

Анализ вещества

УДК 543.42

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ (ОБЗОР)¹

© О. А. Дальнова^{2,3}, Г. И. Бебешко³, В. В. Еськина^{2,3},
В. Б. Барановская⁴, Ю. А. Карпов⁴

Статья поступила 20 декабря 2016 г.

Необходимость контроля качества сточных вод и их специфические особенности требуют наличия, развития и совершенствования приборной аналитической базы и обеспечения методами определения загрязнителей, в том числе тяжелых металлов. В обзорной статье охарактеризованы представляющие наибольший практический интерес методы элементного атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного и масс-спектрального экоаналитического контроля сточных вод. Особое внимание уделено методам с использованием операций по разделению и концентрированию примесей тяжелых металлов.

Ключевые слова: сточные воды; сорбция; разделение; концентрирование; экстракция; токсичные элементы; металлы; атомно-абсорбционная спектрометрия; атомно-эмиссионная спектрометрия; масс-спектрометрия.

При экологическом контроле окружающей среды сточные воды представляют собой объекты анализа со сложным элементным и вещественным составом. Они образуются в результате использования в хозяйственной деятельности преимущественно поверхностных пресных вод различных водоемов (рек, озер, прудов и т.д.). Являясь загрязненными природными водами, сточные воды отличаются специфическими особенностями, зависящими как от характера хозяйственной деятельности, предшествующей их возникновению, так и от состава и свойств исходной воды, а также технологических характеристик и состояния систем водоснабжения и водоотведения, применяемых на конкретном предприятии.

Считается, что объем потребления воды в мире составляет примерно 3900 млрд м³/год, около половины этого количества расходуется безвозвратно, а другая половина превращается в сточные воды. При этом в поверхностные воды попадает большое количество различных загрязнителей. Так, в 2008 г. в России в водоемы было сброшено 52 км³ сточных вод, в том числе 17 км³ загрязненных. С ними поступило (в

тыс. т), например, соединений меди — 0,1; соединений железа — 6,2; соединений цинка — 0,6 [1].

Сточные воды сбрасывают (отводят) через системы канализации или непосредственно в водоемы разного типа. Качество вод и условия водоотведения в отношении состава и количества загрязнителей регламентируются санитарно-гигиеническими требованиями по сохранению чистоты принимающего водоема.

В настоящее время проводится работа по внесению изменений в Федеральный закон № 7 ФЗ «Об охране окружающей среды» (ПФЗ № 584587-5), а в научной литературе развернута дискуссия по совершенствованию нормативной базы [2 – 4]. К сожалению, пока не существует общей методологии разработки и создания нормативов ПДК загрязняющих веществ.

Предлагают разные варианты совершенствования методики расчета нормативов водоотведения, например, вариант с учетом индивидуальных особенностей предприятия, замены использования единых нормативов ПДК для различных вод (природные, очищенные сточные) на нормативы, установленные с учетом природных особенностей водных объектов. Список основных контролируемых загрязнителей постоянно изменяется в основном в сторону расширения. В плане дискуссии предлагают для конкретного объекта контролировать загрязняющие вещества не в полном объеме, а с учетом отраслевой специфики.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00843).

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: olgadalnova@mail.ru

³ Государственный научно-исследовательский и проектный институт «Гиредмет», Москва, Россия.

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Такие загрязнители, как тяжелые металлы (ТМ), встречаются в водах разного типа, но являются приоритетными для промышленных сточных вод предприятий черной и цветной металлургии, машиностроения, энергетики, производства строительных материалов, горно-обогатительных предприятий и др. Именно современные промышленные предприятия сбрасывают основное количество сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами.

К наиболее важным и часто встречающимся токсичным тяжелым металлам относят не только восемь элементов, обзор подробной информации о которых представлен в книге [5] (As, Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn), но также Sn, Mo, Mn, Fe, Co, Se и др. Тяжелые металлы могут быть компонентами различных биологических систем (ферментов, гормонов и т. п.), и в то же время, присутствуя в определенной форме и концентрации, нарушать жизнедеятельность живых организмов. В связи с тем, что тяжелые металлы способны долго сохраняться в активной форме, загрязнять поверхностные и грунтовые воды, используемые для сельского хозяйства и питьевого водоснабжения, они представляют потенциальную опасность для человеческого здоровья. По токсичности тяжелые металлы относят к наиболее высоким I и II классам опасности [6].

Промышленные сточные воды, сопутствующие технологическому процессу, используемые для охлаждения продуктов или агрегатов, являются, как правило, нормально чистыми, а воды, выступающие в роли реакционных агентов, загрязняются компонентами технологического процесса.

По концентрации (мг/л) примесей, преимущественно тяжелых металлов, промышленные сточные воды разделяют [7] на слабоконцентрированные (0 – 500), среднеконцентрированные (500 – 5000), концентрированные (5000 – 30 000) и высококонцентрированные (более 30 000).

В соответствии с Федеральным законом № 7 ФЗ «Об охране окружающей среды» (ПФЗ № 584587-5) все предприятия независимо от объемов сбрасываемых стоков обязаны осуществлять регулярный контроль состава и свойств сточных вод. Необходим как контроль стоков до и после очистки, так и мониторинг загрязнения гидросферы токсичными веществами сточных вод. Это позволяет оценить эффектив-

ность систем очистки вод и степень техногенного воздействия стоков на состояние принимающих водоемов [8].

В работе [7] есть данные о примерной концентрации ряда тяжелых металлов в промышленных сточных водах крупного города (таблица).

Обращает на себя внимание тот факт, что после очистки содержание тяжелых металлов существенно (в отдельных случаях — на порядок величины) уменьшается, но остается выше ПДК для питьевых вод.

Как объекты анализа промышленные сточные воды имеют ряд специфических особенностей. В зависимости от характера производства, степени очистки, типа систем водоснабжения и водоотведения сточные воды могут содержать целый ряд тяжелых металлов в различных концентрациях, а также разнообразные матричные макрокомпоненты, определяющие жесткость, минерализацию и щелочность анализируемой воды.

Концентрации ТМ в сточных водах изменяются от фоновых и предельно-допустимых значений до превышающих ПДК на порядок величины и более (при нарушениях в системах очистки и водоотведения, а также в случае залповых выбросов при производственных авариях).

