

УДК 543.063:546.791

Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, Л.Н. Пузырная, А.А. Косоруков

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ U(VI)
НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕМ СОРБЕНТЕ
ПРИ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Предложен комплексобразующий сорбент на основе Zn, Al-слоистого двойного гидроксида, интеркалированного ЭДТА (Zn, Al-ЭДТА), для концентрирования U(VI) и дальнейшего его спектрофотометрического определения в природных источниках воды ураноперерабатывающей промышленности, имеющих высокое солесодержание. Установлены условия извлечения U(VI) из вод его десорбции для дальнейшего определения с арсеназо III в сильнокислой среде.

Ключевые слова: концентрирование, комплексобразующий сорбент, спектрофотометрическое определение, уран.

Введение. Уран как радиоактивный элемент и сверхтяжелый металл является одним из наиболее опасных из-за токсичности, обусловленной химическим и радиационным факторами, и миграционной способности U(VI), свойственной элементам с повышенной склонностью к комплексообразованию [1]. В Украине, к сожалению, есть целые регионы с урановым клеймом, в первую очередь – это территории Днепропетровской и Кировоградской областей, где подземные воды загрязнены ураном и продуктами его распада. Для природного урана характерна низкая радиоактивность, однако при попадании в организм человека с пылью, дымом, водой, продуктами питания он может вызывать целый ряд заболеваний, известных еще в 19 веке. Поэтому для ограничения эффекта химической и радиологической токсичности урана в Украине были ужесточены нормы его максимального содержания в питьевой воде в 45 раз. Так, согласно [2], ДК_б для природного урана составляла

© Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, Л.Н. Пузырная, А.А. Косоруков, 2013

1,8 мг/дм³, а согласно [3] – 1 Бк/дм³ или ~0,04 мг/дм³ (пересчет выполнен с учетом "векового" равновесия между изотопами урана ²³⁴U/²³⁸U). В поверхностных и подземных водах концентрация урана изменяется в очень широких пределах, что связано с фильтрационной способностью пород и почв, а также с формами нахождения урана в окружающей среде. Приведенные на рис.1 диаграммы распределения форм U(VI) в зависимости от рН свидетельствуют о его склонности к образованию растворимых карбонатных комплексов даже в дистиллированной воде, контактирующей с воздухом. Эта особенность является основой технологической схемы извлечения U(VI) из пород, а также из природных вод как при водоподготовке, так и при концентрировании его для последующего определения в различных водных средах. И хотя, согласно [4], U(VI) не образует комплексов с гидрокарбонат-ионами, вследствие сдвига углекислотного равновесия в водном растворе в присутствии ионов металлов карбонатные анионные формы также образуются при значениях рН (рН появления карбонатных форм урана определяется концентрацией самих карбонатов в растворе), которые ниже области появления карбонат-ионов (рН 8,3) (см. рис. 1). Образование очень устойчивых растворимых карбонатных комплексов U(VI) обеспечивает его нахождение в виде растворимых форм на уровне микроконцентраций даже в водах, содержащих взвешенные вещества с повышенной адсорбционной способностью по отношению к большинству ионов металлов [5].

При определении микроколичеств урана в природных водах используют различные способы концентрирования, поскольку практически все аналитические методы, за исключением люминесцентного с применением лазерного флуориметра (нижняя граница определяемых концентраций – $1,5 \cdot 10^{-11}$ г/см³) [6], радиометрического [7, 8] и масс-спектрометрического, не позволяют по своей чувствительности проводить прямое определение содержания урана в воде. Однако следует отметить, что на основе измерения общей альфа-активности не всегда можно точно оценить массовую концентрацию урана, поскольку для поверхностных и, особенно, для подземных вод не соблюдается равновесное массовое соотношение ²³⁴U/²³⁵U. При определении массовой концентрации урана предложены [9 – 13] различные варианты его фотометрического определения с предварительным концентрированием, основанные чаще всего на реакциях с арсеназо III.

