

Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах

Е.В.Поляков, Ю.В.Егоров

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

620219 Екатеринбург, ГСП-145Б, ул. Первомайская, 91, факс (343) 249–3591

Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ

620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19, факс (343) 274–3884

Проанализировано современное состояние исследований в области определения ионно-молекулярных и коллоидных форм микроэлементов в водных растворах. Рассмотрены инструментальные и комбинированные методы определения таких форм микроэлементов, как акваионы, комплексы, истинные и сорбированные коллоиды. Библиография — 153 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1103
II. Инструментальные методы	1104
III. Комбинированные методы	1109

I. Введение

Методы контроля содержания микроэлементов в водных средах, определения источников их поступления в гидросферу, прогнозирования динамики миграции в ней отдельных физико-химических форм микроэлементов имеют важное значение для исследований в области охраны окружающей среды.^{1–5} Обзор публикаций по этой проблеме показал значительные изменения, произошедшие за последние 10–15 лет в инструментальном оснащении и теоретическом обобщении методов определения физико-химического состояния микроэлементов в водных растворах. Анализ этих изменений и посвящена данная работа.

Оценку роли микроэлементов в объектах окружающей среды проводят на основе определения их содержания в пробе. При низких содержаниях в зависимости от выбранной схемы определения применяют методы концентрирования и разделения, основанные на межфазном распределении микроэлементов, — ионный обмен, сорбцию, экстракцию, осаждение и соосаждение, флотацию, электроосаждение,

фильтрацию, дистилляцию, сублимацию, диализ и т.д. При реализации любого из перечисленных методов имеет место межфазное взаимодействие индивидуальных химических форм микроэлемента, поэтому для максимального концентрирования и/или отделения микроэлемента от примесей необходимо знать его физико-химическое состояние в пробе. В лабораторных условиях для этого существующую форму микроэлемента переводят в химическую форму, удобную для концентрирования. В полевых условиях коррективировка состояния зачастую невозможна или малоэффективна, поэтому для выбора химико-аналитического метода определения необходима независимая информация как о химическом, так и о фазовом составе всех форм извлекаемого микрокомпонента в исследуемой среде.⁵

Эта проблема еще недостаточно изучена, так что существуют трудности методического характера. Во-первых, физико-химические процессы с участием микроэлементов, протекающие в техногенных и природных водных системах, объективно сложны. Во-вторых, теории реакционной способности взаимосвязанной системы ионных, молекулярных, коллоидных и взвешенных форм микроэлементов в растворе на основе методов межфазного распределения находится на начальной стадии развития. В-третьих, для полевых условий (в отличие от лабораторных) отсутствуют апробированные методы определения химического и фазового составов микроэлементов в природных водных средах, нормативная база и стандартные образцы отдельных химических форм.^{6–10} В-четвертых, необходимо учитывать факторы, влияющие на нарушение равновесных и/или стационарных состояний микроэлементов в пробе при ее переносе из природной среды в лабораторные условия.^{1–9, 11}

В развитии и совершенствовании методов анализа физико-химического состояния микроэлементов в гидросфере заинтересованы не только химики-аналитики, но и руководители предприятий, а также органы экологического контроля.¹² Наиболее перспективны методы, сочетающие

Е.В.Поляков. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 274–4814, e-mail: Polyakov@ihim.uran.ru
Область научных интересов: теория реакционной способности микроколичеств элементов в гетерогенных водных системах; проблема определения форм состояния, разделения и концентрирования микроэлементов.

Ю.В.Егоров. Доктор химических наук, профессор УГТУ-УПИ. Телефон: (343) 275–4892.
Область научных интересов: общая и прикладная радиохимия, радиоэкологические аспекты охраны природы, логика и методология естествознания.

Дата поступления 11 октября 2002 г.

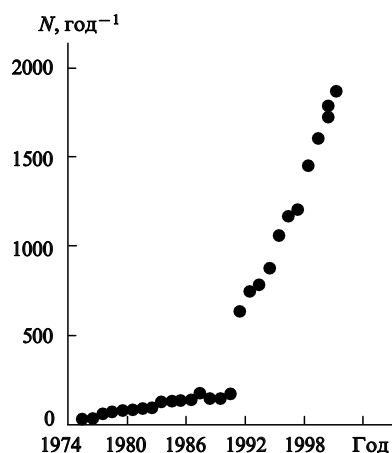


Рис. 1. Данные Института научной информации США (Institute of Scientific Information) по статистике публикаций в мире по проблеме исследования химического состояния неорганических веществ в растворах.
N — число статей по теме.

колоночную хроматографию с высокопроизводительным спектрометрическим детектированием отдельных элементов. Снижение стоимости анализа возможно за счет применения комбинированных методов селективного окисления — восстановления, соосаждения, мембранной экстракции, диализа, инверсионной вольтамперометрии.^{12–18}

Изучение связи транспортных свойств микроэлементов в водной фазе с содержанием в ней отдельных органических и неорганических компонентов почвы или донных отложений проводят с использованием методов селективного растворения групп соединений, анионообменной и распределительной хроматографии, ультрафильтрации.^{1,7,9,19} В пробе возможно сосуществование микроэлементов в форме взвесей и коллоидов совместно с истинно растворенными формами, включая молекулярные, катионные и анионные комплексы с неорганическими и органическими лигандами.^{1,19} Коллоидные формы микроэлементов выявляют последовательной фильтрацией жидкой пробы через мембраны с размером пор от 0.5 мкм до 1 нм. Для определения ионного состава после отделения фракции взвесей мембранной фильтрацией применяют методы электрофореза и ионообменной хроматографии.^{20,21}

В начале 1990-х годов в связи с обострением глобальных экологических проблем усилился интерес исследователей к вопросам состояния неорганических веществ в растворах (рис. 1). В связи с этим появились новые инструментальные и комбинированные химико-инструментальные средства контроля не только за аналитическим содержанием микроэлементов в водных растворах, но и за их химическим и фазовым составом.

II. Инструментальные методы

1. Лазерная флуоресцентная спектроскопия с разрешением во времени

Среди современных инструментальных методов определения состояния микроэлементов в растворах широко распространен метод лазерной флуоресцентной спектроскопии с разрешением во времени (Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS).^{22–26} Основным элементом установки, с помощью которой реализуется данный метод, является неодимовый лазер с энергией в одном импульсе 2.5–2.7 мДж и перестраиваемой частотой. Так, для возбуждения

флуоресценции ионов UO_2^{2+} выбрана длина волны 266 нм; после импульсного возбуждения наблюдается затухающий во времени сигнал флуоресценции в диапазоне длин волн от 407.0 до 634.0 нм, который измеряют с дискретным сканированием во времени в интервале от 0.1 до 15 мкс. Каждый спектр из данного временного интервала усредняют по результатам измерений 100 лазерных возбуждений.²² С помощью этого метода определено взаимодействие между ионами урана(VI) и кремниевой кислотой в модельных растворах перхлората натрия. Анализ показал,²² что красное смещение в спектре флуоресценции обусловлено химическим взаимодействием UO_2^{2+} и $\text{Si}(\text{OH})_4$.

В соответствии с теорией формирования сигнала флуоресценции между полной амплитудой (A_0) и амплитудами сигналов от различных комплексов (A_i) выполняется соотношение

$$A_0 = \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1)$$

где t — время релаксации сигнала, τ_i — характеристическое время затухания флуоресценции. Установлено,²² что в состав уранил-силикатных комплексов входят частицы одного

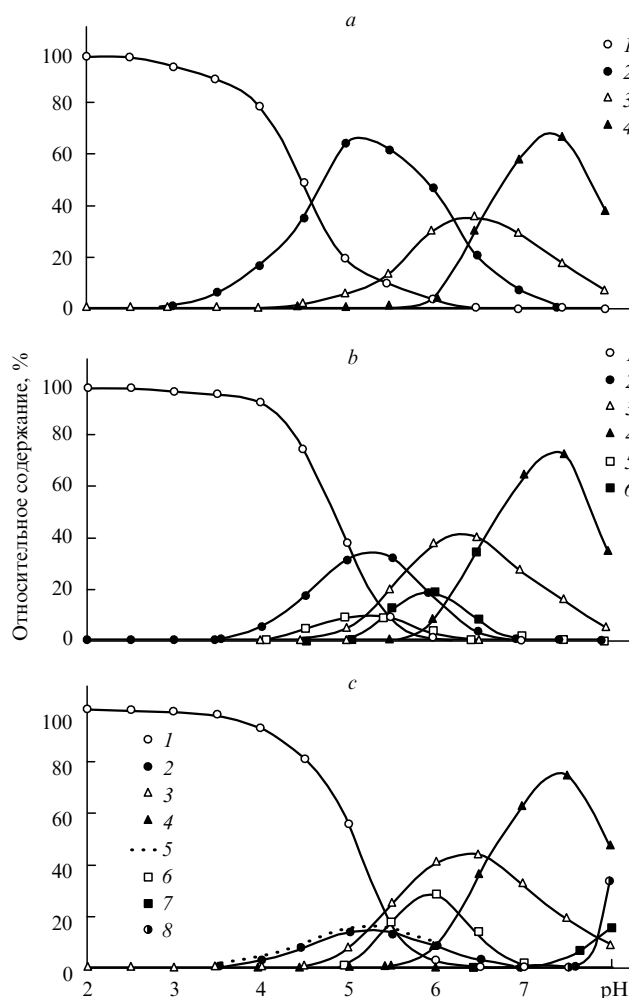


Рис. 2. Результаты определения состава комплексов урана методом TRLFS по данным разных авторов (a–c). (Цит. по²²).

