.

Существует два основных подхода к изучению форм СЭ в ПВ. Первый из них является теоретическим и рассчитывает равновесные концентрации всех растворенных форм с помощью математических моделей, основанных на использовании экспериментально найденных концентраций СЭ и лигандов, а также опубликованных величин констант стабильностей СЭ—лиганд. Химическое моделирование охватывает в настоящее время все конкурирующие равновесия и для термодинамических расчетов применяют компьютерные программы. Точность компьютерного моделирования, однако, сильно снижается вследствие вариаций в опубликованных данных по константам стабильностей и коэффициентам активностей. Кроме того, в расчет, как правило, не включаются многие параметры, влияющие на формы СЭ, ввиду отсутствия для боль-

шинства из них качественных и количественных данных: рН, редокс-потенциала, подавляющего количества органических лигандов, коллоидных частиц и адсорбции на них, межфазных реакций—осаждения, растворения и сорбции, биологических и физических процессов и др. Эти факторы, а также отсутствие информации о неравновесных условиях, существующих во многих ПВ, заставляют с большим сомнением относиться к результатам расчетных методов для форм СЭ по сравнению с действительностью. Химическое моделирование подробно описано в работах [2—9].

Вторым подходом к изучению форм является аналитический. Все экспериментально определенные формы любого СЭ в ПВ удобно разбить на две большие группы: 1) физико-химические формы, содержащиеся в определенных фракциях ПВ (например, растворенной органической и взвешенной), которые подразделяются или по их размеру (например, ультрафильтрацией и гель-фильтрацией), или по их лабильности относительно используемой аналитической техники (например, ионным обменом и инверсионной вольтамперометрией); 2) химические формы, характеризующиеся или определенными химическими соединениями (например, MeHgCl и Ph_4Sn), или определенным валентным состоянием в различных классах СЭ (например, неорганические Se(IV) и Se(VI)). По этой классификации химические формы СЭ являются частью их физико-химических форм, которые в сумме дают общее содержание СЭ в ПВ.

При очень низких концентрациях СЭ в ПВ определение их форм оказалось чрезвычайно трудной аналитической проблемой, не решенной до сих пор. Формы СЭ очень чувствительны к большим вариациям солевого состава, рН, содержания растворенных органических и высокомолекулярных соединений, коллоидных и взвешенных частиц и др., зависящих как от типа ПВ, так и времени года [10]. Следует отметить, что существующие в ПВ равновесные концентрации форм СЭ неизбежно изменяются при отборе проб вследствие их соприкосновения с кислородом и стенками пробоотборника, изменений температуры и давления, а также применяемых методов разделения (выделения) и анализа. Степень этого нарушения неизвестна, но важно свести к минимуму все эти факторы.

Целью настоящей работы является обобщение методов определения физико-химических и химических форм СЭ в ПВ за последние 5—7 лет. Первые из них рассматривались в обзора [2, 11, 12], их эволюция дана в [7], а вторые — частично, только для морских вод [13], однако за последние годы новые экспериментальные результаты существенно дополнили представления о физико-химическом и химическом поведении СЭ.

Поскольку наибольшее число ошибок при определении содержания СЭ и их форм в ПВ за счет внесения загрязнения делаются при отборе и предварительной подготовке проб для анализа, эти стадии будут рассмотрены и даны рекомендации по корректному их проведению. Отметим, что проходящие через фильтр с размером пор 0,45 мкм коллоидные частицы будут отнесены к растворенной фракции, хотя они и вносят некоторую неопределенность в определении коллоидной и растворенной форм элементов.

Из аналитических методов определения форм СЭ наиболее часто применяют инверсионную вольтамперометрию (ИВ) (ее использование для ПВ обобщено в работе [14]), атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС), эмиссионную спектрометрию (ЭС), газожидкостную хроматографию (ГЖХ), нейтронно-активационный анализ (НАА), масс-спектрометрию (МС), жидкостную хроматографию (ЖХ) и спектрофотометрию. Однако последний метод не будет рассматриваться вследствие его низкой избирательности и связанной с этим невозможности корректного учета мешающего влияния многих других СЭ и химических веществ, присутствующих в ПВ.

II. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД

Надежное определение содержания СЭ и их форм в ПВ возможно лишь при исключении загрязнения на всех стадиях анализа: в береговой лаборатории во время мытья посуды для экспедиции, при отборе проб и их фильтровании на борту судна, при их консервации и хранении, а также при измерении на приборе. Все перечисленные выше стадии должны проверяться на возможность внесения загрязнения, так как попытки добиться особой чистоты на какой-либо одной стадии могут быть сведены к нулю загрязнением на другой стадии. Поэтому рекомендуется [15] обрабатывать пробы как на борту судна, так и в береговой лаборатории в так называемых «чистых» комнатах с очищенным от пыли воздухом, в которых отсутствуют какие-либо металлические поверхности и работа проводится в специальной одежде в вытяжном шкафу. Все эти требования, однако, трудно соблюсти, но необходимым условием является отсутствие пыли, что достигается работой в чистом вытяжном шкафу. Получение ультрачистой воды для следового анализа описано в работе [16].

Практика показала, что наиболее уязвимыми стадиями анализа от внесения загрязнения являются отбор, фильтрование и хранение проб.

a). Отбор проб

Выбор места имеет существенное значение только для поверхностных проб. Главной опасностью является возможное загрязнение поверхности воды от судна. Поэтому пробы всех типов ПВ следует отбирать в стороне от судна или со шлюпки [15], или с резиновой лодки по фронту ее движения в незагрязненной воде с наветренной стороны [17]. Этот способ, однако, нельзя использовать при волнении и отборе больших количеств проб.

Методика отбора проб в настоящее время хорошо разработана [17—20]. Пробы отбирают бутылями, батометрами и засасывающими системами. Наилучшими материалами для них являются тефлон, поликарбонат, полипропилен и полиэтилен. Их типы и характеристики недавно описаны [15] и проведено сравнение при отборе одних и тех же проб [16]. К сожалению, все они имеют недостатки. Так, бутыли и засасывающие устройства пригодны только для отбора относительно неглубоких проб, тогда как распространенные глубоководные батометры Нискина и Го-Фло проходят через поверхность пленку в открытом состоянии и часто сделаны из поливинилхлорида, обычно загрязненного СЭ. Однако уже разработаны конструкции пробоотборников, свободных от этих недостатков [15].

б). Фильтрование

При предполагаемом определении форм СЭ пробу необходимо как можно скорее после отбора профильтровать через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, так как в нефильтрованной воде может быстро изменяться распределение форм СЭ вследствие, главным образом, бактериальной активности и в меньшей степени процессов адсорбции—десорбции. Если это время больше нескольких часов, то до окончания фильтрования пробу следует охладить до $\sim 4^{\circ}\text{C}$. На фильтре вместе со взвесью остается весь фитопланктон и большая часть бактерий [19]. Фильтрование особенно важно для пресных и эстuarных вод, в которых взвешенная форма будет составлять значительную часть от общего содержания элемента. По общепринятым соглашениям [21] в фильтрате находится растворенная фракция СЭ, которая, однако, содержит также коллоидные частицы и фракцию очень маленьких частиц минерального и биологического происхождений, проходящих через фильтр [22].