К специфическим особенностям промышленных стоков следует отнести также многообразие форм нахождения ТМ: в виде ионов в растворе, коллоидных и нерастворенных взвешенных частиц, лабильных и инертных комплексных соединений, в разной степени окисления. Формы нахождения тяжелых металлов существенно зависят от значения водородного показателя. Различают неагрессивные (рН 6,5 – 8,0), слабоагрессивные (рН 6,0 – 6,5 и 8 – 9) и сильноагрессивные ($9 < \text{pH} < 6$) стоки.

Поскольку токсичность металла связана с формой его нахождения, задачами контроля качества сточных вод может быть как определение общего содержания тяжелых металлов, так и форм их нахождения.

Сложной проблемой анализа сточных вод является непостоянство их состава, что предъявляет особые требования к технике пробоотбора и консервации проб. Однако эти вопросы не рассматриваются в настоящем обзоре.

Необходимость контроля качества сточных вод требует наличия, развития и совершенствования при-

Содержание некоторых тяжелых металлов (мг/л) в промышленных сточных водах

Загрязняющее вещество	Содержание до очистки		Содержание после биологической очистки			
	Среднее	Интервал значений	В воде со взвесью		В фильтрованной воде	
			Среднее	Интервал значений	Среднее	Интервал значений
Медь	0,3	0,2 – 0,4	0,04	0,03 – 0,06	0,06	0,03 – 0,10
Никель	0,2	0,1 – 0,3	0,07	0,06 – 0,10	0,09	0,06 – 0,20
Хром	0,15	0,1 – 0,2	0,03	0,02 – 0,05	0,04	0,02 – 0,10
Цинк	0,3	0,2 – 0,4	0,06	0,05 – 0,30	0,08	0,05 – 0,50
Свинец	0,07	0,05 – 0,10	0,02	0,02	—	—

борной аналитической базы и методик определения загрязнителей, в том числе тяжелых металлов, с учетом специфических особенностей объектов анализа.

Следует отметить, что для анализа сточных вод используют практически весь набор аналитических методов. Выбор метода определяется решаемой аналитической задачей, а также экономическими затратами на его реализацию.

Охватить все эти методы в одном обзоре не представляется возможным и целесообразным. Поэтому в данной статье охарактеризованы только представляющие наибольший практический интерес методы элементного атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа, в первую очередь, с использованием разделения и концентрирования определяемых элементов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Этот метод с атомизацией в пламени (ПААС) и с электротермической атомизацией (ЭТААС) широко используют для определения ТМ в сточных водах. При этом в зависимости от поставленных задач определяют как индивидуальные токсичные тяжелые металлы, так и конкретную группу металлов.

Для определения токсичных тяжелых металлов в сточных водах признаны стандартными методики:

ПААС определение Fe, Cd, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Cr и Pb (ПНД Ф 14.1:2.214-06) [9];

ЭТААС определение Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Pb, Se, Ag, Sr, Ti, Cr, Zn (ПНД Ф 14.1:2.4.253-09) [10].

Однако специфичность и разнообразие конкретных промышленных сточных вод приводят к необходимости совершенствования и разработки новых методик атомно-абсорбционного анализа.

При определении низких концентраций тяжелых металлов применяют разнообразные методы предварительного концентрирования. В последние годы интенсивно разрабатывают способы сорбционного концентрирования в твердой фазе [11].

Благодаря высокой концентрации активных групп в фазе сорбента твердофазная экстракция обеспечивает более высокие эффективность и избирательность концентрирования в сравнении с экстракцией в растворе. В качестве твердой фазы используют разнообразные материалы: силикагель, активированные угли, синтетические и природные ионообменники, бумаги, модифицированные хелатообразующими группами волокна и целлюлозу, пенополиуретаны, гидроксиды металлов, цеолиты, глины, хитозан, различные биосорбенты и другие вещества.

Твердофазную экстракцию осуществляют как в статическом, так и в динамическом режимах, а последующее определение ионов металлов проводят в основном в водной фазе после их десорбции. В ряде методов измерения проводят непосредственно в фазе

сорбента, например, путем его введения в электротермический атомизатор.

В современном варианте твердофазной сорбции используют on-line колонки, заполненные сорбентами, которые иммобилизованы различными комплексообразующими реагентами, а также автоматизированные системы с твердофазным концентрированием в precisely-инжекционном режиме.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени. Можно отметить, что публикации последних лет, как и ранние публикации, отражают исследования по разработке методик не только многокомпонентного группового (в разных сочетаниях) определения ТМ, но и методик определения отдельных токсичных тяжелых металлов.

Для предварительного концентрирования двухвалентных Cd, Co, Cu, Mn, Ni и Pb с их последующим определением методом ПААС [12] синтезирована новая хелатообразующая смола путем иммобилизации 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтона (ТАН) на Амберлит ХАД-1180. Адсорбированные ионы элюировали HNO_3 . Пределы обнаружения составили 0,1 – 3,6 мкг/л, относительное стандартное отклонение — $\leq 4,3\%$. Правильность метода оценена при анализе стандартных образцов воды. Метод использовали для анализа водных проб окружающей среды, в том числе сточных вод.

Предложен метод ПААС определения низких концентраций Cu, Ni и Zn [13] после предварительного концентрирования путем адсорбции хелатных комплексов металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцином на смоле Амберлит ХАД-7 и их последующего элюирования ацетоном. Достигнуты пределы обнаружения 0,058; 0,013 и 0,027 мкг/л соответственно. Мера правильности при аттестации стандартного образца сточной воды (BCR 715) составила 94 – 106 %, относительное стандартное отклонение — меньше 0,032.

В работе [14] описано использование устройства для адсорбции и последовательного элюирования в потоке в сочетании с атомно-абсорбционным спектрометром с атомизацией в пламени. Cu, Zn и Pb концентрировали на биосорбенте — диэтилен-триамин-силикагеле, модифицированном альгинатом кальция, и элюировали азотной кислотой. Пределы обнаружения составили $5,0 \cdot 10^{-8}$; $5,7 \cdot 10^{-8}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л соответственно. Метод опробован при анализе образцов речной и грунтовой воды.