1 — UO_2^{2+} , 2 — $\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+$, 3 — $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$, 4 — $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, 5 — UO_2OH^+ , 6 — $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, 7 — $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3^{2-}$, 8 — $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

сорта с отношением $\text{UO}_2:\text{UO}_2\text{Si}(\text{OH})_3^+ = 1:0.95$. Разложив спектр флуоресценции на составляющие, можно определить константы нестойкости комплексов непосредственно в растворе (без концентрирования). Используя совместно методы TRLFS и термодинамического моделирования, по характеристическим спектрам флуоресценции и временам τ_i можно идентифицировать комплексы урана (рис. 2), включая $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ в шахтных водах,²³ определять составы и устойчивость комплексов трехвалентных актиноидов с природными аналогами фульво- и гуминовых кислот в модельных растворах,^{24,25} термальных рассолах.²⁶ Подробное обсуждение теоретических основ и возможностей метода TRLFS можно найти в работе²⁷.

2. Метод эмиссионной спектроскопии с лазерно-индуцированным пробоем

Одним из наиболее перспективных методов инструментального исследования состояния неорганических веществ в растворах является метод эмиссионной спектроскопии с лазерно-индуцированным пробоем (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS).^{28–30} Метод основан на управляемом возбуждении характеристических эмиссионных спектров. Плазма с температурой 2500–25 000 К образуется за счет фокусировки на исследуемый раствор импульсного лазерного пучка с удельной мощностью 10^{15} Вт·см^{–2}, создающего в фокальной плоскости электростатическое поле до 10^{11} В·см^{–1} (см.²⁸). После снижения температуры плазмы и спада интенсивности непрерывного спектра микропробы исследуемого образца в эмиссионном спектре появляются характеристические линии элементов, которые анализируют с помощью специального детектора.

Метод LIBS используют для элементного анализа как твердых образцов (сплавов, почвы, минералов, изделий микроэлектроники), так и жидкостей (молока) и газов (воздуха, аэрозольных частиц). Применение данного метода к анализу жидкостей открывает новые возможности в химико-аналитических исследованиях.^{28,30} Перевод в плазму образцов водного раствора или капельно-водной фазы с помощью лазерного пучка с длиной волны ~500 нм при фокусировке луча позволяет получать сигнал от микроэлемента, находящегося в состоянии собственно коллоидной фазы или адсорбированного коллоида (в таком случае интенсивность эмиссионных линий в 10^3 раз больше, чем в случае ионно-молекулярных форм того же элемента).

Применение рассматриваемого метода в исследованиях миграции урана, амерция, плутония с почвенными водами дает возможность определять доли коллоидных фракций этих элементов в сложных природных объектах. Изменяя мощность лазерного луча, можно установить фазовый состав и размеры коллоидных частиц оксикарбонатов некоторых трансурановых элементов (например, $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$) при их концентрации в растворе 10^{-5} – 10^{-6} моль·л^{–1}. Метод LIBS наиболее чувствителен к низким концентрациям коллоидных частиц, характерным для природной воды. В случае высоких концентраций таких частиц (например, в водно-карбонатных растворах урана и плутония) интенсивность эмиссионных линий элемента уменьшается вследствие протекания вторичных процессов окисления атомов металлов в горячей плазме и эффектов многократного рассеяния. Для определения фазового состава и распределения коллоидных частиц по размерам рекомендуется сочетать метод LIBS с другими методами фракционирования коллоидов.^{28,29}

3. Лазерная фотоакустическая спектроскопия

Возможности нового высокочувствительного метода определения состояния ионных и коллоидных форм микроэле-

ментов в растворах — метода лазерной фотоакустической спектроскопии (Laser Photo-Acoustic Spectroscopy, LPAS) — связаны с поглощающей способностью исследуемых частиц и мощностью используемого импульсного лазера с пере-страиваемой длиной волны:³¹ интенсивность фотоакустического сигнала в данном методе пропорциональна плотности энергии, поглощенной частицами. Метод основан на определении характеристического изменения объема молекул исследуемого вещества (находящихся в контакте с молекулами в растворителе), вызванном процессами выделения тепловой энергии при переходе из возбужденного состояния в основное после селективного поглощения квантов лазерного излучения.

Избирательность LPAS определяется, во-первых, высокой эффективностью конверсии поглощенной энергии монохроматического излучения в тепловую; во-вторых, возможностью регистрировать (применяя прецизионные пьезоэлектрические датчики и схемы регистрации с высоким разрешением во времени) звуковую волну, возникающую при изменении объема молекул в процессе их дезактивации.^{31–38} Кроме лазера, главными элементами фотоакустической системы регистрации являются ячейка для исследуемого раствора, преобразователь ультразвуковой волны в импульсы напряжения, связанный с ячейкой, и электронная система, с помощью которой осуществляют запуск схемы регистрации, оцифровывания и хранения данных, поступающих с ультразвукового преобразователя. Конструкции миниатюрных фотоакустических ячеек позволяют проводить исследование микропроб (до 10^{-7} дм³) в режиме реального времени.^{32,33}

Метод LPAS можно использовать для определения концентрации исследуемого микроэлемента до $5 \cdot 10^{-6}$ моль·л^{–1} и наблюдения за ее изменением во времени как в гомогенных, так и в гетерогенных образцах. Достоинством метода LPAS является возможность определения физико-химического состояния элементов в водных растворах, содержащих одновременно молекулярные формы, истинные и адсорбированные коллоиды микроэлементов.^{31,35–38} Этим методом исследовано состояние и сорбционное поведение по отношению к гематиту микроколичеств Cr(VI) при конкурентной сорбции фосфат-ионов,^{35,39} определены концентрация и размеры коллоидных частиц Tc(IV),^{36,38} выявлены физико-химическое состояние и природа коллоидов Np(IV).³⁷

4. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия

Для исследования ближнего окружения атомов микроэлементов в водных и гетерогенных системах электролит–твердое тело широко применяют методы рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения.^{40–67} Информация о структуре и ближнем порядке соединений микроэлементов во взвешенном и адсорбированном состояниях может быть получена методами EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — дальнейшая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) и XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure — околокраевая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения).⁴¹

Метод EXAFS дает обширную информацию о локальном окружении поглощающего атома, а именно о типе и числе ближайших соседей, о межатомных расстояниях в сфере радиусом 5–6 Å, кроме того с учетом многократного рассеяния фотоэлектронов и данных для краев поглощения нескольких различных элементов в исследуемом соединении можно получить информацию о валентных углах. Осцилляционная структура EXAFS, обусловленная рассеянием фотоэлектронов на атомах локального окружения, обычно

наблюдается в интервале 100–1000 эВ выше края поглощения.

Методом XANES исследуют электронное строение вещества. Используя этот метод, можно получить информацию, например, о степени окисления поглощающего атома и о симметрии его координационной сферы. Структура XANES занимает область от ~50 эВ перед краем поглощения до 100–150 эВ после края. Резонансные полосы, порождаемые переходами электрона с основного на вакантные уровни вплоть до его отрыва от атома (фотоионизация), относительно узки; за краем поглощения полосы, отвечающие электронным переходам в квазисвязанные состояния, более широкие.

Оба метода применяют для исследования состояния элементов в массивных образцах, поверхностных фазах, образующихся в результате сорбционных процессов с участием микроэлементов и природных сорбентов — почв, коллоидных частиц.

При использовании традиционных инструментальных методов исследования состояния микроэлементов в жидкой фазе (например, таких как УФ- и ИК-спектроскопия) главная трудность заключается в разделении индивидуальных сигналов исследуемого вещества и матрицы без их химического разделения.⁴¹ При химическом разделении перенос полученных данных о составе химических форм микроэлемента на исходный природный раствор или гетерогенную систему становится некорректным.

В методе EXAFS таких ограничений нет, поскольку, как отмечено выше, спектры содержат информацию о химическом окружении, межатомных расстояниях, числе ближайших соседей атома микроэлемента.⁴¹ Так, при идентификации состояния труднорастворимых соединений свинца в почве методом EXAFS отмечена возможность снижения пределов обнаружения химических соединений (ниже 10^{-3} мас.%) при относительной погрешности определения 5%.⁴¹

При сочетании метода EXAFS с электрофорезом в свободном объеме можно достичь чувствительности 10^{-5} – 10^{-8} моль·л⁻¹. С использованием этих методов показано, что сорбция урана гематитом при pH 4.5 обусловлена частичным связыванием карбонат(гидрокарбонат)-анионов уранил-катионом в мономерных карбонатных комплексах урана. В области pH 6.5 за сорбцию урана на поверхности «отвечают» уже димерные комплексы. На основании этого сделан вывод о низкой подвижности трикарбонатных комплексов U(VI) в грунтовых водах.⁴³

Исследования состояния и сорбционного поведения актиноидов, проявляющих различную валентность, показали, что на их подвижность существенно влияет редокс-потенциал раствора. Авторами статей^{35,44} разработана методика определения формальных редокс-потенциалов нептуния в почвенных и грунтовых водах для пар Np(IV)/Np(V) и Np(IV)/Np(III), сформулированы задачи дальнейшего исследования сорбционного поведения комплексов нептуния в природных растворах методом EXAFS. Результаты исследования с помощью этого метода координационного окружения Cd(II), сорбированного гетитом в присутствии сульфат-, оксалат-, цитрат-ионов и анионов гуминовых кислот, показали, что атомы кадмия окружены шестью атомами кислорода в первой и двумя атомами железа во второй координационной сфере.⁴⁵ В оксалатных и цитратных растворах, по-видимому, происходит осаждение труднорастворимого соединения кадмия на поверхности граней гетита. Недостатком работы⁴⁵ является то, что результаты, полученные при концентрациях кадмия в растворе 10^{-3} – 10^{-4} моль·л⁻¹, были перенесены авторами на область микроконцентраций, характерных для грунтовых и почвенных вод.