С использованием этих методов определяют преимущественно U(VI), так как в данном случае нет необходимости включать операцию

его восстановления до U(IV). Хотя без восстановления и чувствительность методов ниже – молярный коэффициент светопоглощения комплекса в присутствии избытка арсеназо III составляет для U(IV) (4 М HCl) $6 \cdot 10^4$ [10], а для U(VI) (5 – 7 М HNO₃) – $1,2 \cdot 10^5$ [11]. Следует отметить, что оптимальным условием для образования комплексов U(VI) с арсеназо III является слабокислая среда (pH 1,7 – 3).

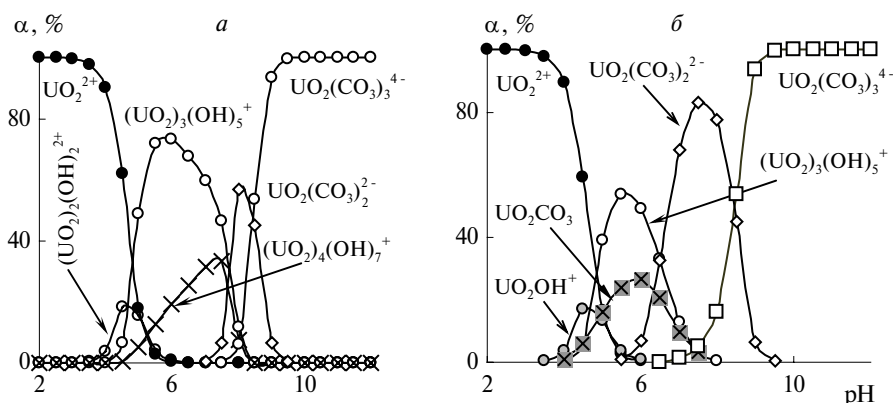


Рис. 1. Распределение U(VI) при контакте водного раствора с воздухом (а) и в присутствии CO₃²⁻ (10⁻³ М) (б).

Однако при этом сказывается очень сильное влияние мешающих элементов, характерных для природных и сточных вод, особенно с предварительным концентрированием путем соосаждения с гидроксидом железа. В этом случае можно использовать отделение U(VI) путем его экстракции трибутилфосфатом в толуоле или четыреххлористом углероде в присутствии нитрата аммония [12]. Кроме того, в работе [11] показано, что область pH образования комплексов U(VI) с арсеназо III – 5 – 7,5 моль/дм³ HNO₃ (использована азотная кислота, предварительно обработанная мочевиной для устранения окисления азотистой кислотой арсеназо III) является более удобной для определения, поскольку мешающее влияние многих элементов даже в очень больших количествах (более 5000-кратный избыток Fe(III), Fe(II), Al, Pb, Zn, Cd, Mn(II), 1000-кратный Ca, Cu, Hg) оказывается незначительным или вообще отсутствует. В этом случае при определении U(VI) с арсеназо III в сильнокислой среде исключается необходимость в предварительном его отделении от мешающих элементов или восстановлении до четырехвалентного состояния. Именно образование комплексов U(VI) с арсеназо III повышенной прочности позволяет из-

бежать мешающего влияния практически всех анионов и катионов, характерных для природных вод. Применение 5 – 7 М соляной кислоты менее эффективно, поскольку арсеназо III частично выпадает в осадок при его концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М, а в более разбавленных растворах HCl снижается селективность реакции. Растворы серной кислоты также не могут быть использованы для определения урана, поскольку сульфат-ионы обладают маскирующим действием для урана в кислой и слабокислой средах. В [13] предложено определение U(VI) с арсеназо III в растворе 3 М HClO₄, хотя селективность в этих условиях определения ниже, чем в растворе 5 – 7,5 М азотной кислоты.