Для фильтрования обычно применяют поликарбонатные или ацетил-целлюлозные фильтры марок Нуклепор, Миллипор, Гельман и Синпор,

которые перед использованием обязательно очищают от СЭ тщательным промыванием минеральной кислотой, дистиллированной водой и пробой [2, 19, 22, 23]. Обсуждено отсутствие чистых условий при фильтровании на определение СЭ [24]. Разделение фаз производят в вакууме, под давлением и центрифугированием. Описаны их преимущества и недостатки, а также типы фильтровальных аппаратов [19].

в). Хранение

Часто пробы невозможно анализировать на СЭ сразу же после отбора и фильтрования. Поэтому возникает необходимость их хранения до анализа. Основными проблемами здесь являются адсорбционные потери, зависящие от времени хранения [25], и загрязнение [19, 26, 27]. Сорбция зависит в основном от концентрации СЭ, материала сосуда для хранения, pH и солености [27]. Пробы ПВ следуют хранить в сосудах из стекла Пирекс, тefлона, высокоплотных полиэтилена или полипропилена. Для их очистки предложены моющие растворы, состоящие в основном, из какой-либо минеральной кислоты [28], при этом режимы обработки обычно различны. Однако сравнивать их эффективность для разных ПВ, материалов сосудов и условий хранения невозможно из-за неадекватных экспериментальных условий. Это сравнение сделано лишь для хранения пресных вод в полиэтиленовых сосудах при 1°C [28]; найдено, что сосуды лучше всего очищаются при встряхивании в течение 48 ч с 10%-ной HNO₃. Предложено также сосуды для хранения всех типов ПВ очищать встряхиванием с 2M HCl с последующим промыванием их фильтрованной пробой [19], так как кислотное выщелачивание сосудов удаляет поверхностное загрязнение из стенок, но в то же время активирует адсорбционные центры, способные удалять СЭ из пробы.

Для минимальных адсорбционных потерь при хранении проб, в которых требуется определять только общее содержание СЭ, их после фильтрования обычно подкисляют HCl или HNO₃ до pH < 2 [19, 20, 26]. В случае герmania, например, их можно хранить несколько лет [29]. Добавлять же кислоты при определении физико-химических форм СЭ нельзя. Хранение же фильтрованных проб при природном pH и комнатной температуре приводит из-за бактериальной активности к появлению взвешенных частиц и уменьшению концентрации органических веществ, что способствует или удалению СЭ из раствора, или изменению их форм [19]. Поэтому для уменьшения бактериальной активности и соответственно потерь СЭ пробы ПВ предложено хранить в холодильнике при 4°C [30] до 1—3 мес. [31—33]. С этой же целью пробы морских вод хранят в замороженном состоянии при —20÷—45°C до 3 мес. без обработки [34], после фильтрования [22, 32], после фильтрования и подкисления [22, 35]. В случае пресных вод наблюдалось уменьшение лабильных форм СЭ [33].

Хранение проб при определении общего содержания ртути имеет, однако, отличия, связанные с особенностями ее химических и физических свойств. Во-первых, их нельзя хранить в полиэтиленовых сосудах, стеклянных которых проникаемы для паров ртути [36—38], а только в стеклянных сосудах. Во-вторых, Hg(II) легко сорбируется на стенках и восстанавливается до Hg₂(II) с последующим диспропорционированием до Hg(0). Эти процессы подавляют для морских вод подкислением минеральными кислотами [37], а для пресных вод и разбавленных стандартных растворов — еще и добавлением окислителей, например, K₂Cr₂O₇ до концентрации 0,05% [36, 39, 40] или комплексообразователей — NaCl до концентрации 3—4% [37, 41]. В этих условиях пробы и стандартные растворы можно хранить несколько месяцев.

Для хранения же проб с последующим определением химических форм СЭ, в отличие от их физико-химических форм, отсутствуют какие-либо общие способы. Поэтому их обычно находят эмпириическим путем. Найдено, что пробы с неорганическими формами As(III) и As(V) можно хранить 3 недели при комнатной температуре [42], 10 суток при ~4°C [43], долго при <—15°C [44, 45], несколько суток при подкисле-

нии до 0,05 М HCl [46] и 125 суток при pH 1,5 [47]. В случае неорганических форм Se(IV) и Se(VI) пробы можно долго хранить при 4°C [48], в замороженном состоянии [49] или при подкислении [49, 50], 125 суток при pH 1,5 [48] и 4,5 мес. при pH 2 [51]. Изучены различные условия хранения As(III), As(V) [36] и Se(IV), Se(VI) [48]—pH, концентрации, тип материалов сосудов для хранения и их размеры. Пробы с метиларсоновой кислотой (МАК) и диметиларсиновой кислотой (ДМАК) можно хранить неопределенное время при подкислении до 0,05 М HCl [44]. Необходима герметизация сосудов от кислорода воздуха.

По хранению проб с химическими формами других СЭ известно очень мало. Так, MeHg(II) можно хранить не более 10 суток при pH 2,5 [38], но она количественно теряется при лиофилизации [52], а Ph₂Hg и R₂Hg(II) (R=Me, Et, Ph) только незначительно превращаются до Hg(II) за 30 суток в 1%-ной H₂SO₄ [40]. Отмечалось также, что Cr(VI) мало теряется при pH 6—8 [53], а R₄Pb вообще нельзя хранить [54], так как за 24 ч в речной воде они разлагаются на 60% [55].

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Метод ИВ имеет для большинства определяемых СЭ низкие пределы обнаружения, совпадающие в основном со средним их содержанием в ПВ, и не требует предварительной химической подготовки проб. Поэтому в сочетании с различными способами разделения и разложения он был положен в основу недавно разработанных общих схем определения физико-химических форм следовых металлов (СМ).

По первой из них [2, 56, 57] в пробе после фильтрования через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм измеряют: а) ИВ-лабильный и б) общий металлы. Определения последовательно проводят: 1) перед обработкой пробы; 2) после прохождения ее через колонку с ионообменной смолой Челекс-100; 3) после ее УФ-облучения; 4) после прохождения фотоокисленной пробы через колонку со смолой. Это позволяет распределить физико-химические формы СМ на приведенные ниже 4 класса, из которых 3 последних подразделяют еще на неорганические и органические формы, так что можно определить 7 растворенных форм каждого металла: 1) свободные ионы металлов и лабильные комплексы (в морских водах при природном pH эта форма соответствует простым неорганическим комплексам, таким, как хлориды, сульфаты, а в пресных — цитратным и аминокислотным комплексам); коллоидные металлы: 2) активные в ИВ и 3) неактивные в ИВ (этим классам в морских водах соответствуют главным образом металлы, адсорбированные на органических и неорганических коллоидных частицах, или включенные в них, так как маловероятно присутствие заметных концентраций комплексов металлов, которые не задерживались бы смолой; в пресных водах картина может быть другой вследствие более высоких концентраций органических веществ, особенно таких сильных комплексообразователей, как гуминовые и фульвовые кислоты; 4) диссоциирующие при прохождении через смолу лабильные комплексы, например, с цистеином, а также растворенные сульфиды и силикаты. Между этими классами, однако, нет строгих границ и имеется некоторое перекрывание. Важным достоинством схемы является низкий фон реактивов [58]. Зависимость возможных физико-химических форм металлов от их размера приведена в табл. 1.

Использование этой схемы показало, что в прибрежных морских водах [32] до 40—60% Cu, 45—70% Pb и 15—35% Cd от их общего содержания связаны с коллоидными частицами, а в пресных водах [33] Cu также превалирует в них, Pb — во взвешенной неорганической форме, а Cd существует только в лабильных ионных формах.