С помощью метода EXAFS получена структурная информация о составе комплексов кадмия, цинка и меди с органическими лигандами в неводных растворах;⁴⁶ сведения о составе и строении хлоридных комплексов Cu(II) при стандартных и повышенных температурах в растворах, моделирующих по матричным элементам хлоридно-натриевые термальные воды, приведены в работе⁴⁷. Показано, что в интервале температур 25–75°C при концентрации хлорида натрия 0.2–2.2 моль·л⁻¹ хлоридные комплексы меди не образуются; в гидротермальных условиях с повышением температуры от 125 до 175°C появляются и начинают доминировать частицы CuCl⁺ и CuCl₂⁰; при концентрациях хлорида до 5 моль·л⁻¹ в температурном интервале 25–75°C преобладают частицы состава CuCl₃⁻ и CuCl₄²⁻, однако при 175°C частицы CuCl⁺ и CuCl₂⁰ снова начинают доминировать (вследствие образования ионных пар Na–Cl).

Методом EXAFS исследовано состояние AuCl₃ в хлоридных растворах.⁴⁸ Авторами статьи⁴⁹ проанализировано состояние разновалентных хлоридных комплексов олова в растворах хлорида натрия с концентрацией от 0.5 до 2.5 моль·л⁻¹ в температурном интервале 25–250°C. Данные о координации ионов меди, цинка и мышьяка в растворах гидросульфида натрия приведены в работах^{50,51}. Авторами исследований^{52–54} с помощью метода EXAFS установлено состояние AgNO₃, CdCl₂, AgClO₄, SrCl₂ в водных растворах. В статье⁵⁵ изучена координация аквакомплексов молибдена, кобальта, кадмия, а состояние сурьмы и иттрия в хлоридных растворах — в работах^{47,48,56,57}. Найденный с помощью EXAFS состав комплексов металлов, в частности двух- и четырехвалентного олова, иногда заметно отличался от состава, полученного на основе термодинамического моделирования;⁴⁹ в диапазонах концентраций хлорид-ионов 0.5–2.5 моль·л⁻¹ и температур 25–350°C с ростом концентрации хлорида численное значение коэффициента *n* в формуле SnCl_n²⁻ⁿ растет от 3.4 до 3.9, что свидетельствует о преобладании комплексов состава SnCl₃⁻, SnCl₄²⁻. При повышении температуры от 250 до 350°C в основном присутствуют комплексы SnCl₄²⁻. В окислительной среде преобладает комплекс SnCl₆²⁻, что свидетельствует о более высокой (по сравнению с термодинамическим расчетом) растворимости SnO₂ в этой среде и возможности эффективного транспорта двух- и четырехвалентного олова в гидротермальных процессах.

Особенно эффективно использование EXAFS-спектроскопии в сочетании с методами молекулярной динамики при исследовании полимеризации аквакомплексов в растворах, поскольку можно непосредственно регистрировать изменения во внутренней координационной сфере металл–лиганд–металл. Таким образом прямо подтверждена полимеризация SrCl₂ в концентрированных хлоридных растворах.⁵²

Данный метод эффективен при исследовании ионно-молекулярных и других форм элементов в растворах. Однако его использование в экологических исследованиях природных вод, в которых микроэлементы имеют сложный состав, в настоящее время ограничено невысокой чувствительностью и избирательностью, а также необходимостью предварительного отбора и консервации проб.

Значительно большей чувствительностью обладает быстро развивающийся метод XANES.^{58–67} Используя этот метод, можно анализировать химические связи атомов, степень окисления, химический состав соединений, образованных микроэлементами, при их концентрациях в растворе порядка 10^{-6} моль·л⁻¹. Теория метода изложена в работах^{65–67}. С помощью метода XANES получены данные о сорбционном поведении свинца в почвах,^{62,63} физико-химическом состоянии мышьяка в донных отложениях,^{59,60} меха-

низме восстановления Cr(VI) в природных растворах,⁶¹ исследовано состояние и сорбционное поведение отдельных валентных форм плутония в системе вода – почва.⁶⁴

5. Методы масс-спектрометрии

Методы масс-спектрометрии с лазерной ионизацией (Laser Microprobe Mass Spectrometry, LMMS) и особенно статической масс-спектрометрии вторичных ионов (Static Secondary Ion Mass Spectrometry, SSIMS) применяют в качестве прямых инструментальных методов определения физико-химического состояния микроэлементов, находящихся преимущественно в адсорбированном состоянии. Основным источником информации о химическом составе исследуемых веществ служат характеристические масс-спектры простых ионов и ионных кластеров.⁶⁸ Применение LMMS-масс-спектрометров с фурье-преобразованием сигнала дает разрешение по массе 10^5 при чувствительности к отдельным ионам на уровне 1 частица на миллион.⁶⁸

Инструментальные возможности метода масс-спектрометрии вторичных ионов (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) в области химического анализа микроколичеств неорганических веществ более универсальны, поскольку основаны на формировании сигнала за счет бомбардировки поверхности исследуемого образца первичным пучком ионов (например, Ar^+ , O^-) с энергией порядка нескольких килоэлектронвольт. Это значительно увеличивает интенсивность пучка вторичных ионов (как положительных, так и отрицательных) от исследуемого образца и чувствительность метода в целом. В статическом варианте рассматриваемого метода — SSIMS — используют пучок первичных частиц низкой интенсивности, что позволяет исследовать составы соединений в области предельно больших массовых чисел. Чувствительность метода SSIMS может меняться в диапазоне 10^{21} – 10^{15} атом·см⁻². Метод времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной ионизацией (Time of Flight Laser Microprobe Mass Spectrometry, TOF-LMMS) позволяет идентифицировать состав молекул исследуемого вещества на основе индивидуального для каждого соединения набора кластеров вторичных ионов.^{68,69} Поэтому при анализе биологических и природных твердофазных образцов идентификацию можно проводить по соответствию состава образца спектру вторичных ионов.⁶⁸

Методы масс-спектрометрии служат для прецизионного исследования молекулярного состава микрокомпонентов при их содержании ниже 10^{-6} моль·л⁻¹. Эти методы применяют прежде всего для оценки состояния адсорбированных веществ. Масс-спектр, полученный методом SSIMS, представляет собой суперпозицию спектров исходных молекулярных состояний микроэлементов и продуктов их взаимодействия со стабильными ионами в газовой фазе. Возможность получения масс-спектров исследуемых молекул при использовании метода LMMS обусловлена особенностями формирования сигнала. Достоинством LMMS является относительно высокое пространственное разрешение по поверхности образца (0.1–10 мкм); метод SSIMS позволяет выполнять последовательный анализ образца по глубине с молекулярным разрешением. Благодаря высокому отношению «сигнал/шум» метод LMMS дает непосредственную (без использования стандартов состава) информацию о молекулярном составе пробы. Чтобы получить такую информацию методом SSIMS, необходимо провести сравнение масс-спектров исследуемого образца с масс-спектрами стандартов состава. Как видно, оба метода дополняют друг друга. Они могут быть модифицированы для исследования химического состава микроэлементов в растворе при условии, что при подготовке раствора для анализа будет установлена связь

между детектируемым составом твердого анализируемого образца и составом исходной пробы.

Проблема пробоподготовки для масс-спектрометрических исследований состава комплексных соединений микроэлементов в растворе в значительной мере решается на основе метода электрораспылительной масс-спектрометрии (Electrospray Mass Spectrometry, ESMS).⁷⁰ Данный метод используют для количественного определения ионов металлов в составе неорганических, металлоорганических и комплексных соединений; в его основе лежит оригинальный способ генерации ионных кластеров.

Экспериментальная ценность метода ESMS состоит в том, что электрораспыление пробы обеспечивает перевод в газовую фазу ионов и молекул, первоначально существующих в исследуемом растворе. Это происходит за счет двух основных процессов — создания заряженных микрокапель раствора и переноса ионов исследуемых элементов из микрокапель в газовую фазу. Первоначальная информация о химическом составе и степени окисления микроэлемента в этих процессах сохраняется. Заряженные микрокапли появляются при пропускании исследуемого раствора через токопроводящий капилляр с внутренним сечением ~100 мкм, находящийся под напряжением 2–4 кВ относительно противоиэлектрода, которым, как правило, является устройство ввода пробы (сэмплер) в масс-спектрометр. Под действием градиента электрического поля происходит разделение зарядов на поверхностном слое микрокапли электролита — она приобретает избыточный положительный заряд, что ведет к интенсивному уносу положительных ионов с поверхности микрокапель и испарению поверхностного слоя мениска жидкости в капилляре (конус Тейлора).⁷¹ За счет электрофоретического движения жидкости в приповерхностной области поверхностный заряженный слой вытягивается в виде тонкой (1–10 мкм) нити в направлении сэмплера масс-спектрометра, разбивается на положительно заряженные микрокапли и формирует конус в устойчивом режиме электрораспыления.⁷²

Область применения ESMS включает исследование молекулярных реакций в газовой фазе, реакций образования биоорганических и металлоорганических комплексов в неводных растворителях.⁷⁰ К недостаткам метода можно отнести сложность подготовки проб природных образцов и необходимость соблюдения воспроизводимых инструментальных условий при снятии масс-спектров. Достоинством метода является возможность получения информации о степени окисления металлов (микроэлементов) в водных растворах, о присутствии моно- и полиатомных анионов (нитратов, роданидов, хроматов, перманганатов, оксогалогенидов, различных анионов серы и т.д.), комплексов переходных металлов с неорганическими и органическими лигандами. К ограничениям количественного варианта данного метода относятся зависимость воспроизводимости и чувствительности определения кластеров исследуемых микроэлементов от электропроводности раствора и неширокий (3–4 порядка величины концентрации) диапазон изменения сигнала. Данные ограничения можно устранить, если применить одновременное распыление дополнительного фонового раствора электролита. Это позволит установить химический состав микроэлементов, концентрации которых ~ 10^{-8} моль·л⁻¹ (см.⁷⁰).