В водных объектах окружающей среды определяли Co, Cu, Ni методом ПААС с предварительной суспензионно-дисперсионной твердофазной экстракцией [15]. Ионы двухвалентных металлов переводили в хелатные комплексы с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и сорбировали в суспензии тонкодисперсных частиц $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Центрифугированием разделяли фазы, и из осадка элюировали определяемые металлы метиловым спиртом. Достигнуты пределы обнаружения 2,4;

1,7; 1,5 мкг/л, а относительные стандартные отклонения составили 4,3; 2,7; 1,6 % соответственно.

В ряде публикаций для концентрирования ТМ используют твердофазную экстракцию в точке помутнения. Водные растворы большинства неионогенных ПАВ за счет мицеллообразования становятся мутными при нагревании выше определенной температуры (точки помутнения). В результате происходит расслоение раствора, образуются две фазы: сформированная крупными гидратированными мицеллами — мицеллярная фаза НПАВ и водно-мицеллярный раствор. Для концентрирования элементов используют именно мицеллярную фазу. Ее охлаждают и отделяют центрифугированием. После декантации обогащенную мицеллярную фазу, предварительно разбавленную каким-нибудь растворителем для уменьшения вязкости, распыляют в пламя горелки.

Мицеллярную экстракцию в точке помутнения использовали для определения Cd и Zn [16]. После комплексообразования с 6-(4-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,5-дiazобиккло[3.1.0]гексен-2 (НДЦБГ) кадмий и цинк экстрагировали в мицеллярную фазу октилфеноксиполиэтоксиганола (НПАВ). К обогащенному экстракту добавляли тетрагидрофуран и HCl и определяли элементы методом ПААС. Методика применена для анализа стандартного образца воды и может использоваться для разных типов вод.

Из публикаций, отражающих определение индивидуальных тяжелых металлов, наибольшее число относится к методикам определения кадмия и хрома. При этом для предварительного концентрирования индивидуальных ТМ наряду с твердофазной используют и жидкость-жидкостную экстракцию.

Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cd в природных и сточных водах [17]. В анализируемых пробах воды вначале устраняли мешающее влияние органических веществ их окислением перманганатом калия. Твердофазное концентрирование Cd осуществляли на полимерном хелатообразующем сорбенте полистирол-азо-роданине, концентрат элюировали соляной кислотой. Правильность методики оценили при анализе реальных образцов в районе сброса сточных вод очистных сооружений. Предел обнаружения составил $0,5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, в интервале концентраций кадмия 1 – 5 мкг/л относительное стандартное отклонение — 0,03 – 0,04.

Предложено определение Cd в образцах природных вод [18] в проточно-инжекционном режиме. Метод основан на образовании хелатного комплекса ионов Cd (II) с диэтилдитиокарбаматом Na и удерживании комплекса на поверхности гидрофобного сорбента, которым служили немодифицированные многостенные углеродные нанотрубки. Концентрат элюировали метиловым спиртом и использовали для определения кадмия методом ПААС. Предел обнаружения составил 5,0 мкг/л, относительное стандартное отклонение — 3,2 %.

В природных и сточных водах определяли Cd [19] после мицеллярной экстракции при температуре помутнения. Кадмий экстрагировали каприновой кислотой и октиламином в мицеллярную фазу неионогенного ПАВ — полиоксиэтилированного алаилфенола (ОП-10). Правильность разработанной методики подтверждена методом «введено – найдено». Методика апробирована при определении Cd в речных водах, водах участка кадмирования и гальванического цеха после разбавления вод перед сбросом.

Твердофазная экстракция с помощью нового адсорбента — сополимера 1,3-тиазол-2-ил-метакриламида, 4-винилпиридина и дивинилбензола — использована для концентрирования Cr (VI) из водных сред при его определении методом ПААС [20]. Предел обнаружения составил 2,4 мкг/л. Возможно также определение общего хрома после окисления Cr (III) до Cr (VI).

Для быстрого определения неорганических форм Cr в водных объектах использовали дисперсионную жидкость-жидкостную микроэкстракцию [21]. Ионы Cr (VI) осаждали хелатообразующим агентом — пирролидиндителиокарбаматом аммония, одновременно добавляя экстрагент (четырёххлористый углерод) и диспергирующий растворитель (этанол). Для определения общего содержания хрома предварительно окисляли Cr (III). Концентрацию Cr (III) находили по разности. Найдены оптимальные условия каждого этапа анализа. Относительное стандартное отклонение — не выше 0,04.

Для определения Pb (II) методом ПААС в водных пробах [22] использовали предварительное сорбционное твердофазное концентрирование с помощью ткани из активированного угля, модифицированного 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-(диэтиламино)фенолом. Методом планирования эксперимента выполнена оптимизация всех стадий анализа.

В водных объектах окружающей среды определяли Pb [23] с использованием нового вида температурно-контролируемой ионной жидкость-жидкостной микроэкстракции, основанной на способности гидрофобных ионных жидкостей к диспергированию на мелкие капли при высокой температуре и к агрегированию в большие капли — при низкой. Ионы Pb (II) связывали в комплекс с дитизоном и диспергировали в ионную жидкость. После охлаждения и разделения центрифугированием концентрат вводили в пламя горелки. Установлено, что ионы, обычно сопутствующие свинцу в пробах воды, не мешают определению. Предел обнаружения составил 9,5 нг/мл, относительное стандартное отклонение — 0,044 ($n = 6$).

Для концентрирования металлов в анализе сточных вод используют также способ жидкость-жидкостной микроэкстракции, основанный на отверждении флотирующей капли органического растворителя.

Предложен простой и быстрый метод определения Sb (III) [24], включающий микроэкстракцию на

основе отверждения флотирующей капли 1-ундеканола. Хелатирующим агентом выбран бромопирогалловый красный, а катионным детергентом — хлорид бензилдиметилтетрадециламмония. Для образования эмульсии дополнительно использовали ультразвук. Показано, что другие ТМ, а также макрокомпоненты природных проб воды не влияют на правильность определения. Предел обнаружения составил 0,62 нг/мл, относительное стандартное отклонение при определении 100 нг/мл Sb (III) — 3,6 % ($n = 10$).

