

МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В ПРИМЕНЕНИИ К ЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ ГЛУБИННОЙ БАЙКАЛЬСКОЙ ВОДЫ. ЧАСТЬ 1. УСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

*В.Н.Эпов, Е.Н.Эпова, А.Н.Сутурин, А.Р.Семенов
Лимнологический институт СО РАН
664033, Иркутск, Улан-Баторская, 3
e-mail: epov@lin.irk.ru*

Представлены исследования по изучению устойчивости элементного состава байкальской воды при хранении (в течение 2-6 лет) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Оценена химическая инертность емкостей, применяемых для упаковки воды, температурный режим хранения образца. Наиболее устойчивыми признаны элементы: К, Са, Na, Mg, S, Sr, Mo, Cr, Rb, В, Ва, U; относительно устойчивыми - Li, V, Co, Cu, Zn, Pb, Mn. Результаты говорят о возможности создания квазистандартного образца природной слабоминерализованной воды на основе глубинной воды озера Байкал.

Эпов Владимир Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории биогеохимии Лимнологического института Сибирского отделения Российской Академии наук.

Область научных интересов: гидрохимия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Автор 6 статей.

Эпова Екатерина Николаевна – инженер лаборатории биогеохимии, аспирантка Лимнологического института Сибирского отделения Российской Академии наук.

Область научных интересов: аналитическая химия элементов, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Автор 3 статей.

Сутурин Александр Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, зав. лабораторией биогеохимии Лимнологического института Сибирского отделения Российской Академии наук.

Область научных интересов: геохимия, экология.

Автор более 50 работ.

Семенов Альберт Рудольфович – инженер лаборатории биогеохимии Лимнологического института Сибирского отделения Российской Академии наук.

Область научных интересов: технологии водоподготовки.

Озеро Байкал – крупнейшее хранилище пресной воды. Здесь сосредоточено около 20 % мировых запасов (29.6 тыс. км³). При этом огромный объем и глубина озера (1620 м) определяют чистоту и высокую устойчивость физико-химических свойств воды. По данным К.К. Вотинцева [1], полная смена воды в Байкале происходит через 330-400 лет. Байкал относят к числу немногочисленных водных объектов, которые сохранили свои естественные природные характеристики содержания минеральных веществ и химических элементов. Сопоставление уровней содержания элементов в незагрязненных озерах и реках мира практически во всех случаях указывает на исключительно низкие концентрации элементов в байкальской воде по сравнению с остальными поверхностными водами суши.

Данные по элементному составу воды оз. Байкал. Гидрохимические исследования Байкала были начаты с момента организации постоянной Байкальской экспедиции Академии наук СССР в 1925 году, однако носили эпизодический характер. Планомерное исследование состава вод было начато только во второй половине 40-х годов изучением химического состава воды и гидрохимического режима озера по всей акватории. Особое внимание было уделено изучению глубинной области Байкала. Собирая воды с огромной территории, Байкал, прежде всего, играет роль

резервуара, в котором происходит не только простое смешение вод питающих озеро рек, но и более глубокие изменения в их химическом составе. На это, несомненно, указывает простое сопоставление химического состава вод притоков с составом байкальских вод.

В монографии М.А.Грачева [2] представлены все опубликованные ранее данные по содержанию химических элементов в байкальской воде, полученные российскими и зарубежными исследователями. Сопоставление и анализ этих данных представляет большой интерес. Первые данные о микроэлементном составе вод южного Байкала можно найти в книге К.К.Вотинцева [1], где приведены результаты определений Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu; а также в работе А.А. Матвеева и А.М. Аниканова [3], где представлены полуколичественные оценки содержания V, Mn, Fe, Cu, Mo. Данные К.К.Вотинцева, полученные в 1940-1950-х гг., пре-

вышают современные результаты. Это можно объяснить недостаточной чувствительностью применявшегося колориметрического метода. А.А.Матвеев и А.М.Аниканов не указывают способы пробоподготовки, поэтому сложно проводить сравнение результатов и объяснять некоторые несовпадения полученных данных.