Определение состояния микроэлементов инструментальным методом ESMS в реальных природных растворах осложняется появлением в масс-спектрах «шумов». Для увеличения отношения «сигнал/шум» используют предварительное разделение элементов и их химических форм, например с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и других методов.^{70,73}

6. Методы вольтамперометрии

Одними из наиболее удобных инструментальных методов исследования и определения ионно-молекулярного состояния микроэлементов в природных водных растворах являются электрохимические методы, среди которых в первую очередь следует выделить инверсионную вольтамперометрию (Stripping Voltammetry, SV).⁷⁴ Основными достоинствами этого метода при исследовании природных вод является селективность по отношению к отдельным химическим формам микроэлементов и низкие пределы их обнаружения. Относительно небольшая себестоимость анализа, возможность его автоматизации, миниатюрность оборудования позволяют применять SV в полевых условиях, в частности, при выполнении длительного непрерывного анализа и при построении карт распределения отдельных форм микроэлементов в морской или пресной воде при проведении надводных и подводных экспериментов.⁷⁴ После предварительного концентрирования микроэлемента из водной фазы метод SV можно сочетать с последующими катодным или анодным растворением накопленного на рабочем электроде аналита.

Метод накопления позволяет достигать пределов определения микроэлементов в морской воде на уровне 10^{-10} – 10^{-12} моль·л⁻¹ в многоэлементном варианте.⁷⁴ Современные полярографы представляют собой трехэлектродные системы (рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения). В качестве рабочего используют капельный ртутный электрод, электрод с висючей каплей или вращающийся пленочный ртутный электрод. В первом случае преимуществом измерений является возможность работы с постоянно обновляющейся поверхностью рабочего электрода; это обеспечивает высокую воспроизводимость анализа. Второй вариант обычно реализуется путем электроосаждения ртути на поверхность стеклоуглерода, графита, металлических проводников (золото, иридий), графитовую нить; это повышает чувствительность вследствие высокого отношения поверхности рабочего электрода к объему раствора.

В последние годы все чаще применяют ртутные (осаждение на углеродную нить, иридиевую проволоку), золотые микроэлектроды размером < 10 мкм. Они характеризуются значительно меньшим влиянием емкостного тока и повышенным отношением «сигнал/шум» и позволяют определять концентрацию микроэлементов на уровне < 10^{-10} моль·л⁻¹ за счет повышения эффективности осаждения на рабочий электрод и подавления диффузионных эффектов.

Режим инверсионной вольтамперометрии с анодной поляризацией (Anodic Stripping Voltammetry, ASV) успешно применяют для анализа относительно высоких (из-за отрицательного влияния наложения сигналов от мешающих элементов) концентраций меди, кадмия, свинца, цинка и таллия в морской воде.⁷⁴ Рекомендуется увеличивать отрицательный потенциал на стадии осаждения металлов так, чтобы он был на 0.3–0.4 В выше потенциала восстановления. После накопления определяемого микроэлемента в форме амальгамы на восстановительной стадии, последующая анодная поляризация рабочего микроэлектрода приводит к окислению восстановленной формы определяемого микроэлемента, что обеспечивает получение одновременно количественной и качественной информации (потенциал окисления является индивидуальной характеристикой определяемого элемента) о металле на электроде. Метод требует дополнительных аналитических операций калибровки и стандартизации измерений.

Вариант SV с катодной поляризацией и адсорбцией образца (Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry, AdCSV) является более чувствительным методом, его применяют как

альтернативу традиционному варианту инверсионной вольтамперометрии. Повышение чувствительности достигается введением в раствор специфического лиганда, роль которого состоит в образовании относительно устойчивого комплексного иона с определяемым микроэлементом, способного адсорбироваться на поверхности рабочего электрода при постоянном потенциале и далее участвовать в восстановительном редокс-процессе. Восстановление ведут, как правило, с линейной разверткой сигнала по амплитуде, а в случае обратимой электрохимической стадии разрядки — с квадратной формой высокочастотной переменного тока составляющей сигнала. Это обеспечивает подавление мешающих емкостных токов, замедляет конкурентную стадию восстановления адсорбированного кислорода, сокращает время анализа. Указанные приемы создают условия для достижения весьма низких пределов определения металлов (10^{-12} моль·л⁻¹ для кобальта, платины, титана) в морской воде.⁷⁴

Высокая чувствительность к следовым количествам веществ делает SV удобным методом исследования форм существования микроэлементов в водных растворах. Так, концентрация многих переходных металлов (кобальта, меди, железа, цинка) в природной воде (речной, озерной, морской) обычно чрезвычайно низка, однако они могут сильно влиять на биохимические процессы с участием гидробионтов.^{75–77} Наиболее биологически активными и токсичными формами являются простые акваионы, так как они легко проникают сквозь клеточные мембраны в фитопланктон и водоросли. Комплексы с органическими лигандами (гуминовыми и фульвокислотами, этилендиаминтетрауксусной кислотой и др.) такой способностью не обладают, и в их присутствии в водных растворах восприимчивость микроорганизмов к этим металлам снижается.

При изучении процессов обмена метод SV является одним из немногих инструментальных методов, позволяющих определять валентность микроэлементов в растворе, а также доли свободных и связанных в органические комплексы форм отдельных микроэлементов, концентрация которых в природной воде находится на уровне 10^{-9} моль·л⁻¹ (см.^{78–92}). Например, с помощью метода AdCSV показано, что естественное содержание Cr(VI) в воде Средиземного моря согласуется с данными термодинамического расчета концентрации наиболее устойчивой формы хрома CrO_4^{2-} в растворе, насыщенном кислородом. Однако определение общего содержания хрома в морской воде после разрушения его органических комплексов под действием УФ-излучения показало, что в ней присутствуют ионы трех- и шестивалентного хрома (рис. 3). Наличие трехвалентного хрома связывают с фотохимическим восстановлением ионов CrO_4^{2-} в поверхностном слое морской воды.⁷⁹

Соотношение свободных и связанных в комплекс форм металлов может быть найдено с помощью методов ASV и AdCSV. Равновесную концентрацию акваиона и его лабильных комплексов с неорганическими и органическими лигандами определяют методом ASV. Чтобы установить химическую природу органических лигандов, применяют AdCSV. При этом должны быть обеспечены условия конкурентного комплексообразования вводимого лиганда (с известной схемой комплексообразования) и природных лигандов в исследуемом растворе. По результатам измерения концентрации свободной и связанной форм микроэлемента вычисляют концентрационную константу его комплексообразования с природными лигандами. Реальные составы органических (прежде всего биоорганических) комплексов большинства микроэлементов в морской и в пресной воде неизвестны; наиболее вероятными источниками поставки органических лигандов считают водоросли и продукты биодеструкции фитопланктона.⁷⁴ Например, с помощью SV установлено,

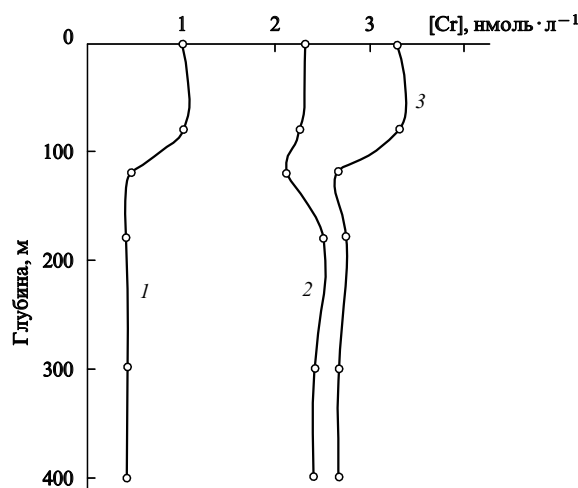


Рис. 3. Профили концентраций Cr(III) (1), Cr(VI) (2) и общего хрома (3) по глубине западной части Средиземного моря, определенное методом AdCSV.⁵⁵

что более 99% растворенного железа связано с органическими лигандами и характеризуется условной константой комплексообразования $\sim 10^{18}$. Применяя SV в сочетании с прямым определением концентрации микроэлементов и предварительным фильтрационным фракционированием, можно определить соотношение ионно-молекулярных и коллоидных форм исследуемого металла.