Для определения низких концентраций As (III) в пробах воды методом атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов [25] использовали твердофазную экстракцию в точке помутнения. Установлено, что при pH 10 As (III) образует ион-парный комплекс с пиронином Б в присутствии додецилсульфата натрия. Комплекс экстрагировали НПАВ — трет-октилфениловым эфиром полиэтиленгликоля (Тритон X-114). Фазу, обогащенную НПАВ, использовали для генерации гидридов и последующего определения. Метод применен для определения мышьяка в стандартных образцах воды TMDA-53.3 и NIST 1643e, а также в ряде реальных водных объектов.

Предложено определение Hg методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара» с предварительным твердофазным концентрированием [26]. Пробу воды пропускали через микроколону с агаром, модифицированным 2-меркаптобензимидазолом, затем адсорбированные ионы Hg (II) элюировали соляной кислотой. Предел обнаружения составил 0,02 нг/мл, относительное стандартное отклонение при определении 0,4 и 2,0 нг/мл ртути — 0,026 и 0,019 ($n = 8$) соответственно. Метод успешно применен для анализа сбросных вод.

Предложен метод определения суммарного содержания Hg [27], основанный на улавливании паров ртути, полученных с помощью генератора гидридов лабораторного типа, и последующем определении с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с атомной ловушкой. Предел обнаружения составил 0,4 нг/мл, относительное стандартное отклонение — 9,3 % ($n = 6$). Метод использовали для анализа сточных вод.

Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС) характеризуется сильной зависимостью аналитического сигнала от матричного состава, концентрации макрокомпонентов, присутствия органических соединений, а также от формы нахождения определяемого элемента. Для решения этих проблем при анализе вод предлагают разные способы.

В работах [28, 29] предложено усовершенствование конструкции атомизатора. Сорбенты с концентратом тяжелых металлов из проб воды выделяли на мембранные ультрафильтры. Вырезанную часть фильтра с образцом подвергали термообработке и последующей атомизации в графитовом электротер-

мическом трехкамерном атомизаторе авторской конструкции «стержень — ячейка — стержень» с двумя зонами испарения и общей изотермической аналитической зоной. Разработана методика определения Ag, Cd, Pb, Th с улучшенными метрологическими характеристиками, которые оценивали при анализе природных вод (речных, морских, грунтовых).

Для электротермической атомизации при атомно-абсорбционном определении металлов предложена новая ячейка с использованием вольфрамовой нити [30]. Оптимизированы условия атомизации. Пределы обнаружения Cu, Cd и Sn составили 0,6; 0,1 и 2,2 мкг/л соответственно. Правильность результатов подтверждена при анализе стандартного образца воды.

Разработан новый цирконий-иридиевый перманентный модификатор матрицы на карбонизованной основе (кокосовый активированный уголь). Оптимизированы температуры стадий пиролиза и атомизации с учетом матричного состава исследуемых проб. Установлена возможность использования для градуировки стандартных растворов определяемых элементов, кроме Se, который необходимо определять методом добавок. Разработана и апробирована методика ЭТААС определения As, Sb, Te, Pb и Cd в сточной воде [31]. Пределы обнаружения составили 0,47; 0,58; 0,82; 2,32 и 0,012 нг/мл соответственно, относительное стандартное отклонение не превышало 0,12.

Описана методика анализа сточных вод горно-обогатительного комбината на содержание Se, As, Te, Bi с использованием электротермического варианта ААС [32]. Изучены условия предварительной подготовки проб, сопоставлены способы коррекции неселективного поглощения, подобран температурно-временной режим стадий нагрева (высушивание, пиролиз и атомизация). Оценена применимость графитовых печей с различными химическими модификаторами для определения конкретных элементов. Предложенные приемы выполнения анализа обеспечили необходимые чувствительность и селективность определения. Предел обнаружения As, Sb, Be, Te в природных водах составил 0,0002 мг/л, Se — 0,0005 мг/л, в сточных водах пределы обнаружения на порядок величины выше.

Для определения As и Sb в водах [33] использовали атомизатор, импрегнированный солью вольфрама. Предварительно трехвалентные формы As (III) и Sb (III) концентрировали переводением их в комплексные соединения с пирролидиндитиокарбаматом аммония на микроколоне с углеродными нанотрубками и элюировали раствором аммиака. Общее содержание неорганических форм определяли после восстановления As (V) и Sb (V) йодидом аммония. Достигнут предел обнаружения обоих элементов 0,05 мкг/л, при определении 1 мкг/л As и Sb относительное стандартное отклонение меньше 0,04 ($n = 5$).

Для определения неорганической формы As (III) в водах методом ЭТААС использовали реакцию комплексообразования с пирролидиндитиокарбаматом аммония и разные способы концентрирования: твердофазную экстракцию в точке помутнения [34], экстракцию ионной жидкостью [35], микроэкстракцию во флотирующую каплю [36]. Правильность методик оценивали методом добавок. Достигнуты пределы обнаружения 9 – 13 нг/л, относительное стандартное отклонение меньше 8,6 %.

Описана методика определения ртути методом ЭТААС [37] в растворах демеркуризации отходящих газов и растворах, содержащих окислители. Использован прием модифицирования графитовых печей комплексными соединениями благородных металлов. Правильность методики в интервале концентраций ртути от 0,01 до 10 мкг/мл оценена методом «введено – найдено» и сравнением полученных результатов с данными АЭС-ИСП анализа.

Предложен метод определения Мо [38] с пределом обнаружения 0,007 нг/мл в сточных водах, включающий стадию предварительного микроэкстракционного концентрирования с использованием системы диэтилдитиокарбамат натрия – CCl_4 – ацетон и последующий ЭТААС анализ экстракта.

Для определения Те в водных пробах окружающей среды [39] использовали способность Те (IV) образовывать в кислой среде комплексные соединения с пирролидиндитиокарбаматом аммония, которые экстрагировали четыреххлористым углеродом. Для определения общего содержания весь теллур переводили в Те (IV), по разности определяли Те (VI). В качестве перманентного модификатора матрицы использовали палладий. При анализе стандартного образца воды мера правильности для Те (IV) и Те (VI) составляла 89,6 – 101,3 и 96,6 – 99,1 % соответственно, предел обнаружения — 0,5 нг/мл Те (IV), стандартное отклонение — 0,036 ($n = 6$).

Одним из перспективных направлений развития атомно-абсорбционной спектроскопии является использование спектрометров высокого разрешения с источником сплошного спектра, что делает возможным выполнение многоэлементного анализа с одним источником резонансного излучения — ксеноновой лампы.