Полученные по этой схеме результаты, однако, не обязательно отражают истинные равновесные концентрации форм СМ ввиду их нарушения при добавлении в измеряемые пробы кислоты, ацетат-аниона и соли ртути [59, 60].

Другая общая схема для пресных вод [61] основана на фракционировании размеров форм металлов при фильтровании пробы через мембранные фильтры с размером пор 12 и 1,0 мкм с последующим ультрафильтрованием последнего фильтрата через фильтры с размером пор 0,4, 0,08 и 0,015 мкм (можно подразделять формы на еще более мелкие при ультрафильтровании через фильтры с размером пор 0,014, ~0,005

ТАБЛИЦА 4

Возможные физико-химические формы СМ в ПВ в зависимости от их размера [2]

Форма	Пример	Примерный размер (мкм)
Взвешенная	Остается на фильтре с диаметром пор 0,45 мкм	>0,45
Простые гидратированные ионы металлов	$(H_2O)_6Zn(II)$	0,0008
Простые гидратированные комплексы	$(H_2O)_5ClZn(II)$	0,001
Простые органические комплексы	Cu-глицинат	0,001—0,002
Стабильные неорганические соединения	PbS, ZnCO ₃	0,001—0,002
Стабильные органические комплексы	Cu-фульват	0,002—0,004
Адсорбированные на неорганических коллоидах	Cd(II)—MnO ₂ Cu(II)—Fe ₂ O ₃	0,01—0,50
Адсорбированные на органических коллоидах	Pb(II) — гуминовая кислота; Zn(II) — органический детрит	0,01—0,50

и ~0,0012 мкм, однако было найдено, что ультрафильтры не являются абсолютными по размеру пор и имеют меняющуюся адсорбцию, в связи с чем не удалось получить согласующиеся результаты). В полученных 6 фракциях определяют концентрацию общего металла методами ИВ после фотоокисления (Cd, Pb и Cu) и непламенной AAC (Fe и Mn). В ряде фильтраторов находят ИВ-лабильные металлы при природном pH до и после УФ-облучения. Большое вниманиеделено ограничениям различных ступеней схемы и показано, что фотоокисление не подходит для количественной оценки форм в пресных водах.

Континuum размеров форм по этой схеме позволяет избежать произвольного разграничения между растворенным и взвешенным металлом, а также подчеркивает важность колloidных фракций металлов. Схема применена для речных вод [61, 62]. В частности, показано, что разница в формах металлов в водах двух рек обусловлена значительным различием в содержании взвеси и только небольшая часть металлов ИВ- и Челекс-100-лабильны. Результаты [61] выявили также большое несответствие с физико-химической моделью для СМ в пресных водах [63], что объясняется неспособностью последней учитывать взвешенные и коллоидные формы металлов.

Другой подход к континуму размеров растворенных форм СМ в пресных водах применен в работе [64] на основании принципа последовательного ультрафильтрования [65]. Предварительно фильтрованную через фильтр с размером пор 0,45 мкм пробу последовательно фракционируют по молекулярным массам через ультрафильтры с размером пор 100 K, 25 K, 10 K и 1 K (где K — молекулярная масса, кратная 1000), что позволяет распределить растворенное органическое вещество и формы СМ на определенные фракции в зависимости от их молекулярных масс. В каждой из полученных фракций металлы определены методами ИВ и AAC. Показано, что наибольшие концентрации Cd, Pb и Cu находятся во фракции с молекулярной массой 10³—10⁴ и коррелируют с содержанием органического углерода, при этом свободные или лабильные их формы отсутствуют. С другой стороны, Fe и Mn часто находятся в

более высокомолекулярных фракциях и не коррелируют с содержанием растворенного углерода, тогда как Ca и Mg связаны с более низкомолекулярными фракциями. Та же закономерность найдена для Cu методами ультрафильтрации и гель-фильтрации [66].

Сочетанием многочисленных аналитических методов в схеме [12] для пресных вод можно определить следующие формы СМ: общую, взвешенную, растворенную, свободно-ионную, связанную, а также распределение комплексов по молекулярным (ионным) массам в диапазоне $\sim 500 \rightarrow 150\,000$. К ее достоинствам следует отнести возможность нахождения знака заряда свободных и связанных в комплекс ионов металлов и оценку комплексообразования, включая его кинетику. Показано, что растворенный Mn находится в основном в виде высокомолекулярных комплексов анионного характера. Крупным недостатком схемы вместе с тем является отсутствие должного внимания к коллоидным формам.

Приведенные выше общие схемы, однако, нельзя применить во многих лабораториях вследствие их относительной сложности и трудоемкости. Поэтому получили большое распространение или упрощенные схемы определения физико-химических форм СМ, или отдельные фрагменты общих схем, или детализация последних.

По упрощенной схеме [67, 68] определяют Cd, Cu, Pb и Zn во взвешенной и растворенной формах, а в последней — ионообменяемую (свободные ионы металлов, а также простые неорганические и органические комплексы) и связанную (в основном коллоидную фракцию с молекулярной массой <1000) формы. Она применена к пресным и эстuarным водам [69].

В схеме [34] пробу сначала фильтруют через фильтр с размером пор 0,22 мкм для удаления микроорганизмов, а затем часть фильтрата — через ультрафильтр с размером пор $\sim 0,001$ мкм с ограниченной номинальной молекулярной массой 1000 для разделения высоко- и низкомолекулярных форм, т. е. коллоидных и истинно растворенных. В полученных трех фракциях определяют: концентрации общего металла, ИВ-лабильные формы при природном pH и ИВ-кислотнолабильные формы при pH 2,8 (в последнем случае кроме исходной пробы). В морской воде по этой схеме найдено, что Cd присутствует исключительно в виде низкомолекулярных лабильных форм, Pb — в основном нелабильных низкомолекулярных форм, а распределение Cu было неравномерным, со значительным связыванием коллоидами и органикой.

Многообразие экспериментально определенных физико-химических форм СМ не ограничивается приведенными выше схемами. Для углубления понимания роли СМ в ПВ возникает необходимость в более тонких подразделениях внутри какой-либо формы или фракции. Так, в зависимости от времени контакта со смолой Ca—Челекс-100 метод ИВ позволяет определить относительную лабильность СМ — очень лабильные, умеренно лабильные и инертные [70, 71]. Эта классификация на кинетической основе может быть полезна для оценки биодоступности СМ. Показано, в частности, что Cd и Zn существуют в формах более лабильных, чем Cu и Pb.

Вместе с тем отождествление лабильности СМ с их биодоступностью может приводить к серьезным ошибкам, так как определяемые концентрации лабильных металлов сильно зависят как от условий анализа, так и применяемой техники — метода ИВ, ионного обмена, экстракции растворителем, абсорбционных способов и др. В частности, в методе ИВ лабильными формами являются свободные ионы металлов вместе с комплексами металлов, которые будут диссоциировать в диффузном слое с выделением иона металла. Обсуждена возможность более точной трактовки этого термина с точки зрения величин равновесия и констант скоростей [7]. Например, этим методом показано [72], что в морской воде при понижении pH с 8,1 до 2,0 резко возрастает доля открываемых лабильных Cd, Pb и Cu соответственно $0,17 \rightarrow 0,45$; $0,34 \rightarrow 1,91$ и $0,67 \rightarrow 2,43$ мкг/л. В то же время при концентрировании их на смоле Че-

лекс-100 при pH 1 с последующим определением тем же методом обнаружены Cd, Pb и Cu соответственно 0,31, 0,81 и 2,03 мкг/л. Рост лабильной фракции СМ при подкислении проб наблюдали также авторы работы [73]. Это можно объяснить превращением коллоидных, кислоткоразлагаемых и кислотнообменяемых форм в лабильные. Лабильной ртутью считают ту ее часть в ПВ, которая восстанавливается SnCl_2 [74—76].