Мониторинговые исследования, выполненные В.А.Ветровым за последние 20 лет [4], не выявили изменения в воде озера базового уровня основных определяемых элементов. Одни из последних данных по элементному составу воды были представлены в работах американских исследователей [5, 6]. В табл. 1 приведены данные о содержании элементов в воде оз. Байкал, полученные по результатам анализа проб воды методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), нейтронно-активационным анализом (НАА), ИСП-МС и др.

Таблица 1

Сравнение средних концентраций некоторых элементов в воде оз. Байкал, полученных разными исследователями, мкг/кг

Элемент	В.А.Ветров (метод анализа) [4]	К.К. Вотинцев (калориметрия) [1]	А.А. Матвеев (ААА) [2]	К. Falkner и др. (ИСП-МС, ААС) [5, 6]	Мониторинг состояния... [3]	А.М. Бейм [3]	Institut Fresenius (Германия)
Al	68 (АЭС)	47	—	0.35–3.8	—	—	< 5
V	0.46 (АЭС)	—	0.5	0.4	1.4-0.7	—	—
Cr	0.53 (АЭС)	5.5	—	0.70	—	—	< 2
Mn	1.5 (АЭС)	2	0.3	—	—	—	< 5
Co	0.047 (НАА)	2.3	—	—	0.025-0.041	—	—
Cu	1.1 (АЭС)	4.6–6	1	0.15–0.25	—	0.4	< 2
Zn	4.3 (НАА)	—	—	0.45–1.3	4.8-10	9.1	< 5
Se	0.06 (НАА)	—	—	—	0.03-0.08	—	< 1
Ag	0.001 (АЭС)	—	—	0.0025–0.034	—	—	—
Sr	53 (НАА)	—	—	118±3	—	—	110
Mo	0.78 (АЭС)	—	—	—	0.5-1.1	—	< 2
Ba	5.8 (АЭС)	—	—	10.26±0.36	—	—	10
Pb	0.45 (АЭС)	—	—	—	0.15-1.1	—	< 2
Ni	0.51 (АЭС)	3–5	0.3	0.08–0.18	—	0.40	< 2
Rb	0.34 (НАА)	—	—	0.607±0.028	—	—	—
U	0.4 (НАА)	—	—	0.43±0.028	—	—	—
Cd	0.03	—	—	0.0002-0.005	0.02-0.06	—	< 0.5

Результаты К.К. Falkner [5, 6] удовлетворительно согласуются с полученными в [4] базовыми уровнями концентраций для Rb, Sr, Ba и Pb. По другим элементам - Al, Ni, Ag, Cu, Zn - данные американских исследователей намного ниже, чем у В.А. Ветрова. Возможной причиной зани-

жения результатов, по их мнению, может быть сорбция на стенках посуды за время хранения и транспортировки проб. Можно также предположить, что полученные В.А.Ветровым более высокие концентрации алюминия соответствуют полному содержанию "раствор + взвесь" в нефилт-

рованных пробах. С другой стороны, контрольные определения цинка в нескольких пробах байкальской воды, выполненные в аналитических лабораториях Института геохимии СО РАН и института ИРГИРЕДМЕТ с применением метода ААС с атомизацией пробы в графитовой кювете, показали, что цинк присутствует в концентрации 2-5 мкг/кг. Это соответствует данным В.А. Ветрова, но на порядок выше концентрации, полученной в работе американских исследователей [5, 6].

Приведенные данные трудно однозначно сравнивать еще и потому, что большое значение в распределении элементов по водной массе озера играют питающие Байкал воды рек, а что касается химического стока в озеро, то не будет ошибкой сказать, что последний почти целиком определяется химическим составом стоков рек, поскольку роль атмосферных осадков здесь незначительна [1]. В.А. Ветров приводит усредненные значения концентраций для элементов по котловинам, рассчитанные с учетом весовых коэффициентов объема воды в каждой котловине. Американская экспедиция отбирала пробы на определенных станциях, и подобного усреднения результатов анализа не проводилось.