Принцип действия, конструкции и оптические схемы коммерческих приборов с источником сплошного спектра описаны в работе [40]. В ней также оценены аналитические возможности приборов подобного типа при использовании различных вариантов атомизации, техник «холодного пара» и генерации гидридов.

Разработан метод определения металлов в морской воде и сточных водах методом ПААС высокого разрешения с источником сплошного спектра [41]. Определения выполняли в пламени «воздух – ацетилен». Для Cd, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn взяты 5 наиболее

интенсивных аналитических линий, симметрично расположенных относительно центра поглощения, для Mn — 3 линии. Выделение неорганических форм металлов осуществляли предварительной обработкой пробы воды 0,5 %-ной HNO_3 , их содержание в пробе определяли методом добавок. Правильность метода подтверждена данными анализа стандартного образца сточной воды SPS-WW2 (Норвегия). Относительное стандартное отклонение для указанных элементов не превышало 4 %, за исключением Pb (6,5 %).

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) являются наиболее распространенными и экспрессными, их используют для рутинного анализа различных объектов, в том числе водных проб. Основное преимущество этих методов — возможность одновременного определения большого числа элементов, а ограничение — недостаточная чувствительность для прямого определения низких концентраций аналитов. Поэтому при анализе вод окружающей среды (сточные, загрязненные поверхностные, грунтовые, воды технологических процессов) применяют предварительное концентрирование определяемых элементов. Из разнообразных источников возбуждения спектра в АЭС при анализе сточных вод отдают предпочтение индуктивно-связанной плазме (ИСП).

Предлагают разные способы предварительного концентрирования ТМ для их одновременного определения в водах методом АЭС-ИСП.

С использованием мицеллярной экстракции в точке помутнения одновременно концентрировали Cd (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Zn (II) и Cu (II) [42] путем образования комплексов ионов металлов с 8-гидроксихинолином в фазе, обогащенной неионогенным поверхностно-активным веществом (Тритон X-114). Из обогащенной фазы металлы десорбировали азотной кислотой и определяли с пределами обнаружения 0,01; 0,04; 0,01; 0,34; 0,05 и 0,04 мкг/л соответственно.

В ряде публикаций сообщают об использовании магнитной твердофазной экстракции, которая не требует фильтрования или центрифугирования. Магнитные наночастицы легко диспергируются в водной фазе и извлекаются в магнитном поле.

Предложен способ получения магнитных сорбентов, основанный на синтезе и модифицировании поверхности наноразмерного магнетита органическими соединениями в условиях микроволнового нагрева [43]. С использованием метода ИСП-АЭС установлено, что синтезированный магнетит, модифицированный меркаптопропионовой кислотой, эффективно концентрирует и выделяет Pb, Cd и Cu. При этом после сорбции и десорбции концентрации макрокомпонентов снижаются на два порядка величины и более, что указывает на перспективность применения сорбента в анализе сточных вод.

Для концентрирования Ag, Cd, Cu и Zn [44] из водных проб использовали магнитные наночастицы с покрытием из 3-(триметоксисилил)-1-пропантиола, модифицированные 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазолом. Достигнуты пределы определения 0,12; 0,12; 0,13 и 0,11 нг/мл соответственно.

Использовали наночастицы магнетита Fe_3O_4 , покрытые декановой кислотой, в качестве концентрирующего сорбента при определении Cd, Co, Cr, Ni, Pb и Zn [45] в водных объектах окружающей среды. Пределы обнаружения составили 0,3; 0,7; 0,5; 0,6; 0,8 и 0,2 мкг/л соответственно.

Для концентрирования Cr (III), Cu (II), Pb (II) и Zn (II) [46] применяли наночастицы Fe_3O_4 , покрытые кремнеземом и модифицированные дитизином. Пределы обнаружения составили 35, 11, 62 и 8 нг/л соответственно, относительные стандартные отклонения при определении 10 мкг/л каждого элемента — от 0,017 до 0,031.

Предложено определение Cd, Cr и Cu в водах с высокой концентрацией солей методом АЭС-ИСП [47]. При этом предварительное концентрирование металлов проводили электронакоплением, а последующее распыление их в плазму — с помощью лазерной абляции. Наиболее подходящим материалом для рабочего электрода был выбран никель. В оптимальных условиях пределы обнаружения составили 0,25; 0,05 и 0,8 мг/л соответственно, стандартные отклонения — от 0,038 до 0,103. Анализировали сточные воды с использованием для расчета концентраций аналитов метода стандартных добавок.

Для многокомпонентного определения Al, Cd, Co, Cr, Mn, Pb и Zn [48] предложено использовать ИСП с аксиальным наблюдением и для каждого металла комбинировать при расчете концентрации несколько линий спектра. Пределы обнаружения в присутствии загрязнителей, в том числе определяемых ионов, составили 7,1; 0,5; 4,4; 0,042; 3,3; 28 и 67 мкг/л соответственно ($n = 10$). Правильность методики подтверждена анализом стандартного образца воды.

С использованием традиционного источника возбуждения спектров — дуги переменного тока — разработана методика определения Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Te, V, Zn [49], учитывающая влияние матричного состава пробы воды, в частности, солей жесткости (кальция и магния). Предложена процедура оценки и введения поправочного коэффициента для расчета концентраций. Правильность методики подтверждена при анализе сточной воды гальванического цеха, содержащей 84 % Ca и 16 % Mg. Полученные по предложенной методике результаты совпадали с результатами атомно-абсорбционного определения.

Наряду с тем, что методами АЭС-ИСП выполняют одновременное групповое определение элементов, в отдельных случаях АЭС-ИСП используют для индивидуального определения конкретных элементов и форм их нахождения.

Разработана методика АЭС-ИСП определения Cr (III) и Cr (VI) в природных и сточных водах после концентрирования и выделения [50]. Для извлечения гидрофобного комплекса трифторфосфат-анион-Cr (III) применяли мицеллярную экстракцию Тритоном X-114 в точке помутнения, а для извлечения гидрофильного Cr (VI) в качестве экстрагента использовали смешанные мицеллы Тритона X-114 и бромид цетилпиридиния. Пределы обнаружения составили 0,02 и 0,05 нг/мл соответственно, относительное стандартное отклонение — 0,02 – 0,04.