Лабильные фракции СМ обычно составляют лишь небольшую долю от их общего содержания в ПВ. Основная часть СМ связана с органической, коллоидной и взвешенной фракциями, особенно в пресных, эстuarных и прибрежных морских водах. Первая из них может содержать значительную и даже большую часть растворенных СМ как в пресных водах — Cu [31, 33, 77], Cd [78, 79], Al, Cr, Fe, Pb [80], Hg [78, 81], так и в морских — Cu [73, 82, 83], Zn [73, 83], Pb [73], Hg [74, 84].

Органические формы СМ выделяют из пробы на анионообменных смолах [77, 83], а органическую ртуть вместе с неорганической — на смоле [85] и полиуретане [86], обработанных дитиокарбаматом, или на силикагеле, покрытом 2-меркаптобензтиазолом [87]. Их можно фракционировать по молекулярным массам или размерам с помощью ультрафильтрования [78, 84, 88], центрифугирования [79, 88], ионообменных мембран [88], гель-хроматографии [80] и гель-фильтрации [89, 90]. Менее точно органическую фракцию СМ можно найти по разнице между общим и лабильным металлом в той же пробе, определенными одним методом. Для этого необходимо выделить СМ из их органических комплексов и соединений, а также из коллоидных частиц. Это достигается кипячением пробы при pH 0,7 [58] или ее УФ-облучением [31, 82, 91, 92]. Последний способ — облучение ртутной лампой мощностью 550 Вт в течение 4 ч — особенно следует выделить, так как он подходит ко всем типам ПВ и дает низкий фон реактивов [92]. При определении общей Hg ввиду ее довольно устойчивых органических производных последние разлагают или УФ-облучением [91, 93], или окислителями — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , Br_2 [37, 39, 74, 94], или восстановителями — NaBH_4 [95], $\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2$ после концентрирования Hg на смоле, обработанной дитиокарбаматом [96], или сжиганием смолы вместе с Hg при 850° С [85].

Существенная роль в связывании СМ коллоидными частицами неорганического (гидратированные оксиды Fe, Mn, Si, глины и сульфиды) и органического (гуминовые вещества, остатки биоты) происхождений подчеркивается в работах [2, 58]. Для разделения металлов, находящихся в ионной форме и связанных с коллоидными частицами, применяют диализ, ультрафильтрование, центрифугирование, ионный обмен и электрофорез, методология которых вместе с методами определения коллоидных форм СМ приведена в описанных выше схемах (см. также [2, 58, 82]). В частности, содержание более 30 металлов в коллоидах можно определить методом НАА после ультрафильтрования пробы через фильтр с размером пор 0,0012 мкм [97]. По-видимому, катионообменные смолы не концентрируют коллоидные формы СМ при природном pH [58], которые слишком велики для входления в поры смол. Важно отметить, что часто трудно однозначно доказать находятся ли СМ в коллоидной, особенно органической, или в растворенной органической фракциях, если они четко не отделены друг от друга. Поэтому степень распределения СМ между ними нередко носит только предположительный характер.

Большинство ПВ обладает координационной ненасыщенностью, выражющейся в связывании добавленных ионных СМ. Полагают, что эта, так называемая комплексообразующая способность ПВ связана с присутствием органических веществ типа фульвовых кислот. Обобщены [98] аналитические методы ее определения (амперометрическое титрование, ион-селективные электроды, ионообменное равновесие и др.) и теоретические основы этой концепции.

Взвешенные частицы играют большую роль в распределении СМ в ПВ. Так, реки могут переносить в океан подавляющую их часть (до

80—90%) во взвешенной форме [83, 99]. Ртуть также может находиться в основном в этой форме в эстuarных [100] и морских [101] водах. Содержание СМ во взвеси, однако, может значительно изменяться в зависимости от времени года [102].

Обычно взвешенные фракции СМ отделяют от растворенных тремя способами — фильтрованием, центрифугированием и осаждением [103], но чаще всего взвесь отбирают на мембранных фильтрах с размером пор 0,45 мкм. Содержание СМ в оставшейся на фильтре взвеси можно определить несколькими путями в зависимости от доступности способов обработки взвеси и от имеющихся аналитических методов. Ряд последних (методы НАА и ЭС) позволяют определять одновременно многие СМ без какой-либо обработки взвеси [104, 105]. Сжиганием в атомизаторе части фильтра со взвесью предложено определять методом непламенной ААС ряд металлов, имеющих примерно одинаковую летучесть [106].

В большинстве случаев перед определением СМ вместе с фильтрами переводят в раствор или при полном растворении взвеси, или при выщелачивании их кислотами без затрагивания кристаллических решеток взвеси. В первом случае в качестве обязательного компонента в разлагающей смеси должна присутствовать плавиковая кислота в сочетании с различными другими минеральными кислотами [107—109]. Это же достигается и сплавлением взвеси при 1000° С с LiBO₂ с последующим растворением в HNO₃ [109]. Выщелачивание обычно осуществляют или нагреванием взвеси с минеральными кислотами в различных условиях [109—113], или их смесями [101, 114], или кислотой и 30%-ной H₂O₂ [85], или сжиганием взвеси в печи при 450—600° С с последующим растворением в HCl [115, 116]. В полученных растворах СМ наиболее часто определяют методом ААС.

Иногда взвешенные СМ находят по разнице между их содержанием в нефильтрованных и фильтрованных пробах [100, 117]. Описано также диспергирование взвеси в ультразвуковой бане после растворения фильтра в CHCl₃ с последующим определением непламенной ААС [118].

Кроме двух фазовых форм СМ — растворенной и взвешенной, в ПВ существует третья — пленочная (поверхностный микрослой), которая содержит наиболее высокие концентрации в ПВ растворенных и взвешенных СМ, а также органических веществ, биогенных элементов и др. По сравнению с подповерхностным слоем воды концентрации растворенных СМ могут быть в несколько раз выше [117], а взвешенных — до порядка в пресных [117] и морских [114] водах. Во взвешенной пленочной фракции можно определить органические и неорганические формы СМ [119]. Обычно отбирают поверхностную пленку толщиной <0,3 мм различными способами [120] и пробоотборниками [121].

Из аналитических методов определения растворенных физико-химических форм СМ без их предварительного выделения из пробы применяют только метод ИВ ввиду его очень высокой чувствительности и простоты использования, а также доступности приборов и оборудования. Проведен детальный анализ его применения к определению форм металлов [2, 122]. Основным ограничением метода ИВ является применимость только к небольшому числу СМ — Cd, Pb, Cu, Zn. В последние годы в результате развития полярографических методов удалось получить информацию о химическом состоянии и ряда других элементов — Tl, Cr, Sb, As, Bi, U [2, 7].

