

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.

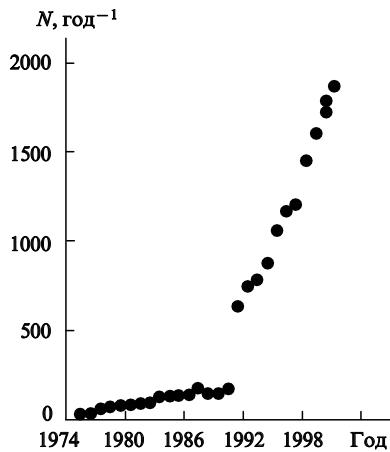


Рис. 1. Данные Института научной информации США (Institute of Scientific Information) по статистике публикаций в мире по проблеме исследования химического состояния неорганических веществ в растворах.
 N — число статей по теме.

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 возбуж-

дения 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

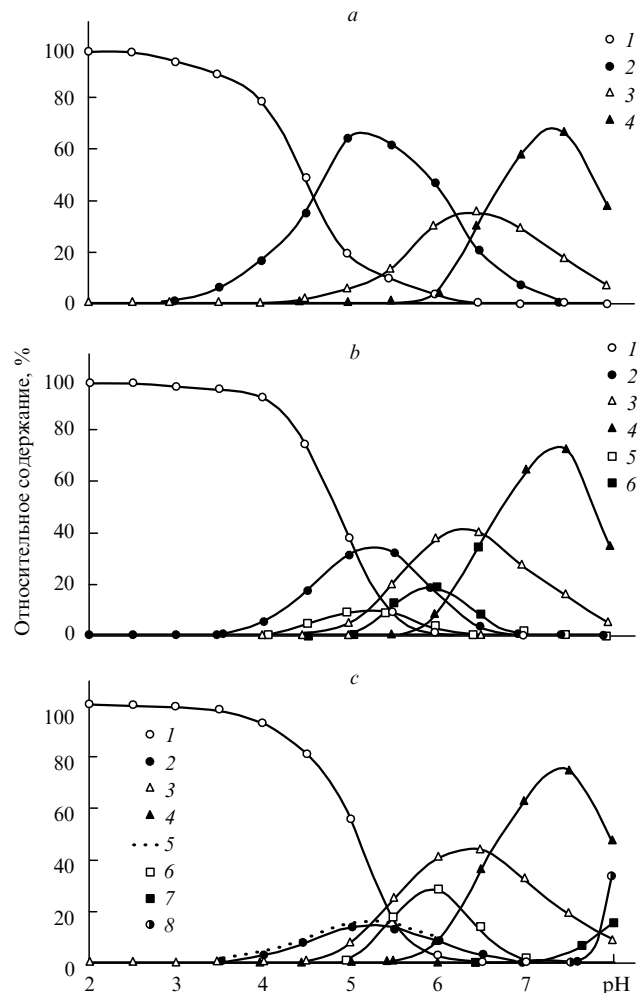


Рис. 2. Результаты определения состава комплексов урана методом TRLFS по данным разных авторов (a–c). (Цит. по²²).

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 TRIFS 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 TRIFS 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, америция, 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 переменной 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 гётитом 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 гётита. 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, TOFLMMS) 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 (сAMPLер) 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 сAMPLера 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 восстановлением накопленного на рабочем электроде анализа.

Метод накопления позволяет достигать пределов определения микроэлементов в морской воде на уровне $10^{-10} - 10^{-12}$ моль \cdot 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 \cdot 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-токовой 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 \cdot 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 \cdot 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,

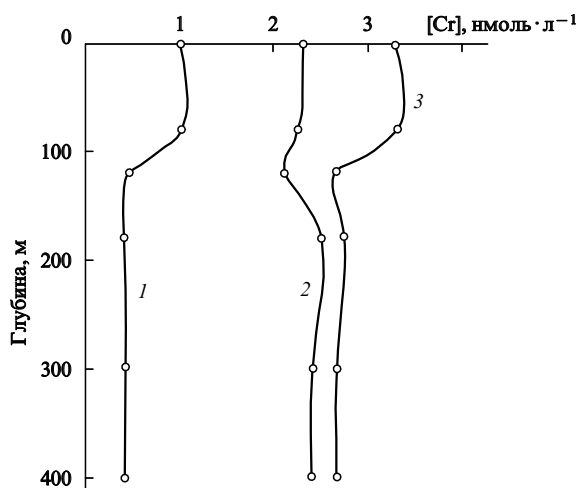


Рис. 3. Профили концентраций Cr(III) (1), Cr(VI) (2) и общего хрома (3) по глубине западной части Средиземного моря, определенное методом AdCSV.⁵⁵

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-3β-рутинозидом) в присутствии цетилтриметиламмония, а также методики определения валентности и химического состава молекулярных и катионных комплексов трех- и пентавалентного 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 комплекты 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 рН 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 рН 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 ($\gamma\text{-AlO}_2\text{H}$) 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. *Радиохимия-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. V. 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. Turzík, 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. Hauser. *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_report1999/1627b-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. Tröger. *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 Lorrains 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. Ildefonse, 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 радиохимических 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. Вольнец. *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-Schultendorff, 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. Wunsch. *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. Efurud, 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