В настоящее время в аналитической практике в качестве источника возбуждения спектра все шире используют микроволновую (СВЧ) плазму. Она более компактная и плотная, чем ИСП, что позволяет получать устойчивые результаты и требуемую чувствительность определения. Достоинства и недостатки атомно-эмиссионной спектроскопии микроволновой плазмы (МП-АЭС) рассмотрены в работе [51].

Масс-спектрометрия

Достоинствами масс-спектрометрических (МС) методов являются простота ввода водного образца в источник ионизации и почти 100 %-ная ионизация большинства элементов, что позволяет одновременно определять широкий круг элементов с низким пределом обнаружения.

Разработана и аттестована методика МС-ИСП определения 63 элементов (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, W, Bi, Pb и др.) в природных подземных, поверхностных (хлоридных, сульфатных, гидрокарбонатных) и питьевых водах с минерализацией не выше 2000 мг/л [52]. Методика может использоваться для проб с большей минерализацией после разбавления, но не более чем в 40 раз. При определении отдельных элементов приведены возможные ограничения за счет полиатомных интерференций и пути устранения этих помех. Кроме того, для каждого элемента приведены метрологические характеристики методики: предел обнаружения, воспроизводимость, диапазон определяемых концентраций.

Параллельно для таких же объектов разработана и аттестована методика определения Hg в интервале концентраций 0,05 – 20 мкг/л [53]. Методика имеет ограничения для вод, содержащих W. Для образцов вод, содержащих до 1 мкг/л вольфрама, определение ртути проводят с использованием 5 изотопов (^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg), а для содержащих от 1 до 100 мкг/л вольфрама — с использованием только изотопа ^{201}Hg . Методика не пригодна при содержании в пробе более 100 мкг/л вольфрама.

Для определения следов многих элементов в сложных матрицах, к которым относятся и сточные воды, предлагают устранять спектральные помехи путем предварительного разделения определяемых элементов и матрицы, а также оптимизации пара-

метров работы спектрометров. Перспективными приемами являются использование альтернативных систем ввода проб, спектрометров высокого разрешения, в квадрупольных спектрометрах — включение в измерительную схему реакционно-столкновительной ячейки.

Для определения Cr (III), Cu (II), Cd (II) и Pb (II) в объектах окружающей среды [54] проводили твердофазную экстракцию на мезопористом силикагеле, содержащем титан, и последующую десорбцию ионов металлов. Пределы обнаружения составили 19, 39, 7 и 13 пг/мл соответственно, а относительное стандартное отклонение — 6,1 – 7,3 % ($n = 7$). Правильность методики оценивали при анализе стандартных образцов воды.

Co, Cu, Zn, Cd, Pb извлекали из сложных матриц [55] на бусинах поливинилхлорида в нейтральной среде фосфатного буферного раствора и после элюирования азотной кислотой определяли методом МС-ИСП. Пределы обнаружения составили от 0,67 до 7,0 нг/л в зависимости от элемента.

Выделение Co, Pd, Cd, Hg, Pb и Bi из водных объектов окружающей среды [56] выполняли путем микроэкстракции во флотирующую отвержденную каплю органического растворителя. В качестве отверждающего агента и модификатора использовали диэтилдитиокарбамат натрия. Пределы обнаружения составили 0,0060; 0,0091; 0,0020; 0,0041; 0,0170 и 0,0041 нг/мл соответственно, относительное стандартное отклонение — 2,8 – 10,0 %.

Для определения 28 основных и примесных элементов [57] в воде предложено включать в систему масс-спектрометра реакционно-столкновительную ячейку. Ячейку использовали в режиме дискриминации по кинетической энергии в токе гелия. Это способствовало устранению мешающих влияний полиатомных ионов Ag и Cl, существенному снижению интенсивности спектральных наложений и практически полному устранению фоновых сигналов. Пределы обнаружения составили несколько нг/л. Метод рекомендован для контроля токсичных металлов в водах.

В питьевых, природных и сточных водах методом МС-ИСП определяли неорганические формы As (III) и As (V) и органические формы As (V) [58]. Для предварительного концентрирования и разделения разных форм мышьяка комбинировали три типа смол: сильноосновную анионообменную смолу, Fe-гибридную и AgCl-гибридную смолы. В оптимальных условиях предел обнаружения отдельных форм мышьяка составил 0,2 мкг/л, относительное стандартное отклонение — 3,5 – 5,1 %.

Для определения неорганической формы Cr в сточных водах [59] использовали сочетание метода ионной хроматографии с МС-ИСП. Эффективное разделение ионов Cr (VI) и комплексов Cr (III) с ЭДТА достигнуто на анионообменной колонке G3154A/102 при использовании подвижной фазы, содержащей ам-

миачно-гидрофосфатный буферный раствор с pH 7,0. В режиме прямого ввода пробы в масс-спектрометр без устранения влияния матрицы пределы обнаружения для форм хрома составили менее 0,2 мкг/л.

Необходимо отметить, что метод МС-ИСП в первую очередь предназначен для одновременного многоэлементного определения низких содержаний ТМ при анализе сточных вод. Вследствие достаточно высокой стоимости масс-спектрометров с ИСП и больших затрат на их эксплуатацию необходимо комплексно использовать наряду с МС-ИСП методы АЭС-ИСП, позволяющие разбраковывать пробы по качественному и количественному составу.