Применение других аналитических методов связано с предварительным концентрированием СМ, которое можно осуществить различными способами [123], включая фильтрование пробы через хелатирующие фильтры [124]. Проведено сравнение способов концентрирования [125, 126]. Ниже приведены примеры работ с подробным описанием всех стадий анализа СМ в ПВ с применением методов: ААС [20, 126—128], НАА [129], ЭС [130] и рентгено-флуоресценции [131].

Методы определения химических форм СЭ с концентрированием жидкостной экстракцией

Химическая форма СЭ	Экстракция	Метод определения	Ссылки
R ₄ Pb (R=Me, Et)	гексаном	ГЖХ—AAC	[55]
Me _n Et _m Pb (n=m=0—4)	То же	То же	[54]
Bu _n Sn(IV) (n=1—3)	трополоном	ГЖХ—МС	[133]
То же MeHg(II), PhHg(II)	То же дитизоном	ГЖХ РА *	[134] [135]
Hg(II)	смесью аминов 4-нитро-о-фениленди- амином	ГЖХ то же	[136] [51]
MeHgCl	1,2-диамино-3,5-дибром- бензолом	»	[137]
Se(IV)	То же	»	[138]
To же	солью аммония и тио- цианатом	AAC	[53]
As(III), As(V)	дитиофосфатом	AAC	[139]
То же	дитиокарбаматом	РА	[140]
»	То же	AAC	[141]
As(III), As(V)	»	то же	[142]
Sb(III), Sb(V)	»	»	[143]
Se(IV), Se(VI)	»	»	[144]
Sb(III), Sb(V)	»	»	[145]
Se(IV), Se(VI)	»	»	[146]
Te(IV), Te(VI)	»	»	[147]
Cr(III), Cr(VI)	»	»	
Cr(VI)	»	»	

* РА — радиоаналитический.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Ввиду чрезвычайно низких концентраций химических форм СЭ в ПВ описано лишь несколько примеров их определения без концентрирования. Cr(III) предложено определять хемилюминисцентным методом с пределом обнаружения 0,02 мкг/л [132]. As(III) можно определять методом дифференциальной импульсной полярографии (ДИП) с пределом обнаружения ~10 мкг/л [46], однако As(V) находят по разнице между As (общим неорганическим) и As(III) после восстановительно-го упаривания пробы с пределом обнаружения ~1 мкг/л. Hg(II), MeHg(II), PhHg(II) удалось определить раздельно методом AAC в автоматической системе на основании избирательного восстановления сочетаний этих форм ЭДТА, SnCl₂ и CdCl₂. Низкий предел обнаружения ~0,001 мкг/л получен в результате равновесия паров ртути с небольшим объемом воздуха при 90°С [40].

Для определения подавляющей части химических форм СЭ ввиду недостаточной чувствительности современных аналитических методов необходимо концентрирование, которое можно осуществить с помощью жидкостной экстракции, твердыми экстрагентами и образования летучих гидридов.

Методы определения химических СЭ с концентрированием жидкостной экстракцией представлены в табл. 2. Инертные соединения, например R₄Pb, экстрагируют органическими растворителями типа гексана или бензола. После разделения ГЖХ формы определяют методом AAC с пределом обнаружения 0,2—0,5 мкг/л [54, 55]. Большинство химически активных форм СЭ необходимо концентрировать путем экстракции органическими растворителями в присутствии комплексообразователей. Для Bu_nSn(IV) (n=1—3) им служит трополон. Формы в экстрактах

ТАБЛИЦА 3

Методы определения химических форм СЭ концентрированием на твердых экстрагентах*

Химическая форма СЭ	Твердый экстрагент	Метод определения	Ссылки
Cr (III), Cr (VI)	Fe(OH) ₃ и Fe(OH) ₂	AAC	[111]
То же	Fe(OH) ₃ и Bi(OH) ₃	То же	[152, 153]
»	Fe(OH) ₃ и КПДК	Ф	[154]
»	электроосаждение	AAC	[155]
Se (IV), Se (VI)	уголь	Ф	[50]
Hg(0)	Ag(0)	AAC	[156]
Me ₂ Hg			
As (III), As (V), MAK,	ионообменная смола	То же	[157]
As (III), As (V), MAK,	ионообменная смола	AAC	[158]
То же	То же	ДИП	[159]
Se (IV)	»	Ф	[160]
Se (VI)			
Cr (VI)	»	ХЛ	[161]
V (IV), V (V)	»	НАА	[162]
Cr (III), Cr (VI)	»	То же	[163]
То же	»	AAC	[164]

* КПДК — кобальтилпирролидиндитиокарбамат; Ф — флуоресцентный, ХЛ — хемилуминесцентный.

алкилируют реактивами Гриньяра до соответственно метильных [133] и пентильных [134] производных олова и последние анализируют. MeHg(II) и PhHg(II) концентрируют дитизоном, а РА-метод позволяет их определять с пределом обнаружения 0,01 мкг/л [135]. Se(IV) с 4-нитро-*o*-фенилендиамином [51] и с 1,2-диамино-3,5-дигидробензоловым [137] можно определять с пределом обнаружения 0,0008 и 0,002 мкг/л соответственно. Окислением Se(—II; 0) бромом и восстановлением Se(VI) смесью брома с бромидом до Se(IV) с последним лигандром можно найти все эти формы отдельно. Дано их распределение в речных и морских водах [138].

Похожим образом определяют сначала As(III) с дитиофосфатом (предел обнаружения 0,006 мкг/л), а затем и As(V) после его восстановления до As(III) сульфитом [139].

Особенно часто в качестве комплексообразователей применяют пирролидин- и диэтилдитиокарбаматы. С их помощью селективно экстрагируют As(III) [140—142], Sb(III) [142, 143], Se(IV) [142, 144], Te(IV) [145], Cr(VI) [146, 147]. Мешающее влияние многих ионов металлов маскируют добавлением ЭДТА [141, 143—145]. Затем находят общее содержание этих элементов, для чего с помощью KI [140, 141], при подкислении [143], нагревании [146] или кипячении [144, 145] с кислотами все неорганические формы этих элементов переводят в вышеназванные и по разнице между ними находят As(V), Sb(V), Se(VI), Te(VI) и Cr(III). Предел обнаружения 0,2—0,4 [140, 141, 143—145] и 0,02 мкг/л [147]. Следует отметить, что в ПВ превалируют высокоокисленные формы этих элементов.

В обзоре [148] обобщено применение метода ГЖХ для определения ртутьорганических соединений, а также ее неорганических производных путем превращения их в органические. С помощью ЖХ количественно разделены RHg(II) (*R*=Me, Et, Ph), R₃Pb(IV) (*R*=Me, Et) и MePh₃Sb(V) [149], органические производные Hg, Sn, Pb и As [150], а также ионы металлов [151].

Методы определения химических форм СЭ с концентрированием на твердых экстрагентах суммированы в табл. 3. Cr(III) количественно соосаждают при pH 8 с Fe(OH)₃, а Cr(VI) или соосаждают с КПДК [154] или находят по разнице между общим растворенным Cr, сконцентрированным соосаждением как на Fe(OH)₂ [111], так и Bi(OH)₃.