III. Комбинированные методы

В настоящее время направление изучения физико-химического состояния микроэлементов в растворах, в котором комбинируется техника разделения индивидуальных форм микроэлементов с высокочувствительными инструментальными методами детектирования разделенных микроэлементов, стало одним из ведущих.^{7, 9, 93–102} Этому способствовало появление высокочувствительных приборов для электрохимического, эмиссионного и масс-спектрометрического анализа.

1. Хроматографические методы

На основе хроматографических методов разработаны методики определения состояния шестивалентных хрома и вольфрама с помощью экстракционного выделения их комплексов с рутином (кварцетин-3 β -рутинозидом) в присутствии цетилтриметиламмония, а также методики определения валентности и химического состава молекулярных и катионных комплексов трех- и пятивалентного мышьяка (моно- и диметиларсония, арсенобентана, а также ряда других его соединений), органических и неорганических производных четырех- и шестивалентного селена, двухвалентных свинца и ртути, двух- и четырехвалентного олова, трех- и шестивалентного хрома.¹⁰³ Многостадийное разделение и независимое определение форм существования этих микроэлементов в водных средах выполняют с помощью автоматизированного контроля хроматографического процесса, применения стандартных образцов состояний и составов микрокомпонентов в исследуемой или в близкой к ней среде. Чувствительность комбинированных методов к отдельным химическим формам достигает $10.0–0.01 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для сред, в которых заранее известен химический состав определяемых комплексов.

В обзоре⁹⁴ проанализированы работы последнего десятилетия, посвященные хроматографическим методам с масс-спектрометрическим детектированием при определении химического состава микроэлементов в природных объектах. Среди таких методов наиболее часто применяют разделение в колонках с обращенными фазами, ионообменную сорбцию, сорбцию ионных пар и гель-фильтрацию. Последний метод можно использовать для определения совместного поведения и степени закомплексованности ионов металлов в природных водах в присутствии растворенных органических веществ. Для этого гель-фильтрацию и масс-спектрометрию необходимо совместить с одновременным определением содержания общего углерода (например, методом УФ-спектроскопии) в фракциях, выходящих из хроматографической колонки.⁹⁴

В настоящее время на рынке аналитических приборов появились переносные комплексы для определения химического состояния отдельных микроэлементов. Комплект включает микроколонку конкретного типа для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), совмещенную с масс-спектрометром; это позволяет определять концентрацию отдельных валентных форм таких микроэлементов, как хром, селен, мышьяк.

Комбинированные методы на основе хроматографии начинают конкурировать с традиционными радиохимическими методами анализа изотопного и элементного состава, традиционно использующимися в технологии переработки и захоронения отработанного ядерного топлива. С помощью рассматриваемых методов можно определять формы миграции как радионуклидов середины периодической системы (s-, p-, d- и f-элементы), так и трансактиноидов.^{104–110} Показана возможность применения комбинированных методов с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой или термоионизационной масс-спектрометрии: предварительно проводят разделение ионных комплексов урана, америция, кюрия методом ВЭЖХ, затем определяют изотопные отношения $^{241}\text{Am}/^{238}\text{U}$, $^{244}\text{Cm}/^{238}\text{U}$ в отдельных химически чистых фракциях с использованием двойного изотопного разбавления.¹¹¹ Химическое разделение урана и плутония выполнено в анионообменной колонке, разделение америция и кюрия — методом колоночной экстракционной хроматографии с обращенными фазами (неподвижная фаза — H^+ -форма полимера 2-гидрокси-2-метилбутирата, подвижная фаза — технологический раствор с добавлением аммиака). Благодаря применению комбинированного метода в пределах изотопных отношений от 1 до 0.001 достигается относительная погрешность определения 2.5%.

Обычно при использовании комбинированных методов применяют стандартные образцы состояний исследуемых микроэлементов (например, алкилпроизводные олова, ртути, мышьяка). Их кинетическая «инертность» позволяет не учитывать влияние посторонних компонентов — потенциальных лигандов и конкурентов-комплексообразователей при добавлении аликвоты стандарта в исследуемый раствор.¹¹²

Примером использования комбинированных методов определения состояния лабильных органических и неорганических комплексов металлов является исследование¹¹³, авторы которого изучали образование комплексов марганца, никеля, кадмия, меди с лигандами неизвестного состава. В качестве селективного ионита использовали хелатообразующую смолу Chelex-100 с иминодиацетатными группами. Состояние ионов указанных элементов в морской воде (пробы из Лигурийского моря, Италия) определяли методом ионообменного титрования раствора селективным ионитом в статических условиях. По результатам титрования находили содержание исследуемых элементов, сорбированных фазой ионита, как функцию отношения объемов раствора и

ионита. Общие концентрации элемента в стандартизированной по составу и исследуемой природной системах, а также коэффициент побочных реакций находили по методу Шуберта, используя экспериментальные данные. Сходимость результатов измерений служила критерием достоверности определения степени закомплексованности микроэлемента лигандами неизвестной природы в морской воде. Морскую воду предварительно очищали от взвесей и (отчасти) коллоидных частиц. Поэтому на основе полученной информации можно количественно охарактеризовать соотношение простых и комплексных ионов марганца, никеля, кадмия, меди в морской воде, но нельзя установить состав и природу комплексов. При исследовании физико-химического состояния алюминия в питьевой воде те же авторы, используя методику ионообменного титрования, выявили¹¹⁴ при pH 6–7 присутствие помимо аквагидроксикомплексов весьма устойчивых комплексов алюминия сложного состава.

С помощью комбинированных методов на основе хроматографии можно детально изучать состояние микроэлементов, идентифицировать степень их окисления, определять ближайшее окружение как в модельных, так и в природных водных системах.^{114–117}

2. Электрофорез

Методы определения состояния стабильных и радиоактивных микроэлементов, основанные на анализе электрофоретической подвижности ионов и коллоидных частиц в свободном электролите и в пористой среде, применяют давно. Для них развит как теоретический, так и методический аппарат.^{7,9,95,96} За последнее десятилетие применение таких методов значительно расширилось. В продаже появились приборы, в основе работы которых лежит принцип капиллярного электрофореза.^{118–121} Эти приборы успешно применяют в радиохимии, экологических, биохимических исследованиях с целью определения зарядов индивидуальных ионов, оксоанионов, неорганических и органических комплексов металлов.^{119–121}

Разделение в методе капиллярного электрофореза основано на различии в миграции ионов микроэлементов вдоль капилляра, заполненного раствором электролита. Диаметр капилляра и ширина области электростатического градиента двойного электрического слоя у стенок капилляра близки, поэтому на результирующую подвижность ионов в капилляре одновременно влияют электрофоретический и электроосмотический потоки электролита.

Применяют две разновидности капиллярного электрофореза — зонный электрофорез в свободном электролите и электрокинетическую мицеллярную хроматографию. Первый вариант используют для разделения индивидуальных химических форм микроэлемента в обычных растворах. При этом разделение зависит прежде всего от отношения заряда сольватированного иона к размеру его сольватной оболочки. Второй вариант ориентирован на разделение микроэлементов в мицеллярных (коллоидных) растворах, и его эффективность определяется в основном зарядом мицелл, а также механизмами распределения молекулярных форм микроэлемента между электролитом и мицеллами.¹²⁰ Капиллярный электрофорез наиболее эффективен, если определяемый элемент присутствует в форме заряженных комплексов и коллоидных частиц. Как и в случае электрофореза в свободном объеме, на эффективность разделения отдельных неорганических форм микроэлемента сильно влияют кинетические факторы взаимодействия иона-комплексобразователя с лигандами.^{112, 119, 120}

В работах^{119–122} приведены результаты разделения и определения с помощью комбинированных методов на основе капиллярного электрофореза на микроколонках из

плавленого кварца металлов, проявляющих разную валентность. Так, были проведены разделение и определение селена, мышьяка, олова, ртути, хрома, железа, платины, ванадия; трехвалентных иридия, европия, кадмия и четырехвалентного родия, комплексов $Al^{3+} - F^-$, двухвалентного цинка, двух- и трехвалентного кобальта и ряда их алкилпроизводных, amino-, циано-, хлор-, ацетатных комплексов как в искусственных растворах, так и в речной, морской и дождевой воде, а также в почвенных вытяжках, жидких радиоактивных отходах, биологических средах. Отмечены недостаточная чувствительность регистрирующей аппаратуры, необходимость применения спектральных методов детектирования, совершенствования способов пробоотбора и пробоподготовки анализируемой среды, совершенствования методик контроля качества получаемой аналитической информации и создания базы стандартных образцов состояний для отдельных микроэлементов и сред.