Таким образом, определение тяжелых металлов в сточных водах остается важной и актуальной задачей, для решения которой используют широкий круг методов анализа: атомно-абсорбционную спектрометрию с разными атомизаторами, атомно-эмиссионную спектрометрию с разными источниками возбуждения, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с разнообразными способами разделения и концентрирования, гармонизированными с методами последующего определения. Актуальными остаются задачи разработки новых методик анализа с улучшенными аналитическими характеристиками и создание стандартных образцов анализируемых сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Akinin N. I. Industrial ecology: the principles, approaches, technical solutions. — Dolgoprudnyi: Izd. dom «Intellect», 2011. — 312 p. [in Russian].
2. Danilovich D. A., Dovlatova E. V. Proposals to change the legislative framework of rationing of water utilities and their customers wastewater discharges / *Vodosnabzh. San. Tekhn.* 2012. N 10. P. 5 – 9 [in Russian].
3. Kutseva N. K., Kartashova A. V., Chamaev A. V. Water quality standards: the analyst's view / *Metody Otsenki Sootv.* 2012. N 3. P. 4 – 9 [in Russian].
4. Gnypov A. V., Mazaev V. T., Khromchenko Ya. L. About the control of drinking water quality and composition of the wastewater in the new regulations / *Vodosnabzh. San. Tekhn.* 2015 N 4. P. 4 – 11 [in Russian].
5. Mur D. V., Rammamutri S. Heavy metals in natural waters. — Moscow: Mir, 1987. — 286 p. [Russian translation].
6. Ivanov V. V. Environmental geochemistry of elements. Book 1. — Moscow: Nauka, 1994. P. 16 – 17 [in Russian].
7. Yusfin Yu. S., Leont'ev L. I., Chernousov P. I. Industry and environment. — Moscow: Akademkniga, 2002. — 469 p. [in Russian].
8. Gron' V. A., Korostovenko V. V., Kaplichenko N. M. Monitoring of pollution of the hydrosphere by metallurgical enterprise / *Mezhdunar. Zh. Éksp. Obraz.* 2013. N 10. Part 2. P. 309 – 311 [in Russian].
9. PND F 14.1:2.214-06 (FR.1.31.2007.03809). Quantitative chemical analysis of water. Methods of measurement of mass concentration of iron, cadmium, cobalt, manganese, nickel, copper, zinc, chromium and lead in samples of natural and waste water by flame atomic absorption spectrometry. — Moscow, 2006. — 22 p. [in Russian].
10. PND F 14.1:2.4.253-09. Method for determination of mass concentration of aluminum, barium, beryllium, vanadium, cadmium, cobalt, manganese, copper, molybdenum, arsenic, nickel, lead, selenium, silver, strontium, titanium, chromium, zinc in the samples of natural and waste waters by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization using atomic absorption spectrometry modifications MGA-915, 915M, 915 MD [in Russian].
11. Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Dmitrienko S. G., Morosanova E. I. Sorption concentration of microcomponents from solution. Application in inorganic analysis. — Moscow: Nauka, 2010. — 564 p. [in Russian].