В связи с тем, что концентрация урана в воде невысокая, необходимо проводить его предварительное концентрирование. В [14] описана методика одновременного определения урана и трансурановых элементов путем предварительного их концентрирования и разделения на ионообменных смолах с последующим определением активности U, Pu, Am и Cm α -спектрометрией. Она достаточно трудоемка, но может быть успешно использована при определении изотопного состава радионуклидов. Для концентрирования урана из воды используют метод соосаждения: в подкисленной соляной кислотой воде растворяют роданид аммония (400 г/дм³), а затем по каплям добавляют метиловый фиолетовый. Выпавший осадок отфильтровывают и медленно озоляют при 500 – 600°C, после чего в остатке определяют уран [15]. Для соосаждения используют также гидроксиды многих металлов, обладающих большой поверхностью (алюминия, железа, кальция и др.), которые при подщелачивании легко выпадают в осадок из растворов. Соосаждающийся при этом уран отделяется обработкой раствором карбоната аммония [16]. Однако этот прием концентрирования требует предварительной подготовки проб воды (подкисления, кипячения, восстановления до U(IV), фильтрования аморфных осадков и др.), для чего необходимо достаточно много времени.

В [17] разработана методика определения урана в морской воде с предварительным концентрированием на волокнистом хелатном сорбенте, полученном диазотированием целлюлозного волокна и последующим сочетанием с арсеназо I. Волокнистая структура обеспечивала относительно высокую скорость сорбции; десорбция 2 М азотной кислотой происходила количественно и последующее определение урана проводили с арсеназо III. Емкость сорбента по U(VI) составляла $0,5 \cdot 10^{-4}$ г U/г сорбента, степень его извлечения – 96 – 97%

в интервале рН 5 – 8,5, чувствительность метода – $0,5 \cdot 10^{-6}$ г/дм³. Для определения низких концентраций урана в воде предложены методы его концентрирования экстракцией трибутилфосфатом в толуоле из водных растворов, содержащих нитрат аммония и комплексон III при рН 1 [10], а также экстракцией оксихинолином в хлороформе и последующей реэкстракцией соляной кислотой [18]. Экстракционные методы позволяют определять микрограммовые количества урана в воде, устраняя мешающее влияние других элементов, однако стадии экстракции и промывки экстракта требуют дополнительного времени, трудозатрат, что значительно повышает ошибку определения.

Предложен экспрессный способ твердофазного концентрирования U(VI) из водного раствора с рН 2 – 2,7 (степень выделения урана из водного раствора – > 90%) в виде комплексов с арсеназо III в присутствии катионных ПАВ (хлорида цетилпиридиния) на ацетилцеллюлозных мембранных фильтрах и прямого определения рентгенофлуоресцентным методом тонкослойного образца-излучателя [19]. В [20] приведен обзор литературных данных по применению сорбционных методов концентрирования микроэлементов, в том числе урана, при их определении в природных водах. Показана перспективность использования хелатных сорбентов для концентрирования элементов из вод с высоким солевым фоном.

В настоящей работе изучена возможность применения слоистых двойных гидроксидов (СДГ), интеркалированных ЭДТА, как эффективных сорбентов для концентрирования U(VI) из различных водных сред с повышенной минерализацией, в том числе с повышенным содержанием гидрокарбонат-ионов за счет процессов комплексообразования с ЭДТА в межслоевом пространстве.

Методика эксперимента. *Методика синтеза сорбента.* Сорбент $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot ЭДТА \cdot nH_2O$ (Zn,Al-ЭДТА) получен по методике, описанной в [21]. В суспензию, содержащую 0,01М СДГ $[Zn_2Al(OH)_6]Cl \cdot nH_2O$ (прекурсора), полученную соосаждением в атмосфере азота при 75°C и рН 8 из растворов 0,67 М $ZnCl_2$ и 0,33 М $AlCl_3$, добавляли 0,015 М $Na_2H_2ЭДТА$ (анионообменная реакция). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду без CO_2 . При синтезе СДГ, интеркалированного ЭДТА, поддерживали значение рН, равное 5,5, которое соответствовало ионизованному состоянию, т.е. $[H_2ЭДТА]^{2-}$. Этот сорбент был ранее нами исследован для извлечения соединений U(VI) из водных сред [21].