При сопоставлении результатов определения меди и никеля, полученных В.А. Ветровым и К.К. Falkner, наблюдаются расхождения в 5.5 раз и в 4.2 раза соответственно. В обоих случаях анализу предшествовал сложный этап пробоподготовки, на котором, как известно, возможно внесение значительной погрешности в конечные результаты анализа. Американские исследователи предварительно соосаждали аналитические формы металлов с 1-пирролидинтиокарбоматом кобальта и определяли по Международной стандартной методике "ИСО 8288" [7] методом ААС. В.А. Ветров и др. представляют результаты определения меди и никеля методом АЭС после предварительного фильтрования и выпаривания образца.

Как видно из приведенного краткого сопоставления литературных данных по элементному составу воды оз. Байкал, имеет место значительное расхождение результатов количественного анализа по ряду элементов. Это расхождение определяется и особенностями природного распределения элементов по акватории озера, и особенностями пробоотбора, способами предварительной подготовки и анализа проб. Необходимость разбавления или концентрирования пробы, а также отделение мешающих компонентов, являются проблемами общего характера при анализе элементов в природных объектах. Их наличие

часто не позволяет достичь необходимой точности количественного определения вследствие накопления ошибок на промежуточных стадиях.

Организация мониторинга в регионе озера Байкал [4, 8] предусматривает изучение поведения токсичных и биологически активных элементов. Существует несколько особенностей, которые делают метод ИСП-МС предпочтительным для определения элементов в водных пробах: несложная пробоподготовка, возможность одновременного определения большого числа элементов с концентрациями в диапазоне от нескольких мг/кг до долей мкг/кг в присутствии основных матричных компонентов; низкие пределы обнаружения; возможность использования малого количества пробы; возможность проведения прямого определения многих тяжелых металлов (Cd, W, Hg, Pb) и радиогенных элементов [9]. Более того, ИСП-МС обеспечивает высокий уровень воспроизводимости и точности анализа. Все это в сочетании с высокой производительностью обеспечивает экспрессное выполнение обширных многоэлементных исследований элементного состава водных объектов [10, 11].

После приобретения Лимнологическим институтом масс-спектрометра "PlasmaQuad 2" появилась реальная возможность начать сезонные мониторинговые исследования воды оз. Байкал: оценить устойчивость элементного состава воды при хранении, степень участия биогенных элементов в биохимических процессах. В настоящей работе представлены результаты по изучению устойчивости состава глубинной байкальской воды при хранении по ряду элементов, присутствующих в байкальской воде в количествах от нескольких мг/л (Na, Ca, Ms, Sr, S) до долей мкг/л (Rb, U, V, Mn, Mo и др.).

Пробоотбор. В течение последних лет в п. Лиственничное на Южном Байкале действует глубинный водозабор. Отбор воды осуществляется с глубинного горизонта озера, где водные массы наиболее стабильны по составу (глубина - 500 м, расстояние от берега - 1700 м) с помощью трубопровода. Стационарный, химически инертный полиэтиленовый трубопровод в качестве пробоотборного устройства имеет ряд преимуществ перед батометром: не вносится загрязнение ионами металлов; пробоотбор обеспечивается с постоянной глубинной точки, поскольку использование батометра допускает некоторое отклонение координаты места отбора. Затем вода проходит стадию очистки с использованием системы инертных фильтров для удаления взвешенных частиц, зоопланктона и крупных форм фитопланктона.

Наличие стадии фильтрации делает возможным дальнейшее сравнение результатов по элементному составу воды озера, так как именно планктонные организмы аккумулируют ряд макро- и микроэлементов в процессе своей жизнедеятельности. А на взвешенных частицах и микро-суспензиях возможны процессы сорбции-десорбции ионов металлов. Для стерилизации вода проходит стадию озонирования, которая исключает в дальнейшем возможные микробиологические процессы, и затем фильтруется на микрофильтре 0.5 мкм. Вода разливается в предварительно подготовленные бутылки емкостью 0.5 л, изготовленные из полиэтилентерефталата. Подобная техника пробоотбора позволяет сохранить неизменным элементный состав отобранных образцов достаточно долгое время.