ТАБЛИЦА 4

Методы определения химических форм СЭ с образованием гидридов

Химическая форма СЭ	Способ концентрирования	Метод определения	Ссылки
As (III) + As (V), ДМАК	МАК,	криогенная ловушка	ЭС [165]
As (III), ДМАК	As (V), МАК,	То же	AAC [166]
То же		»	AAC—ГЖХ [44]
»		»	AAC [167]
Sb (III), ДМСК	Sb (V), МСК *, МСК	»	То же [168]
Ge (IV), MeGe (IV), Me ₂ Ge (IV)		криогенная ловушка	ЭС [169]
Se (IV)		То же	AAC [49]
Se (VI)			
Me _n Sn (IV) (n=0—3)		»	ЭС [170]
R _n Sn (IV) (R=Me, n-Bu, n=1—3; R=Ph, n=1; R=Et, n= =2, 3)		»	AAC [171]
Sn (IV)			
Se (IV)			
Ph _n Sn (IV) (n=1—4)	Fe(OH) ₃ гексаном	То же ГЖХ	[172] [173]

* МСК — метилстибоновая кислота; ДМСК — диметилстибоновая кислота.

[152, 153], и Cr(III). Отметим, что в работах [152, 153] был впервые найден в морской воде Cr (органический), составлявший до 60% от всех растворенных форм хрома. Этот факт может иметь большое значение и для других СЭ в ПВ, для которых их органические формы вообще не рассматривались.

Перспективными способами концентрирования для других СЭ являются адсорбция Se(0) на активированном угле после селективного восстановления Se(IV) *l*-аскорбиновой кислотой [50], и электроосаждение Cr(III) [155]. Этими методами обнаруживают до 0,05 мкг/л. Летучие соединения ртути выдывают из пробы, при этом Hg(0) амальгамируется на колонке с серебряной шерстью, а Me₂Hg — после термического разложения при 900° С. Предел обнаружения 0,001 мкг/л [156].

Катионо- и анионообменные смолы применяют как для концентрирования, так и для разделения химических форм СЭ. В случае Se(IV) перед концентрированием на смоле в пробу добавляют дитиокарбамат [160]. Предел обнаружения составляет для форм As 2 [158] и 10 мкг/л [157], Cr(VI) — 0,005 [161], форм V — 0,01 мкг/л [162].

Вследствие достаточной устойчивости в воде и относительной простоте получения гидридов ряда СЭ за последние годы получили распространение методы определения химических форм СЭ, заключающиеся в том, что в зависимости от pH в пробе формы СЭ селективно восстанавливают NaBH₄ до соответствующих гидридов, которые затем концентрируют при выдувании током гелия в криогенные ловушки, охлаждаемые жидким азотом. Гидриды после разделения методами ГЖХ или последовательного испарения определяют различными аналитическими методами (табл. 4). Предел обнаружения может достигать тысячных микрограмм на литр [49, 165, 166, 169, 171] или менее [44, 168, 170]. Изучено мешающее влияние различных катионов и анионов на восстановление NaBH₄ и показано, что их реальные концентрации в большинстве ПВ не мешают определению форм СЭ [165, 168—170]. Для их маскировки предложена ЭДТА [167]. Дано распределение в ПВ форм As [44, 165—167], Sb [168], Se [49], Ge [169] и Sn [170, 171].

Без стадии отделения и концентрирования гидридов методом ААС определяют Se(IV), Se(VI) и Te(IV), Te(VI) [174], но в этом случае могут встретиться серьезные трудности в интерпретации результатов анализа As(III), As(V) [174, 175] и Sb(III), Sb(V) [174], в частности, вследствие влияния степени окисления гидрида СЭ на величину его сигнала ААС [174].

Восстановление форм СЭ можно, однако, осуществлять не в пробе, а после их концентрирования при соосаждении с Fe(OH)₃ [172] или экстракции гексаном [173]. Предел обнаружения равен соответственно <1 и <10 мкг/л.

* * *

Методы определения физико-химических и химических форм СЭ в ПВ только начинают развиваться. Основными трудностями являются недостаточная чувствительность аналитических методов и в связи с этим необходимость концентрирования форм для определения, что, как правило, приводит к нарушению их природного равновесия и неопределенности между измеренными и фактически содержащимися в воде формами. Малопонятным и плохо исследованным остается вопрос о биодоступности форм СЭ и связанных с ним аналитических проблем. Поэтому в будущем этим задачам следует уделить наибольшее внимание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bryan G. W. In: *Marine Pollution*. Ed. Johnston R. London: Acad. Press, 1976, p. 185.
2. Florence T. M., Batley G. E. CRC Critical Rev. Anal. Chem., 1980, v. 9, p. 219.
3. Mantoura R. F. C., Dickson A., Riley J. P. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1978, v. 6, p. 387.
4. Nürnberg H. W., Raspor B. *Environ. Technol. Letters*, 1981, v. 2, p. 457.
5. Turner D. R., Whitfield M., Dickson A. G. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, v. 45, p. 855.
6. Chemical Modeling in Aqueous Systems. Ed. Jenne E. A. Washington: Amer. Chem. Soc., 1979, 914 p.
7. Astruc M., Lecomte J., Mericam P. *Environ. Technol. Letters*, 1981, v. 2, p. 1.
8. Hoffmann M. R. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, v. 15, p. 345.
9. Sposito G. *Ibid.*, 1981, v. 15, p. 396.
10. Прокофьев А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 54.
11. Florence T. M., Batley G. E. *Talanta*, 1977, v. 24, p. 151.
12. Линник П. Н., Набиевец Б. И. Водные ресурсы, 1980, с. 148.
13. Прокофьев А. К. Тр. гос. океанографического инс-та, 1981, вып. 162, с. 74.
14. Ройтман Л. И., Павлович Ю. А., Брайнина Х. З. Ж. анал. химии, 1981, т. 36, с. 1008.
15. Wong C. S., Cretney W. J., Piue J., Christensen P., Berrang P. G. NBS Special Publication 464, 1977, p. 249.
16. Oehme M., Lund W. *Talanta*, 1980, v. 27, p. 223.
17. Mart L. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 1979, B. 299, S. 97.
18. Bender M. L., Gagner C. J. *Marine Res.*, 1976, v. 34, p. 327.
19. Batley G. E., Gardner D. *Water Res.*, 1977, v. 11, p. 745.
20. Bruland K. W., Franks R. P., Knauer G. A., Martin J. H. *Anal. Chim. Acta*, 1979, v. 105, p. 233.
21. Riley J. P. In: *Chemical Oceanography*, v. 3. Eds. Riley J. P., Skirrow G. London: Acad. Press, 1975, p. 193.
22. Mart L. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 1979, B. 296, S. 350.
23. Truitt R. E., Weber J. H. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 2057.
24. Owens J. W., Gladney E. S., Partymun W. D. *Anal. Letters*, 1980, v. 13A, p. 253.
25. Salim R., Cooksey B. G. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, v. 105, p. 127.
26. Subramanian K. S., Chakrabarti C. L., Sueiras J. E., Maines I. S. *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, p. 444.
27. Massee R., Maessen F. J. M. J., De Goeij J. J. M. *Anal. Chim. Acta*, 1981, v. 127, p. 181.
28. Laxen D. P. H., Harrison R. M. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 345.
29. Andreae M. O., Froelish P. N., Jr. *Ibid.*, 1981, v. 53, p. 287.
30. Fukai R., Murray C. N., Huynh-Ngoc L. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1975, v. 3, p. 177.
31. Blutstein H., Smith J. D. *Water Res.*, 1978, v. 12, p. 119.
32. Batley G. E., Gardner D. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1978, v. 7, p. 59.
33. Florence T. M. *Water Res.*, 1977, v. 11, p. 681.
34. Hasle J. R., Abdullah M. I. *Marine Chem.*, 1981, v. 10, p. 487.
35. Pellenbarg R. E., Church T. M. *Anal. Chim. Acta*, 1978, v. 97, p. 81.
36. Carron J., Agemian H. *Ibid.*, 1977, v. 92, p. 61.
37. Matsunaga K., Konishi S., Nishimura M. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, v. 13, p. 63.