Концентрирование урана проводили из модельной питьевой воды с усредненным составом [22], содержащей, мг/дм³: HCO₃⁻ – 146; Cl⁻ – 103; SO₄²⁻ – 98; F⁻ – 0,8; Na⁺ – 85; Ca²⁺ – 58; Mg²⁺ – 8,0, а также из сточной воды ураноперерабатывающих предприятий ВостГОКа (Днепропетровская обл., Украина), полный состав которой приведен в [23]. Основные компоненты этой воды, мг/дм³: HCO₃⁻ – 235, Cl⁻ – 278; SO₄²⁻ – 467; CO₃²⁻ – 29; Na⁺ – 85; Ca²⁺ – 170; Mg²⁺ – 53; U(VI) – 0,85. Общее солесодержание – 1500, общая жесткость воды – 15,6 мг-экв/дм³, pH 7,95. Кроме U(VI) в воде содержатся и другие природные радионуклиды, средняя концентрация которых следующая, Бк/дм³: ²²⁶Ra – 0,55, ²³⁰Th – 0,28, ²¹⁰Po – 0,50, ²¹⁰Pb – 0,93. Контроль их динамики в наших исследованиях не проводили. Сорбцию (концентрирование) U(VI) из модельной воды осуществляли методом добавок. В исследуемую пробу воды вносили U(VI) из раствора соли UO₂SO₄·3H₂O в количестве 2 – 50 мкг/дм³, после чего пробу выдерживали в течение одних суток для установления равновесия в соответствии с составом воды и проверяли pH исходного раствора, которое составляло 7,5. В конические колбы со шлифом емкостью ≈ 2 дм³ вносили анализируемые пробы воды объемом 1 дм³ с заданным содержанием U(VI) для модельной (2; 10; 25 и 50 мкг/дм³) и сточной вод без предварительного внесения U(VI), а также вводили 1 г сорбента Zn, Al-ЭДТА. Сорбцию проводили в статических условиях в течение 15 мин при непрерывном встряхивании, водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин). Сорбент с поглощенным ураном обрабатывали 2 – 3 см³ разбавленного (1:1) раствора азотной кислоты (с предварительно введенной мочевиной согласно [11]), промывали разбавленным раствором 0,1 М HNO₃. При этом общий объем промывочного раствора кислоты не превышал 10 – 12 см³. Концентрацию U(VI) в десорбционном растворе определяли фотометрическим методом (λ = 656 нм, толщина кювет l = 2 – 5 см) с использованием арсеназо III в сильнокислой среде (5 – 7 М HNO₃) на КФК-3-01.

Степень очистки U(VI) из водных сред (СО, %) рассчитывали по формуле

$$CO = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации U(VI), мкмоль/дм³.

Результаты и их обсуждение. Влияние рН. В природных и сточных водах U(VI) находится преимущественно в растворимых карбонатных формах, даже при наличии минеральных и органоминеральных взвесей природного происхождения с высокой адсорбционной способностью. На рис. 2 приведена зависимость величин сорбции U(VI) от рН на Zn, Al-ЭДТА и, для сравнения, на природной форме монтмориллонита с использованием модельной водной среды при $I = 0,01$. Как видно, значение рН практически не влияет на сорбцию U(VI) с использованием Zn, Al-ЭДТА: величины сорбции U(VI) максимальны при $pH_0 4 \div 10$ (98 – 99%), что свидетельствует о высокой селективности сорбента Zn, Al-ЭДТА не только к катионным, но и анионным комплексам U(VI), в отличие от природных глинистых минералов.