3. Методы фильтрации

В последнее десятилетие возросло число работ, посвященных изучению роли коллоидно-дисперсного состояния микроэлементов при их миграции в воде.^{123–153} В обычном способе исследования коллоидного состояния микроэлементов в водных средах использован принцип ультрафильтрации. Разработаны фильтрующие материалы на химически стойкой основе с размером пор от нескольких единиц до десятков нанометров. В продаже появились фильтрующие установки, в которых использованы как обычная фронтальная фильтрация, так и поперечная фильтрация (Cross-Flow Filtration, CFF). Последний вариант благодаря более выгодной гидродинамике потока дает значительные преимущества при изучении размера коллоидных частиц, их заряда и химической природы.^{130–140}

Принцип CFF состоит в разделении коллоидных частиц с объемной концентрацией c_B на поверхности мембранного фильтра.¹³⁸ Движение входного коллоидного раствора происходит латерально поверхности пористой мембраны, а фильтрация осуществляется тангенциально стенке под действием градиента гидростатического давления, возникающего в пристеночной пленке жидкости за счет концентрационной поляризации и изменения проникающего фильтрационного потока (J). Величина J связана с концентрационными параметрами коллоидного раствора соотношением

$$J = k \ln \left(\frac{c_w - c_p}{c_B - c_p} \right), \quad (2)$$

где k — коэффициент массопереноса, определяемый экспериментально либо на основе эмпирических гидродинамических соотношений; c_w — концентрация коллоидных частиц у стенки; c_p — концентрация в потоке, прошедшем через мембрану. Исходный поток анализируемой жидкости в процессе поперечной фильтрации разделяется на два: проникающий и задержанный. Соотношение концентраций в этих потоках и несет информацию о содержании в исходном потоке коллоидной фракции с отсекаемым размером частиц, эквивалентным диаметру пор мембраны.¹³⁸

Сравнение целлюлозных (Millipore Pre-scale CFF) и полисульфоновых (Amicon CFF) коммерческих фильтров, работающих в режиме поперечной фильтрации,¹³⁹ показало их близкую эффективность: оба типа фильтров удерживают до 91% коллоидных частиц с отсекаемым размером, указанным в паспорте фильтра. С помощью фильтров с отсекающей массой 1 кДа в пробе морской воды отделяют основную часть стандартного коллоидного раствора декстрина с номинальной молекулярной массой 3000, а в случае полисульфоновых мембран наблюдается потеря до 30% коллоидных

декстриновых частиц за счет их сорбции в материале фильтра. В обоих фильтрах значительны потери коллоидов на основе протеинов (в частности, лактальбумина). Содержание коллоидных частиц органического углерода, введенного в виде стандарта в морскую воду, обнаруживается без систематической погрешности. Однако при анализе морской воды с использованием поперечной фильтрации наблюдается «проскок» некоторой доли как низко-, так и высокомолекулярных фракций.^{140, 141}

Например, при исследовании методом ультрафильтрации органо-неорганических коллоидов изотопов ^{230}Th и ^{234}Th в морской воде установлено, что одновременно с физическим разделением ионной и коллоидной фракций тория на мембранных фильтрах с отсекаемой массой < 10 кДа наблюдаются адсорбция микроколичеств тория и механическое взаимодействие с материалом мембран (полисульфоновых, полипропиленовых и др.).¹⁴⁰ Адсорбционные потери растут с уменьшением концентрации органического углерода и не могут быть подавлены кислотной обработкой мембран. В целом изменение доли коллоидной фракции ^{234}Th совпадает с изменением концентрации коллоидной фракции органического углерода с молекулярной массой > 10 кДа.

Используя фронтальную или поперечную ультрафильтрацию совместно с контролем размеров и зарядов частиц методами динамического рассеяния света (лазерной фотон-корреляционной спектроскопии) и доплеровского электрофореза, можно определять не только обычные характеристики коллоидов, но и их кислотно-основные свойства. С использованием этих методов показана¹³⁰ возможность перенесения природных коллоидных частиц из зоны эстуария (гидрохимической границы река–море) в раствор электролита и последующее определение кислотно-основных свойств сконцентрированных коллоидов. Кроме того, сделан вывод о природе органического коллоидного вещества в речной воде и определен диапазон размеров органических коллоидов (2–3000 нм) в растворе электролита после фильтрационного концентрирования. Оказалось, что размер частиц увеличивается со временем и уменьшается с ростом pH электролита. Кислотно-основные свойства свежеприготовленных концентратов природного органического коллоида отличаются от кислотно-основных свойств гуминовых кислот. Этот факт автор статьи¹³⁰ связал с возможностью образования органо-минеральных коллоидов с участием крупных частиц коллоидного гидроксида железа.

При сорбции гуминовых кислот поверхностью частиц бемита ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) наблюдается аналогичный механизм взаимодействия коллоидных частиц: на начальном этапе протекает анионообменная реакция лигандов, а затем по мере увеличения концентрации органической кислоты происходит ее конденсация на поверхность гидроксида.¹⁴² Ионнообменно-конденсационный механизм взаимодействия органических и неорганических коллоидов рассматривают как сложную разновидность координационного взаимодействия металл–лиганд,¹⁴³ характерную для микрокомпонентов с высокими значениями констант гидролиза (в частности, для высокозарядных ионов переходных металлов и актиноидов).^{131, 144, 145} В радиохимии такое взаимодействие реализуется в процессе гетеронуклеации коллоидов, присутствующих в следовых количествах.⁹

Реальная картина стадийности коллоидного взаимодействия в природных водных системах осложняется тем, что коллоиды неорганических гидроксидов большинства переходных металлов в следовых количествах представляют собой наноразмерные частицы,^{107–114} миграция которых в природных водах значительно усиливается в присутствии гуминовых кислот. Миграция микроэлементов происходит главным образом по такому механизму.^{123, 124, 131, 146}

Дискретный характер фракционного анализа коллоидного состояния микроэлементов в методах фронтальной и поперечной ультрафильтрации не позволяет оценить распределение коллоидных частиц по размерам, а следовательно, учесть в полной мере влияние размера на физико-химическое состояние и миграцию. К недостаткам фильтрационных методов можно также отнести низкое разрешение по размерам частиц и частую забивку пор фильтра.

Эти недостатки устраняются в комбинированном методе, сочетающем седиментационное разделение коллоидов в центробежном поле с масс-спектрометрическим детектированием элементного состава отдельных коллоидных фракций в потоке (Sedimentation Field-Flow Fractionation, SdFFF).^{128, 147–153} В соответствии с данным методом на капилляр с исследуемым коллоидным раствором одновременно воздействуют тангенциальное центробежное поле и продольное осесимметричное поле давлений. Под воздействием этих полей на поток коллоидные частицы разделяются на фракции и последовательно элюируются из капилляра. Концентрацию коллоидных частиц в элюате определяют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой или УФ-спектроскопии. Метод позволяет концентрировать коллоидные фракции. Для более детального исследования фракции элюата могут быть переданы на анализ состава коллоидных частиц методами сканирующей туннельной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии.^{128, 148–153} По данным метода SdFFF можно построить дифференциальную кривую распределения коллоидных частиц по фракциям (объемам) элюата или времени элюирования, а затем и по диаметру сферически подобных частиц с концентрацией < 100 мкг $\cdot$ л $^{-1}$. Сравнивая кривые распределения для органического углерода и отдельных элементов проводят идентификацию частиц как истинных коллоидов или псевдоколлоидов (органической или минеральной природы). Этот метод наиболее эффективен при исследовании состояния коллоидных форм микроэлементов.

* * *

К настоящему времени исследования физико-химического состояния микроэлементов в водных средах составили самостоятельное научное направление междисциплинарного характера, для которого характерно объединение проблем и методов аналитической и физической химии ультраразбавленных растворов, радиохимического, геохимического анализа ионно-молекулярного и фазового состава веществ. Очевидно опережающее развитие инструментальных методов исследования. Вследствие этого появляется новая информация о химическом, фазовом и дисперсном составе, реакционной способности как отдельных форм стабильных микроэлементов в природных системах, так и их геохимической совокупности.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-33177).

Литература

1. Б.Ф.Мясоедов, А.П.Новиков, Ф.И.Павлоцкая. *Журн. аналит. химии*, **51**, 124 (1996)
2. R.W.Buddemeier, J.R.Hunt. *Preprint UCRL-98204*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1988
3. A.F.B.Tompson, C.J.Bruton, D.E.Bourcier, A.B.Kersting, D.K.Smith, S.F.Carle, G.A.Pawloski, J.A.Rard. In *Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. MIGRATION'99*. Hyatt Regency Incline Village, 1999. C4-03