38. Stoeppeler M., Matthes W. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 98, p. 389.
 39. Mercury Analysis Working Party of BITC. Anal. Chim. Acta, 1979, v. 109, p. 209.
 40. Goulden P. D., Anthony D. H. J. Ibid., 1980, v. 120, p. 129.
 41. Knechtel J. R. Analyst, 1980, v. 105, № 1253, p. 826.
 42. Tallman D. E., Shaikh A. U. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 196.
 43. Andreae M. O. Deep-Sea Res., 1978, v. 25, p. 391.
 44. Andreae M. O. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 820.
 45. Andreae M. O. Limnol. Oceanogr., 1979, v. 24, p. 440.
 46. Buldini P. L., Ferri D., Zini Q. Microchim. Acta, 1980 I, p. 71.
 47. Cheam V., Agemian H. Analyst, 1980, v. 105, № 1253, p. 737.
 48. Cheam V., Agemian H. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 113, p. 237.
 49. Cutler G. A. Ibid., 1978, v. 98, p. 59.
 50. Robberecht H. J., Van Griecken R. E. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 449.
 51. Measures C. I., Burton J. D. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 120, p. 177.
 52. Carlson M., Litman R. Radiochem. Radioanal. Letters, 1978, v. 35, p. 161.
 53. De Jong G. J., Brinkman U. A. Th. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 98, p. 243.
 54. Chau Y. K., Wong P. T. S., Bengert G. A., Kramar O. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 186.
 55. Chakraborti D., Jiang S. G., Surkijn P., De Jonghe W., Adams F. Anal. Proc., 1981, v. 18, p. 347.
 56. Batley G. E., Florence T. M. Marine Chem., 1976, v. 4, p. 347.
 57. Batley G. E., Florence T. M. Anal. Letters, 1976, v. 9, p. 379.
 58. Florence T. M., Batley G. E. Talanta, 1976, v. 23, p. 179.
 59. Skogerboe R. K., Wilson S. A., Osteryoung J. G. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1060.
 60. Florence T. M., Batley G. E. Ibid., 1980, v. 52, p. 1062.
 61. Laxen D. P. H., Harrisson R. M. Sci. Total Environ., 1981, v. 19, p. 59.
 62. Laxen D. P. H., Harrisson R. M. Water Res., 1981, v. 15, p. 1053.
 63. Vuceta J., Morgan J. J. Environ. Sci. Technol., 1978, v. 12, p. 1302.
 64. Hoffmann M. R., Yost E. C., Eisenreich S. J., Maier W. J. Ibid., 1981, v. 15, p. 655.
 65. Buffle J., Deladoey P., Haerdi W. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 101, p. 339.
 66. Baccini P., Sutter U. Schweiz. Z. Hydrol., 1979, B. 41, S. 291.
 67. Hart B. T., Davies S. H. R. Austr. J. Mar. Freshwater Res., 1977, v. 28, p. 105.
 68. Hart B. T., Davies S. H. R. Ibid., 1977, v. 28, p. 397.
 69. Hart B. T., Davies S. H. R. Estuar. Coastal. Shelf Sci., 1981, v. 12, p. 353.
 70. Figura P., McDuffie B. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 120.
 71. Figura P., McDuffie B. Ibid., 1980, v. 52, p. 1433.
 72. Nygaard D. D., Hill S. R. Anal. Letters, 1979, v. 12A, p. 491.
 73. Duinker J. C., Kramer C. J. M. Marine Chem., 1977, v. 5, p. 207.
 74. Baker C. W. Nature, 1977, v. 270, № 5634, p. 230.
 75. Прокофьев А. К., Степанченко Т. В. Тр. гос. океанографического ин-та, 1981, вып. 162, с. 34.
 76. Dal Pont G., Major G. A. Csiro Austr. Div. Fish. Oceanogr. Rep. 83, 1978, 32 p.
 77. Matsunaga K., Negishi M., Fukase S., Hasebe K. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1615.
 78. Ramamoorthy S., Kushner D. J. J. Fish. Res. Board Can., 1975, v. 32, p. 1755.
 79. Giesy J. P., Leversee G. J., Williams D. R. Water Res., 1977, v. 11, p. 1013.
 80. Steinberg C. Ibid., 1980, v. 14, p. 1239.
 81. Kritsotakis K., Rubischung P., Tobschall H. J. Fres. Z. Anal. Chem., 1979, B. 296, S. 358.
 82. Florence T. M., Batley G. E. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 75, p. 791.
 83. Montgomery J. R., Santiago R. J. Estuar. Coast. Mar. Sci., 1978, v. 6, p. 111.
 84. Andren A. W., Harriss R. C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, p. 1253.
 85. Fujita M., Iwashima K. Environ. Sci. Technol., 1981, v. 15, p. 929.
 86. Braun T., Abbas M. N., Bakos L., Elek A. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 131, p. 311.
 87. Terada K., Morimoto K., Kiba T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1605.
 88. Benes P., Gjessing E. T., Steinnes E. Water Res., 1976, v. 10, p. 711.
 89. Sugai S. F., Healy M. L. Marine Chem., 1978, v. 6, p. 291.
 90. Bell M. Ibid., 1979, v. 7, p. 165.
 91. Agemian H., Chau A. S. Y. Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 13.
 92. Batley G. E., Farrar Y. J. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 99, p. 283.
 93. Sipos L., Nürnberg H. W., Valenta P., Branica M. Ibid., 1980, v. 115, p. 25.
 94. Farey B. J., Nelson L. A., Rolph M. G. Analyst, 1978, v. 103, № 1227, p. 656.
 95. Oda C. E., Ingle J. D., Jr. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 2305.
 96. Minagawa K., Takizawa Y., Kifune I. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 115, p. 103.
 97. Sigleo A. C., Helz G. R. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 2501.
 98. Hart B. T. Environ. Technol. Letters, 1981, v. 2, p. 95.
 99. Пресли Б. Д., Трефри Д. Г. В сб.: Химическое загрязнение морской среды. Труды I советско-американского симпозиума. Ред. Симонов А. И., Прокофьев А. К. Л.: Гидрометеоиздат, 1979, с. 55.
 100. Nelson L. A. Environ. Technol. Letters, 1981, v. 2, p. 225.
 101. Matsunaga K., Tsujikubo H., Fukase S., Hasebe K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 3519.
 102. Feely R. A., Massoth G. J., Landing W. M. Marine Chem., 1981, v. 10, p. 431.
 103. Etcheber H., Jouanneau J. M. Estuar. Coast. Mar. Sci., 1980, v. 11, p. 701.
 104. Кулматов Р. А., Кист А. А., Каримов И. И. Ж. анал. химии, 1980, т. 25, с. 254.
 105. Tanaka S., Darzi M., Winchester J. W. Environ. Sci. Technol., 1981, v. 15, p. 454.