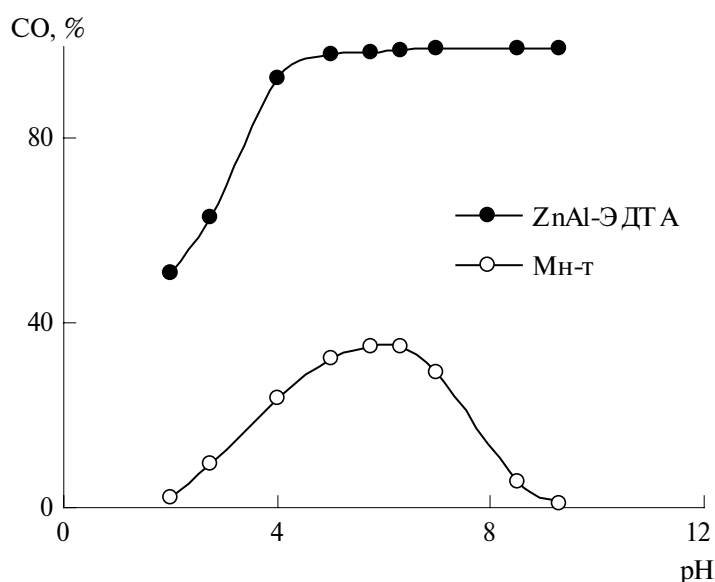


Рис. 2. Влияние рН на сорбцию урана природной формой монтмориллонита и сорбентом Zn, Al-ЭДТА. $I(NaClO_4) = 0,01$, $C_0^{U(VI)} = 10^{-4} M$.

Выбор СДГ, интеркалированного ЭДТА, для концентрирования урана обусловлен еще и тем, что комплексон обеспечивает избирательную сорбцию микроэлементов, а ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , характерные для природных вод, практически не влияют на величину сорбции уранил-ионов [21]. Кроме того, комплексообразующие лиганды, в том числе гидрокарбонат- и карбонат-ионы, а также фульвокислоты не влияют на полноту извлечения U(VI) из воды, что

является особенно важным. Ведь из подкисленного перед концентрированием водного раствора будут сорбироваться не только катионные формы урана, но и таковые других элементов, которые при величине рН, характерной для природных вод, находятся в коллоидных или взвешенных формах. Учитывая, что последующее фотометрическое определение урана проводили в сильнокислой среде ($\approx 6 \text{ M HNO}_3$), почти все сорбированные из воды в микроколичествах тяжелые металлы не будут мешать определению.

Влияние навески сорбента. Практически полное извлечение U(VI) из анализируемой воды достигается через 10 – 15 мин контакта раствора с сорбентом, что свидетельствует об оптимальной пористой структуре сорбента Zn, Al-ЭДТА, обеспечивающей быструю сорбцию (рис. 3).

Степень извлечения U(VI) из модельной воды без предварительного подкисления практически не зависит от навески сорбента (рис. 4), в то время как для сточной шахтной воды она возрастает от 86,4 до 99,9 % при навеске сорбента соответственно 0,5 и 6 г/дм³.

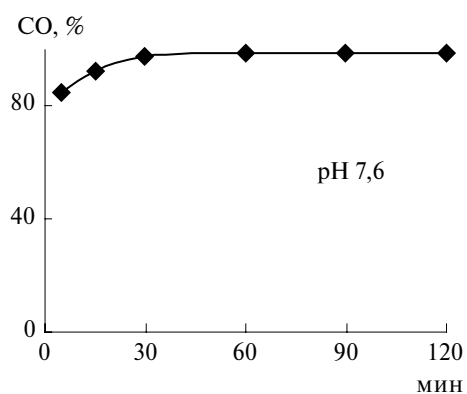


Рис. 3. Зависимость степени извлечения U(VI) из модельной воды от продолжительности сорбции.

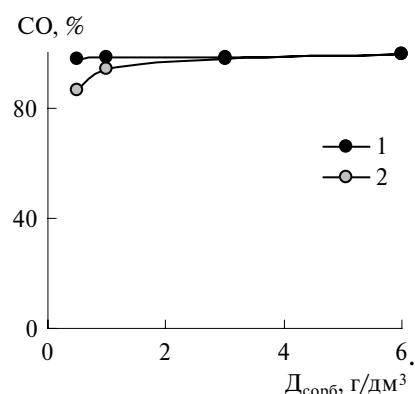


Рис. 4. Влияние дозы сорбента на извлечение U(VI) из модельной (1) и сточной шахтной вод (2).