4. R.Finch, E.Buck, J.Fortner, C.Mertz, S.Wolf, P.Finn, W.Ebert, J.Cunnane. In *Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. MIGRATION'99*. Hyatt Regency Incline Village, 1999. A-04
5. Б.Ф.Мясоедов. *Рос. хим. журн.*, **37**, 13 (1993)
6. В.И.Землянухин, И.С.Серебряков, В.В.Шаталов. В кн. *Радио-химия-2000. (Тез. докл. третьей Рос. конф. по радиохимии)*. Санкт-Петербург, 2000. С. 193
7. И.Е.Старик. *Основы радиохимии*. Наука, Ленинград, 1969
8. Ю.В.Егоров. *Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами*. Атомиздат, Москва, 1975
9. P.Benes, V.Majer. *Trace Chemistry of Aqueous Solutions*. Academia, Prague, 1980
10. T.Berg, E.H.Larsen. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 431 (1999)
11. *Modelling and Study of the Mechanisms of the Transfer of Radioactive Materials from Terrestrial Ecosystems to and in Water Bodies Around Chernobyl. Experimental Collaboration Projects No. 1–5. (Final Reports)*. EUR, 16527-16531, 1996
12. B.Walz. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 169 (1998)
13. J.A.Jonsson, L.Mathiasson. *Trends Anal. Chem.*, **18**, 318 (1999)
14. H.B.Xue, L.Sigg. *Anal. Chim. Acta*, **363**, 249 (1998)
15. K.Novotný, A.Turziková, J.Komárek. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**, 209 (2000)
16. E.J.M.Temminghoff, A.C.C.Plette, R.Van Eck, W.H.Van Riemsdijk. *Anal. Chim. Acta*, **417**, 149 (2000)
17. A.Pleßow, H.Heinrichs. *Aquatic Geochem.*, **6**, 347 (2000)
18. A.M.Carro, M.C.Mejuto. *J. Chromatogr., A*, **882**, 283 (2000)
19. H.Amano, T.Matsunaga, S.Nagao, Y.Hanzawa, M.Watanabe, T.Ueno, Y.Onuma. *Org. Geochem.*, **30**, 437 (1999)
20. А.П.Новиков, Ф.И.Павлоцкая, Т.А.Горяченкова, А.И.Смагина, И.Е.Казанская, В.В.Емельянов, Е.В.Кузовкина, К.Б.Барсукова, Е.А.Лавринович, П.А.Коровайков, Е.Г.Дрожко, С.И.Ровный, А.К.Посохов, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **40**, 453 (1998)
21. Ф.И.Павлоцкая, А.П.Новиков, Т.А.Горяченкова, И.Е.Казанская, В.В.Емельянов, Е.В.Кузовкина, К.Б.Барсукова, Е.А.Лавринович, П.А.Коровайков, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **40**, 463 (1998)
22. H.Moll, G.Geipel, V.Brendler, G.Bernhard, H.Nitsche. *J. Alloys Compd.*, **271–273**, 765 (1998)
23. G.Bernhard, G.Geipel, V.Brendler, H.Nitsche. *J. Alloys Compd.*, **271–273**, 201 (1998)
24. C.-D.Tiseanu, M.U.Kumke, F.H.Frimmel, R.Klenze, J.I.Kim. *J. Photochem. Photobiol. A*, **117**, 175 (1998)
25. R.Klenze, J.I.Kim, P.A.Panak. *J. Alloys Compd.*, **271–273**, 746 (1998)
26. D.Th.Fanghanel, J.-I.Kim. *J. Alloys Compd.*, **271–273**, 728 (1998)
27. A.Molski, J.Hofkens, T.Gensch, N.Boens, F.De Schryver. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 325 (2000)
28. R.Knopp, F.J.Scherbaum, J.I.Kim. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 16 (1996)
29. A.Brachmann, S.Mihardja, D.A.Wruck, C.E.A.Palmer. *Preprint UCRL-JC-135555*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1999
30. R.J.Harrach. *Preprint UCRL-52389*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1977
31. N.S.Foster-Mills, J.E.Amonette, T.Autrey, J.R.Small, Y.Chen, E.Small. *Environmental Dynamics and Simulation. Laser Photoacoustic Spectroscopy: Basic and Applied Research*. http://lancair.emsl.pnl.gov:2080/docs/eds/annual_report1999/1627b-4a.html
32. T.Autrey, N.S.Foster, K.Klepzig, J.E.Amonette, J.L.Daschbach. *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2246 (1998)
33. T.Autrey, N.S.Foster, K.Klepzig. *J. Photochem. Photobiol. A*, **125**, 13 (1998)
34. N.S.Foster, T.Autrey, J.E.Amonette, J.R.Small, E.W.Small. *Am. Lab.*, **31**, 96S (1999)
35. N.S.Foster, J.E.Amonette, S.T.Autrey. *Appl. Spectrosc.*, **53**, 735 (1999)
36. T.Sekine, S.Naito, Y.Kino, H.Kudo. *Radiochim. Acta*, **82**, 135 (1998)
37. V.Neck, J.I.Kim, B.S.Seidel, C.M.Marquardt, K.Dardenne, M.P.Jensen, W.Hausser. *Radiochim. Acta*, **89**, 439 (2001)
38. T.Fujita, T.Sekine, H.Hiraga, K.Yoshihara, A.Mutalib, R.Alberto, J.I.Kim. *Radiochim. Acta*, **63**, 45 (1993)
39. N.S.Foster-Mills, J.E.Amonette, B.K.Williams, A.E.Taylor. *Environmental Dynamics and Simulation. Laser Photoacoustic Spectroscopy: Basic and Applied Research*. http://lancair.emsl.pnl.gov:2080/docs/eds/annual_report_1999/1627b-3b.html
40. М.В.Кузнецов, Е.В.Шалаева, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Химия поверхности раздела титан–газ. Эксперимент и теория*. УрО РАН, Екатеринбург, 1999
41. E.Welter, W.Calmano, S.Mangold, L.Treger. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 238 (1999)
42. Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов. *Успехи химии*, **70**, 429 (2001)
43. J.R.Bargar, R.Reitmeyer, J.J.Lenhart, J.A.Davis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2737 (2000)
44. M.R.Antonio, L.Soderholm, W.Clayton. In *Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. MIGRATION'99*. Hyatt Regency Incline Village, 1999. PA3-01
45. C.R.Collins, K.V.Ragnarsdottir, D.M.Sherman. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2989 (1999)
46. S.B.Erenburg, N.V.Bausk, S.M.Zemskova, L.N.Mazalov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **448**, 345 (2000)
47. M.D.Collings, D.M.Sherman, K.V.Ragnarsdottir. *Chem. Geol.*, **167**, 65 (2000)
48. F.Farges, J.A.Sharps, G.E.Brown. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1243 (1993)
49. D.M.Sherman, K.V.Ragnarsdottir, E.H.Oelkers, C.R.Collins. *Chem. Geol.*, **167**, 169 (2000)
50. G.R.Helz, J.M.Charnock, D.J.Vaughan, C.D.Garner. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 15 (1993)
51. G.R.Helz, J.A.Tossell, J.M.Charnock, R.A.D.Patrick, D.J.Vaughan, C.D.Garner. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 4591 (1995)
52. T.M.Seward, C.M.Henderson, J.M.Charnock, B.R.Dobson. In *Proceedings of the 4th International Symposium on Hydrothermal Reactions*. Institute Lorrain des Geosciences, Nancy, 1993. P. 231
53. T.M.Seward, C.M.Henderson, J.M.Charnock, B.R.Dobson. In *Water and Rock Interaction-9*. Balkema, Rotterdam, 1995. P. 43
54. T.M.Seward, C.M.Henderson, J.M.Charnock, B.R.Dobson. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2273 (1996)
55. J.F.W.Mosselmans, P.F.Schofield, J.M.Charnock, C.D.Garner, R.A.D.Patrick, D.J.Vaughan. *Chem. Geol.*, **127**, 339 (1996)
56. E.H.Oelkers, D.M.Sherman, K.V.Ragnarsdottir, C.R.Collins. *Chem. Geol.*, **151**, 21 (1998)
57. K.V.Ragnarsdottir, E.H.Oelkers, D.M.Sherman, C.R.Collins. *Chem. Geol.*, **151**, 29 (1998)
58. E.Welter, W.Calmano, S.Mangold, L.Tröger. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 238 (1999)
59. S.P.Schwenzer, C.E.Tommaseo, M.K.T.Kirnbauer. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**, 927 (2001)
60. B.A.Manning, S.E.Fendorf, S.Goldenberg. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2383 (1998)
61. R.R.Patterson, S.Fendorf, M.Fendorf. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2039 (1997)
62. Y.Izumi, F.Kiyotaki, T.Minato, Y.Seida. *Anal. Chem.*, **74**, 3819 (2002)
63. J.Rose, I.Moulin, J.-L.Hazemann, A.Massion, P.M.Bertsch, J.-Y.Bottero, F.Mosnier, C.Haehnel. *Langmuir*, **16**, 9900 (2000)
64. M.S.Duff, D.B.Hunter, I.R.Triay, P.M.Bertsch, D.T.Reed, S.R.Sutton, G.Shea-McCarthy, J.Kitten, P.End, S.J.Chipera, D.T.Vaniman. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2163 (1999)
65. L.A.Bugaev, P.Ildfonse, A.M.Flank, A.P.Sokolenko, H.V.Dmitrienko. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 1119 (2000)
66. S.D.Longa, A.Soldatov, M.Pompa, A.Bianconi. *Comput. Mater. Sci.*, **4**, 199 (1995)
67. F.de Groot. *Chem. Rev.*, **101**, 1779 (2001)