12. Vedat Y., Senol K. Determination of some trace metals by FAAS after solid-phase extraction with Amberlite XAD-1180/TAN chelating resin / *Anal. Sci.* 2012. Vol. 28. N 5. P. 515 – 21.
13. Sert R., Hol A., Kartal A. A., et al. Simultaneous solid phase chelate extraction for ultratrace determination of copper, nickel, and zinc by microsample injection system coupled flame atomic absorption spectrometry / *Anal. Lett.* 2013. Vol. 46. N 16. P. 2570 – 2582.
14. Mori M., Suzuki T., Sugita Ts., et al. Heavy metal adsorptivity of calcium-alginate-modified diethylenetriamine-silica gel and its application to a flow analytical system using flame atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2014. Vol. 840. P. 42 – 48.
15. Meng L., Chen C., Yang Y. Suspension dispersive solid phase extraction for preconcentration and determination of cobalt, copper, and nickel in environmental water by flame atomic absorption spectrometry / *Anal. Lett.* 2015. Vol. 48. N 3. P. 453 – 463.
16. Shemshadi R. Sh., Zeinalov N. A., Efendiev A. A., et al. Determination of cadmium and zinc in waters by flame atomic absorption spectrometry after cloud-point extraction / *J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. N 6. P. 577 – 580.
17. Babuev M. A., Basargin N. N., Arslanbeikov R. Kh., et al. Sorption-atomic-absorption determination of cadmium (II) in natural waters / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2011. Vol. 77. N 8. P. 3 – 5 [in Russian].
18. Anthemidis A. N., Paschalidou M. Unmodified multi-walled carbon nanotubes as sorbent material in flow injection on-line sorbent extraction preconcentration system for cadmium determination by flame atomic spectrometry / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 9. P. 1098 – 1110.
19. Doroshchuk V. A., Kulichenko S. A. Preconcentration of cadmium with OP-10 nonionic surfactant phases at the cloud point / *J. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. N 5. P. 400 – 403.
20. Hazer O., Demir D. Speciation of chromium in water samples by solid-phase extraction on a new synthesized adsorbent / *Anal. Sci.* 2013. Vol. 29. N 7. P. 29 – 34.
21. Baig J., Hol A., Akdogan A., et al. A novel strategy for chromium speciation at ultra-trace level by microsample injection flame atomic absorption spectrophotometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2012. Vol. 27. N 9. P. 1509 – 1517.
22. Shah F., Soylak M., Kazi T. G., Afridi H. I. Preconcentration of lead from aqueous solution with activated carbon cloth prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2013. Vol. 28. N 4. P. 601 – 605.
23. Bai Huahua, Zhou Qingxiang, Xie Guohong, Xiao Junping. Temperature — controlled ionic liquid-liquide-phase microextraction for preconcentration of lead from environment samples prior to flame atomic spectrometry / *Talanta.* 2010. Vol. 80. N 5. P. 1638 – 1642.
24. Aida I., Daryoush A., Ali M., Maryam F. Ultrasound-assisted emulsification microextraction for separation of trace amounts of antimony prior to FAAS determination / *Microchim. Acta.* 2012. Vol. 176. N 1 – 2. P. 185 – 192.
25. Ulusoy H. İ., Akzay M., Ulusoy S., Gürkan R. Determination of ultra trace arsenic species in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry after cloud point extraction / *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 703. N 2. P. 137 – 144.
26. Pourreza N., Ghanemi K. Determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on agar modified with 2-mercaptobenzimidazole / *J. Hazardous Mater.* 2009. Vol. 161. N 2 – 3. P. 982 – 987.
27. Matusiewicz H., Krawczyk M. Determination of total mercury by vapor generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry / *Chem. Anal.* 2008. Vol. 53. N 6. P. 905 – 925.
28. Oreshkin V. N., Tsizin G. I. Three-chamber atomizer with two zones for the evaporation for atomic absorption analysis of natural waters and slurries / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2010. Vol. 76. N 10. P. 14 – 18 [in Russian].
29. Oreshkin V. N., Tsizin G. I. Electrothermal atomic absorption determination of elements in natural waters and suspensions after concentrates separation on membrane filters / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 3. P. 18 – 20 [in Russian].
30. Donati G. L., Wildman R. B., Jones B. T. A new atomization cell for trace metal determinations by tungsten coil atomic spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 688. N 1. P. 36 – 42.
31. Temerdashev Z. A., Burylin M. Yu., Veligodskii I. M. Electrothermal atomic absorption determination of volatile elements using permanent modifier on a carbonized base / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 11. P. 18 – 22 [in Russian].
32. Safarova V. I., Shaidulina G. F., Mikheeva T. N., et al. Determination of Se, As, Sb, Te, Bi in waste water of mining and concentrating plants using atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomizer (AAS-ETA) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2010. Vol. 76. N 1. P. 15 – 19 [in Russian].
33. López-García I., Rivas R. E., Hernández-Córdoba M. Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters / *Talanta.* 2011. Vol. 86. P. 52 – 57.
34. Baig J. A., Kazi T. G., Shah A. Q., et al. Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 651. N 1. P. 57 – 63.
35. Pabieh S., Bagheri M., Planer-Friedrich B. Speciation of arsenite and arsenate by electrothermal AAS flowing ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction / *Microchim. Acta.* 2013. Vol. 180. N 5 – 6. P. 415 – 421.
36. Mahnaz G., Reza K.-Z. M., Ali Y. Y. E., Najmeh Y. Preconcentration and speciation of arsenic in water specimens by the combination of solidification of floating drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry / *Talanta.* 2010. Vol. 81. N 1 – 2. P. 197 – 201.
37. Dal'nova O. A., Dmitrieva A. P., Ivannikova N. V., et al. ETAAS determination of mercury in demercuration solutions / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 6. P. 5 – 8 [in Russian].
38. Mojtaba Sh., Saeed H. A highly sensitive procedure for determination of ultra trace amounts of molybdenum by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction / *Microchim. Acta.* 2010. Vol. 171. N 3 – 4. P. 267 – 273.
39. Mashkoure N. N., Hamed T., Reza A., Shahram S. Speciation and determination of ultra trace amount of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 670. N 1 – 2. P. 18 – 23.
40. Pupyshv A. A. The high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers / *Analit. Kontrol'.* 2008. Vol. 12. N 3 – 4. P. 64 – 92 [in Russian].
41. Pesa-Vázquez E., Barciela-Alonso M. C., Pita-Calvo C., et al. Use of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS) for sequential multi-element determination of metals in seawater and wastewater samples / *J. App. Spectrosc.* 2015. Vol. 82. N 4. P. 681 – 686.
42. Lingling Zhao, Shuxian Zhong, Keming Fang, et al. Determination of cadmium (II), cobalt (II), nickel (II), lead (II), zinc (II), and copper (II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry / *J. Hazardous Mater.* 2012. Vol. 239 – 240. P. 206 – 212.
43. Kubrakova I. V., Koshcheeva I. Ya., Pryazhnikov D. V., et al. Microwave synthesis, properties and analytical possibilities of magnetite-based nanoscale sorption materials / *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69. N 4. P. 336 – 346 [in Russian].
44. Mashhadizadeh M. H., Karami Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES / *J. Hazardous Mater.* 2011. Vol. 190. N 1 – 3. P. 1023 – 1029.
45. Faraji M., Yamini Y., Saleh A., et al. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 172 – 177.
46. Guihong Cheng, Man He, Hanyong Peng, Bin Hu. Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES / *Talanta.* 2012. Vol. 88. P. 507 – 515.
47. Knápek J., Kombrek J., Novotný K. Determination of cadmium, chromium and copper in high salt samples by LA-ICP-OES after electrodeposition-preliminary study / *Microchim. Acta.* 2010. Vol. 171. N 1 – 2. P. 145 – 150.
48. Schiavo D., Trevizan L. C., Pereira-Filho E. R., Nubrega J. A. Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. Vol. 64. N 6. P. 544 – 548.
49. Toropov L. I., Mal'tsev A. A., Lyskova T. M. Study of conditions of heavy metals atomic emission determination of in water bodies / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 5. P. 19 – 22 [in Russian].

50. **Meeravali N. N., Madhavi K., Kumar S. J.** A sensitive sequential non-chromatographic speciation analysis of chromium in natural/waste — waters by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2011. Vol. 26. N 1. P. 214 – 219.
51. **Bashilov A. V., Rogova O. B.** Atomic emission spectrometry of microwave plasma: positioning, advantages and limitations / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 5. P. 23 – 28 [in Russian].
52. **Karandashev V. K., Orlova T. A., Letnev A. E.** Determination of the elemental composition in natural and drinking water by ICP-MS. Instructions NSAM N 480-Kh. — Moscow: VIMS, 2006. — 40 p. [in Russian].
53. **Karandashev V. K., Orlova T. A., Letnev A. E.** Determination of total mercury in natural and drinking water by ICP-MS. Instructions NSAM N 480-Kh. — Moscow: VIMS, 2006. — 13 p. [in Russian].
54. **Cui C., Peng H., Zhang Y., Nan K., et al.** Ti-containing mesoporous silica packed microcolumn separation/preconcentration combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry for determination of trace Cr, Cu, Cd and Pb in environmental samples / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2015. Vol. 30. N 6. P. 1386 – 1394.
55. **Su C., Zee T., Sun Y.** On-line solid phase extraction using a PVC-packed minicolumn coupled with ICP-MS for determination of trace multielements in complicated matrices / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2012. Vol. 27. N 9. P. 1585 – 1590.
56. **Xueqin Guo, Man He, Beibei Chen, Bin Hu.** Solidified floating organic drop microextraction combined with ETV-ICP-MS for the determination of trace heavy metals in environmental water samples / *Talanta.* 2012. Vol. 94. P. 70 – 76.
57. **Bueno Cotta A. J., Enzweiler J.** Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2009. Vol. 24. N 10. P. 1406 – 1413.
58. **Issa N. B., Rajaković-Ognjanović V. N., Marinković A. D., Rajaković L. V.** Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins / *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 706. N 1. P. 191 – 198.
59. **Zu Liang Chen, Megharaj M., Naidu R.** Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry / *Talanta.* 2007. Vol. 72. N 2. P. 394 – 400 [in Russian].