Исследование десорбции урана показало, что при капельном введении разбавленного вдвое раствора концентрированной азотной кислоты (объемом 2 – 3 см³) уран полностью вымывается из сорбента. Однако для надежности его еще дополнительно промывали разбавленным раствором 0,1 М азотной кислоты. Общий объем концентрата урана после десорбции составлял не более 10 – 12 см³. Другими кислотами элюирование не проводили, поскольку в дальнейшем уран

определяли с использованием азотной кислоты (обработанной мочевиной). Проведенные исследования и данные, полученные в [21], позволили выбрать оптимальные условия концентрирования и элюирования урана для последующего его фотометрического определения по методике [11] (в частности, рН 3 – 10, навеска сорбента – 1 г/дм³ и продолжительность сорбции – 15 мин).

Достоверность предложенной методики подтверждается хорошей воспроизводимостью измерений параллельных проб модельной и сточной вод ураноперерабатывающего комбината (г. Желтые воды Днепропетровской обл.) и показана в таблице.

Результаты фотометрического определения U(VI) в модельной и сточной водах с использованием метода добавок (n = 5; P = 0,95)

Вода	Введено	Найдено	Объем пробы для концентрирования, дм ³	S _r
	мкг/дм ³			
Модельная	2	2,2 ± 0,5	5	0,16
То же	5	4,9 ± 1,1	1,0	0,06
"	10	9,2 ± 3	0,5	0,23
"	20	18,4 ± 4,2	0,5	0,16
Водопроводная	2	1,9 ± 0,6	10	0,22
То же	5	5,1 ± 0,7	1,0	0,1
Сточная	–	43 ± 4	0,25	0,07
То же	10	52,5 ± 3	0,5	0,04
р. Десна	–	1,3 ± 0,7	5	0,38
То же	10	11,3 ± 2,6	0,5	0,17
То же*	–	1,41	Без концентрирования	–

*Результаты получены методом ИСП-МС (ICP-MS) на спектрометре ICP-QMS Agilent 7500CE; градуировочные растворы приготовлены из международного стандартного образца (МСО) 2.74473.0100 "ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®".

В ней представлены результаты определения урана с разным уровнем концентраций на фоне модельной питьевой воды [22], водопроводной, а также сточных [24] и поверхностных вод р. Десны. По-

лученные результаты хорошо согласуются с данными, проверенными с использованием высокочувствительного метода элементного анализа – масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС (ICP-MS) [25] без дополнительного введения урана (на примере деснянской воды).

Выводы. Разработан метод концентрирования урана в широком диапазоне рН из вод с разным содержанием и наличием достаточно высоких концентраций гидрокарбонат- и карбонат-ионов, характерных как для природных, так и сточных вод. Элюирование урана из сорбента несколькими миллилитрами разбавленной азотной кислоты (1:1) позволяет надежно определять его фотометрическим методом в сильноокислой среде с использованием арсеназо III. Компоненты сорбента и многие другие элементы, присутствующие в воде, не оказывают мешающего влияния.

Резюме. Запропоновано комплексоутворюючий сорбент на основі Zn, Al-шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого ЕДТА (Zn, Al-ЕДТА), для концентрування U(VI) і подальшого його визначення спектрофотометричним методом в природних і стічних водах уранопереробної промисловості з високим солевмістом. Встановлено умови сорбційного вилучення U(VI) з вод і його подальшої десорбції для визначення з арсеназо III в сильноокислому середовищі.

G.N. Pshinko, C.A. Kobets, L.N. Puzyrnaia, A.A. Kosorukov

PRECONCENTRATION OF U(VI) COMPLEXING SORBENTS FOR ITS DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Summary

The complexing sorbent on the basis of Zn, Al-layered double hydroxide intercalated with EDTA (Zn, Al-EDTA) for the concentration of U(VI) and its subsequent spectrophotometric determination in natural and waste waters uranium minning industry with a high salt content is proposed. The conditions of extraction of U(VI) from water desorption and to further identify with arsenazo III in strongly acidic medium are determined.