68. L. Van Vaeck, A. Adriaens, F. Adams. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 367 (1998)
69. D. Briggs, A. Brown. *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*. Wiley, Chichester, 1989
70. I.I. Stewart. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1649 (1999)
71. G.I. Taylor. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **280**, 383 (1964)
72. M. Dole, L.L. Mack, R.L. Hines, R.C. Mobley, L.D. Ferguson, M.B. Alice. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2240 (1968)
73. J.J. Corr, E.H. Larsen. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1215 (1996)
74. E.R. Achterberg, Ch. Braungardt. *Anal. Chim. Acta*, **400**, 381 (1999)
75. D.M. Anderson, F.M. Morel. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 283 (1978)
76. P.G.C. Campbell. In *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. Wiley, Chichester, 1995. P. 4
77. M. Gledhill, M. Nimmo, S.J. Hill, M.T. Brown. *J. Phycol.*, **33**, 2 (1997)
78. C.M.G. Van den Berg, S.H. Khan, P.J. Daly, J.P. Riley, D.R. Turner. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **33**, 309 (1991)
79. E.P. Achterberg, C.M.G. Van den Berg. *Deep-Sea Res. II, Top. Stud. Oceanogr.*, **44**, 693 (1997)
80. C.M.G. Van den Berg, A.G.A. Merks, E.K. Duursma. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **24**, 785 (1987)
81. O. Abollini, E. Mentasti, C. Sarzanini, V. Porta, C.M.G. Van den Berg. *Anal. Proc.*, **28**, 72 (1991)
82. G. Capodaglio, G. Scarponi, P. Cescon. *Anal. Proc.*, **28**, 76 (1991)
83. E. Deaver, J.H. Rodgers. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 1925 (1996)
84. L.J.A. Gerringa, T.C.W. Poortvliet, H. Hummel. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **42**, 629 (1996)
85. P.B. Kozelka, S.S. Wilhelmy, A.R. Flegal, K.W. Bruland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **44**, 649 (1997)
86. F.L.L. Muller. *Mar. Chem.*, **52**, 245 (1996)
87. E.L. Rue, K.W. Bruland. *Mar. Chem.*, **50**, 117 (1995)
88. H.B. Xue, W.G. Sunda. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1902 (1997)
89. H. Zhang, C.M.G. Van den Berg, R. Wollast. *Mar. Chem.*, **28**, 285 (1990)
90. P.B. Kozelka, K.W. Bruland. *Mar. Chem.*, **60**, 267 (1998)
91. M.L. Wells, P.B. Kozelka, K.W. Bruland. *Mar. Chem.*, **62**, 203 (1998)
92. L.A. Miller, K.W. Bruland. *Anal. Chim. Acta*, **343**, 161 (1997)
93. Ю.П. Давыдов. *Состояние радионуклидов в растворах*. Наука и техника, Минск, 1978
94. F. Vanhaecke, L. Moens. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 440 (1999)
95. *Электромиграционные методы в физико-химических и радио-химических исследованиях*. (Под ред. В.П. Шведова). Атомиздат, Москва, 1971
96. Б. Горски, З.З. Пхар. *Препринт P12-87-146*. ОИЯИ, Дубна, 1987
97. М.П. Волюнец. *Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе*. Наука, Москва, 1974
98. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. *Концентрирование микроэлементов*. Химия, Москва, 1982
99. Т. Робертс. *Радиохроматография*. Мир, Москва, 1981
100. *Высокоэффективная тонкослойная хроматография*. (Под ред. А. Златкиса, Р. Кайзера). Мир, Москва, 1979
101. Л.Н. Москвин, М.Ф. Гумеров, А.А. Ефимов, В.М. Красноперов, Г.Г. Леонтьев, В.А. Мельников. *Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике*. Энергоатомиздат, Москва, 1989
102. *Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов*. (Под ред. Б.Ф. Мясоедова, А.В. Давыдова). Наука, Москва, 1989
103. C. Sarzanini, E. Mentasti. *J. Chromatogr. A*, **789**, 301 (1997)
104. W.F. Kinar, N.E. Bibler, C.J. Coleman, S.B. Wyrick. *Radiochim. Acta*, **66–67**, 259 (1994)
105. C.K. Kim, S. Morita, R. Seki, Y. Takaku, N. Ikeda, D.J. Assinder. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **156**, 201 (1992)
106. R. Chiappini, J.M. Taillade, S. Brebion. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 497 (1996)
107. J.I. Garcia Alonso. *Anal. Chim. Acta*, **312**, 57 (1995)
108. J.I. Garcia Alonso, F. Sena, P. Arbore, M. Betti, L. Koch. *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 381 (1995)
109. S. Röllin, Z. Kopatjic, B. Wernli, B. Magyar. *J. Chromatogr. A*, **739**, 139 (1996)
110. J.I. Garcia Alonso, D. Thoby-Schultzenndorff, B. Giovanonne, J.P. Glatz, G. Pagliosa, L. Koch. *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1209 (1994)
111. F. Chartier, M. Aubert, M. Pilier. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 320 (1999)
112. S.J. Hill, J. Les, L.J. Pitts, S. Andy, A.S. Fisher. *Trends Anal. Chem.*, **19**, 120 (2000)
113. M. Pesavento, R. Biesuz, F. Baffi, C. Gnecco. *Anal. Chim. Acta*, **401**, 265 (1999)
114. M. Pesavento, G. Alberti, R. Biesuz. *Anal. Chim. Acta*, **367**, 215 (1998)
115. D. Nachtigall, S. Artelt, G. Wünsch. *J. Chromatogr. A*, **775**, 197 (1997)
116. N. Ulrich. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 797 (1998)
117. P. Smichowski, Y. Madrid. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 623 (1998)
118. Н.А. Приемышев, Г.Д. Бончар, Г.А. Божиков, Д.В. Философов, П.И. Иванов, О.Д. Маслов, С.Н. Дмитриев, М.В. Миланов. В кн. *Радиохимия 2000. (Тез. докл. третьей Рос. конф. по радиохимии)*. Санкт-Петербург, 2000. С. 87
119. A.R. Timerbaev. *Talanta*, **52**, 573 (2000)
120. E. Dabek-Zlotorzynska, E.P.C. Lai, R. Andrei, A.R. Timerbaev. *Anal. Chim. Acta*, **359**, 1 (1998)
121. J.W. Olsik, J.A. Kinzer, E.J. Grunwald, K.T. Kurt, S.V. Olesik. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 239 (1998)
122. O.P. Semenova, A.R. Timerbaev, R. Gagstaedter, G.K. Bonn. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **19**, 177 (1996)
123. A.B. Kersting, J.L. Thompson. *Preprint UCRL-JC-127977*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1996
124. A.B. Kersting, D.W. Efur, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson. *Nature (London)*, **397**, 56 (1999)
125. L.E. Schemel, B.A. Kimball, K.E. Bencala. *Appl. Geochem.*, **15**, 1003 (2000)
126. B. Dupre, J. Viers, J.-L. Dandurand, M. Polve, P. Benezeth, P. Vervier, J.-J. Braun. *Chem. Geol.*, **160**, 63 (1990)
127. L. Gou, P.H. Santschi. *Mar. Chem.*, **59**, 1 (1997)
128. G.B. Douglas, B.T. Hart, R. Beckett, C.M. Gray, R.L. Oliver. *Aquatic Geochem.*, **5**, 167 (1999)
129. S.L. Wen, P. Santschi, G. Gill, Ch. Paternostro. *Mar. Chem.*, **63**, 185 (1999)
130. F.L.L. Muller. *Anal. Chim. Acta*, **331**, 1 (1996)
131. L.-S. Wen, P.H. Santschi, D. Tang. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 2867 (1997)
132. J.R. Lead, J. Hamilton-Taylor, W. Davison, M. Harper. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1661 (1999)
133. F.L.L. Muller. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **46**, 419 (1998)
134. S. Mounier, R. Braucher, J.Y. Benaxim. *Water Res.*, **33**, 2363 (1999)
135. I.H. Huisman, Ch. Tragargh. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 271 (1999)
136. I.H. Huisman, Ch. Tragargh. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 281 (1999)
137. S.R. Bellara, Zh. Cui. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2153 (1998)
138. H. Carre're, F. Rene. *Exp. Fluids*, **25**, 243 (1998)
139. M. Dai, K.O. Buesseler, P. Ripple, J. Andrews, R.A. Belastock, O. Gustafsson, S.B. Moran. *Mar. Chem.*, **62**, 117 (1998)
140. J. Ingri, A. Widerlund, M. Land, O. Gustafsson, P. Andersson, B. Ohlander. *Chem. Geol.*, **166**, 23 (2000)
141. L. Guo, L.-S. Wen, D. Tang, P.H. Santschi. *Mar. Chem.*, **69**, 75 (2000)
142. E. Tombacz, A.B. Dobos, M. Szekeres, H.D. Narres, E. Klumpp, I. Dekany. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 337 (2000)
143. C.H. Langford. In *Coordination Chemistry. Ch. 33*. American Chemical Society, Washington, DC, 1994. P. 406
144. B. Jung, N.M. Edelstein, G.T. Seaborg. In *Coordination Chemistry. A Century of Progress. Ch. 30*. American Chemical Society, Washington, DC, 1994. P. 361
145. P. Zhao, S.A. Steward. *Preprint UCRL-ID-126039*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1997
146. R. Kretzshmar, W.P. Robarge, A. Amoozegar. *Water Resour. Res.*, **31**, 435 (1995)
147. J. Van Berkel, R. Beckett. *J. Chromatogr. A*, **733**, 105 (1996)
148. R. Beckett. *At. Spectrosc.*, **12**, 228 (1991)
149. R. Beckett, G. Nicholson, D. Hotchin, B. Hart. *Hydrobiologia*, **235–236**, 697 (1992)

150. R.Beckett, G.Nicholson, B.T.Hart, M.Hansen, J.C.Giddings. *Water Res.*, **22**, 1535 (1988)
151. R.Beckett, J.C.Bigelow, J.Jhang, J.C.Giddings. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 289 (1988)
152. Y.Ran, J.M.Fu, G.Y.Sheng, R.Beckett, B.T.Hart. *Chemosphere*, **41**, 33 (2000)
153. J.F.Ranville, D.J.Chittleborough, F.Shanks, J.S.Richard, R.J.S.Morrison, T.Harris, F.Doss, R.Beckett. *Anal. Chim. Acta*, **381**, 315 (1999)

MODERN METHODS FOR THE DETERMINATION OF PHYSICOCHEMICAL STATES OF MICROELEMENTS IN NATURAL WATERS

E.V.Polyakov, Yu.V.Egorov

Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, GSP-145B, Russian Federation, Fax +7(343)249–3591
Urals State Technical University
19, Ul. Mira, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274–3884

The state-of-the-art in the field of studies on determination of ion-molecular and colloidal forms of microelements in aqueous solutions is analysed. Instrumental and combined methods of determination of aqua-ions, complexes, true and sorbed colloids are considered.

Bibliography — 153 references.

Received 11th October 2002