106. Орешкин В. Н., Беляев Ю. И., Тацый Ю. Г., Внуковская Г. Л. Океанология, 1980, т. 20, с. 736.
107. Eggiman D. W., Betzer P. R. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 886.
108. Harris J. E., Fabris G. J. Marine Chem., 1979, v. 8, p. 163.
109. Boström K., Burman J.-O., Pouter C., Ingri J. Ibid., 1981, v. 10, p. 335.
110. Eaton A., Grant V., Gross M. Estuar. Coast. Mar. Sci., 1980, v. 10, p. 75.
111. Cranston R. E., Murray J. W. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 99, p. 275.
112. Cossa D., Poulet S. A. J. Fish. Res. Board Can., 1978, v. 35, p. 338.
113. Shephard B. K., McIntosh A. W., Atchison G. J., Nelson D. W. Water Res., 1980, v. 14, p. 1061.
114. Hunter K. A. Marine Chem., 1980, v. 9, p. 49.
115. Frent M. Water Res., 1981, v. 15, p. 1343.
116. Sanchez I., Lee G. F. Ibid., 1978, v. 12, p. 899.
117. Elserman A. W., Armstrong D. E., Andren A. W. Environ. Sci. Technol., 1979, v. 13, p. 720.
118. Kremling K., Petersen H. Marine Chem., 1978, v. 6, p. 155.
119. Pellenberg R. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1981, v. 13, p. 113.
120. Van Vleet E. S., Williams P. M. Limnol. Oceanogr., 1980, v. 25, p. 764.
121. Garrett W. D., Duce R. A. In: Air-Sea Interaction. Instruments and Methods. Eds. Dobson F., Hasse L., Davis R. New York, London: Plenum Press, 1980, p. 471.
122. Nürnberg H. W. Sci. Total Environ., 1979, v. 12, p. 35.
123. Leyden D. E., Wegscheider W. Anal. Chem., 1981, v. 59, p. 1059A.
124. Smits J., Van Grieken R. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1981, v. 9, p. 81.
125. Smits J., Nelissen J., Van Grieken R. Anal. Chim. Acta, 1979, v. 111, p. 215.
126. Sturgeon R. E., Berman S. S., Desaulniers A., Russell D. S. Talanta, 1980, v. 27, p. 85.
127. Rasmussen L. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 125, p. 117.
128. Danielsson L.-G., Magnusson B., Westerlund S. Ibid., 1978, v. 98, p. 47.
129. Ammann K., Knöchel A. Fres. Z. Anal. Chem., 1981, B. 306, S. 161.
130. McLeod C. W., Otsuki A., Okamoto K., Haraguchi H., Fuwa K. Analyst, 1981, v. 106, № 1261, p. 419.
131. Knöchel A., Prange A. Microchim. Acta, 1980 II, p. 395.
132. Chang C. A., Patterson H. H., Mayer L. M., Bause D. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1264.
133. Meinema H. A., Burger-Wiersma T., Verstuis-de Haan G., Gevers E. Ch. Environ. Sci. Technol., 1978, v. 12, p. 288.
134. Maguire R. J., Huneault H. J. Chromatogr., 1981, v. 209, p. 458.
135. Stary J., Havlik B., Prasilova J., Kratzer K., Hanusova J. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1978, v. 5, p. 89.
136. Talmi Y., Norvell V. E. Anal. Chem., 1976, v. 85, p. 203.
137. Shimoishi Y., Toei K. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 100, p. 65.
138. Uchida H., Shimoishi Y., Toei K. Environ. Sci. Technol., 1980, v. 14, p. 541.
139. Chakraborti D., De Jonghe W., Adams F. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 120, p. 121.
140. Stary J., Zeman A., Kratzer K., Prasilova J. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1980, v. 8, p. 49.
141. Kamada T. Talanta, 1976, v. 23, p. 835.
142. Subramanian K. S., Meranger J. C. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 124, p. 131.
143. Kamada T., Yamamoto Y. Talanta, 1977, v. 24, p. 330.
144. Kamada T., Shiraishi T., Yamamoto Y. Ibid., 1978, v. 25, p. 15.
145. Kamada T., Sugita N., Yamamoto Y. Ibid., 1979, v. 26, p. 337.
146. Bergmann H., Hardt K. Fres. Z. Anal. Chem., 1979, B. 297, S. 381.
147. Jan T. K., Yong D. R. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1978, v. 50, p. 2327.
148. Rodriguez-Vazquez J. A. Talanta, 1978, v. 25, p. 299.
149. MacCrehan W. A., Durst R. A., Bellama J. M. Anal. Letters, 1977, v. 10, p. 1175.
150. Brinckman F. E., Blair W. R., Jewett K. L., Iverson W. P. J. Chromatogr. Sci., 1977, v. 15, p. 493.
151. Cassidy R. M., Elchuk S. Ibid., 1980, v. 18, p. 217.
152. Nakayama E., Kuwamoto T., Tokoro H., Fujinaga T. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 131, p. 247.
153. Nakayama E., Tokoro H., Kuwamoto T., Fujinaga T. Nature, 1981, v. 290, № 5809, p. 768.
154. Pik A. J., Eckert J. M., Williams K. L. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 124, p. 351.
155. Batley G. E., Matousek J. P. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1570.
156. Dogan S., Haerdi W. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1978, v. 5, p. 157.
157. Grabinski A. A. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 966.
158. Iverson D. G., Anderson M. A., Holm T. R., Stanforth R. R. Environ. Sci. Technol., 1979, v. 13, p. 1491.
159. Henry F. T., Thorpe T. M. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 80.
160. Sugimura Y., Suzuki Y. J. Oceanogr. Soc. Japan, 1977, v. 33, p. 23.
161. Marino D. F., Ingle J. D., Jr. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 294.
162. Orvini E., Lodola L., Sabbioni E., Pietra R., Goetz L. Sci. Total Environ., 1979, v. 13, p. 195.
163. Orvini E., Zerlia T., Gallorini M., Speziali M. Radiochem. Radioanal. Letters, 1980, v. 43, p. 173.
164. Van Loon J. C., Radziuk B., Kahn N., Lichwa J., Fernandez F. J., Kerber J. D. At. Absorp. Newsletters, 1977, v. 16, p. 79.

165. Braman R. S., Johnson D. L., Foreback C., Ammons J., Bricker J. L. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 621.
166. Shaikh A. U., Tallman D. E. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 98, p. 251.
167. Howard A. G., Arbab-Zavar M. H. Analyst, 1981, v. 106, № 1259, p. 213.
168. Andreeae M. O., Asmodee J.-F., Foster P., Vant'dack L. Anal. Chem. 1981, v. 53, p. 1766.
169. Braman R. S., Tompkins M. A. Ibid., 1978, v. 50, p. 1088.
170. Braman R. S., Tompkins M. A. Ibid., 1979, v. 51, p. 12.
171. Hodge V. F., Siedel S. L., Goldberg E. D. Ibid., 1979, v. 51, p. 1256.
172. Nakashima S. Ibid., 1979, v. 51, p. 654.
173. Soderquist C. J., Crosby D. G. Ibid., 1978, v. 50, p. 1435.
174. Sinemus H. W., Melcher M., Welz B. Atomic Spectrosc., 1981, v. 2, p. 81.
175. Hinners T. A. Analyst, 1980, v. 105, № 1253, p. 751.

Государственный океанографический
институт, Москва