Список использованной литературы

- [1] *Новиков Ю.В.* // Гигиена и санитария. – 1967. – №10. – С.33 – 40.
- [2] *Нормы радиационной безопасности (НРБ-76/87) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений (ОСП-72/87/Минздрав СССР).* – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 160 с.
- [3] *НРБУ-97. Державні гігієнічні нормативи. Норми радіаційної безпеки України.* – К., 1997. – 131 с.
- [4] *Grenthe I.* Chemical thermodynamics of uranium. – Paris: OECD publications, 2003. – 715 p.
- [5] *IUPAC CHEMICAL DATA SERIES - N21. Stability constants of Metal – Ion Complexes. Pt. A: Inorganic Ligands / Compiled by Hogfeldt E.* – Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1982. – 310 p.
- [6] *Соколов А.К., Соколов М.М., Титов В.К.* // Журн.аналит.химии. – 1982. – **37**, № 8. – С. 1466 – 1468.
- [7] *Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Под общ. ред. А.Н. Мареев и А.С. Зыковой.* – М.: Атомиздат, 1980. – 263 с.
- [8] *Ровинский Ф.Я., Йохельсон С.Б., Юшкан Е.И.* Методы анализа загрязнения окружающей среды. Токсические металлы и радионуклиды. – М.: Атомиздат, 1978. – 264 с.
- [9] *Лукьянов В.Ф., Саввин С.Б., Никольская А.В.* // Журн.аналит.химии. – 1960. – **15**, № 3. – С. 311 – 314.
- [10] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 547 с.
- [11] *Немодрук А.А., Глухова Л.П.* // Журн.аналит.химии. – 1963. – **18**, № 1. – С. 93 – 98.
- [12] *Немодрук А.А., Дебердеева Р.Ю.* // Радиохимия. – 1966. – **21**, № 2. – С. 248–251.
- [13] *Khan M.H., Warwick P., Evans N.* // Chemosphere. – 2006. – **63**. – P. 1165–1169.
- [14] *Одинцов А.А., Пазухин Э.М., Хан В.Е.* // Радиохимия. – 2005. – **47**, № 5. – С. 467 – 471.
- [15] *СЭВ.* Унифицированные методы исследования качества вод. Методы радиохимического анализа вод. – [4-е изд.]. – М., 1983. – Ч. 2. – С. 20 – 21.
- [16] *Аналитическая химия элементов: Уран.* – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 278 с.
- [17] *Рыжова Л.В., Мясоедова Г.В., Хитров Л.М., Степанец О.В., Хакимходжаев Н.* // Радиохимия. – 1980. – **22**, № 2. – С. 284 – 288.

- [18] *Исаева А.А., Голованов В.И., Преснякова О.Е.* // Там же. – 1977. – **19**, № 1. – С. 94 – 97.
- [19] *Terletskaya A.V., Bogoslovskaya T.A., Strikhak O.L.* // J. Water Chem. and Technol. – 1998. – **20**, № 6. – P. 585 – 591.
- [20] *Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Савина С.Б.* // Журн. аналит. химии. – 1983. – **38**, № 8. – С. 1503 – 1514.
- [21] *Пиинко Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В.* // Радиохимия. – 2011. – **53**, № 3. – С. 257 – 261.
- [22] *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Луковская Н.М.* // Журн. аналит. химии. – 1983. – **38**, № 5. – С. 807 – 810.
- [23] *Timoshenko T.G., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – **31**, N 4. – P. 250 – 255.
- [24] *Timoshenko T.G., Bogolepov A.A., Pshinko G.N.* // Ibid. – 2009. – **31**, N 1. – P. 46 – 52.
- [25] *ISO 17294-2: 2003. Water quality – Application of inductively coupled plasms mass-spectrometry (ICP-MS). Pt 2: Determination of 62 elements.*

Поступила в редакцию 04.04.2012 г.