Исследуемые образцы. Герметично упакованные образцы байкальской воды, отобранные через глубинный трубопровод в период 1992-1998 гг. и хранящиеся в емкостях различного типа (стеклянная бутылка с металлической крышкой и бутылки из полиэтилентерефталата), были одновременно вскрыты в марте 1998 г. для проведения анализа. Необходимая пробоподготовка осуществлялась в соответствии с требованиями, предъявляемыми к способам обработки и консервации проб для анализа методом ИСП-МС [12].

Проведение инструментального анализа. По разработанной схеме элементного анализа байкальской воды методом ИСП-МС [8] были начаты исследования элементного состава глубинной байкальской воды.

Анализ проб проводился на квадрупольном масс-анализаторе "PlasmaQuad 2" ("VG Instruments") в многоэлементном режиме съемки с применением способа стандартных добавок. Инструментальные параметры процедуры съемки: поток охлаждающего газа (Ar) - 13 л/мин; дополнительный поток - 0.8 л/мин; транспортирующий поток - 0.834 л/мин; скорость подачи образца (перистальтический насос) - 1 мл/мин; время подвода образца - 45 с; время наступления равновесия - 15 с; время анализа - 60 с; число параллельных измерений - 3; общее время съемки образца в режиме "Scan" - 4 мин; число каналов - 20; время съемки на канал - 320 мкс.

Полученные результаты и обсуждение. Как отмечалось разными исследователями [1, 2], элементный состав воды оз. Байкал достаточно стабилен, что обеспечивается исключительной глубиной и малым водообменом озера. Поэтому возможные значительные флуктуации, по нашему предположению, могли быть обусловлены физи-

ко-химическими процессами (например: сорбция-десорбция на стенках посуды), а также вероятными загрязнениями, внесенными на предшествующих анализу стадиях.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа проб, средние значения концентраций (C_p), границы доверительных интервалов (D) и относительные стандартные отклонения (S_r). На рис. 1 результаты исследований устойчивости состава воды, упакованной в ПЭТФ, для наглядности представлены графически, обозначены доверительные интервалы средних величин.

Из табл. 2 видно, что при хранении в стеклянной посуде наблюдается изменение концентраций для некоторых элементов. Наибольшее увеличение по абсолютному значению замечено для Na (на 1.5 мг/л); по относительному значению - для Ba (в 7 раз), Mn (в 4 раза), Zn (в 3.5 раза). Вероятно, имеет место десорбция из стекла или металлических крышек ионов марганца, цинка, натрия и бария, причем, для последнего элемента увеличение концентрации значительно. Возможны процессы сорбции элементов на стенках стеклянной посуды. Например, представленные результаты для кобальта позволяют сделать предположение об его возможной сорбции на поверхности бутылки.

Результаты по хранению в полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) посуде (табл. 2, рисунок) показывают, что наиболее устойчивы элементы: K, Ca, Na, Mg, S, Sr, Mo, Cr, Rb, V, Ba, U ($s_r \leq 0.05$); относительно устойчивы следующие: Li, V, Co, Cu, Zn, Pb, Mn, ($0.05 \leq s_r \leq 0.1$). Для этих и других элементов: Al, Cd, Se, имеющих $s_r > 0.1$, - незначительные флуктуации вероятны из-за сезонных и годовых изменений их концентраций в воде озера Байкал. В случае с определением алюминия могла иметь место недостаточная фильтрация, из-за чего в образцы попали фракции коллоидных частиц, содержащие алюминий.

Полиэтилентерефталат химически инертен к изучаемым элементам и имеет дополнительное преимущество перед другими полимерными материалами - исключает диффузию газовой фазы образца. Потеря растворенной в воде углекислоты (основного компонента газовой фазы) могла бы привести к изменению кислотности и, как следствие, осадкообразованию.

Данные по содержанию кадмия в байкальской воде следует считать оценочной величиной, поскольку его концентрация лежит на границе пределов обнаружения метода ИСП-МС.

Сопоставление результатов анализа бутилированной воды и природной воды озера Байкал

Таблица 2

Результаты элементного анализа байкальской воды, отобранной в разные годы и сезоны и хранившейся в разной посуде

Элемент	Полиэтилентерефталат					Стекло 1993
	1992	1994	1997	1998	$C_{cp} \pm \Delta, (S_r)$	
Li, мкг/л	1.96±0.15	2.21±0.17	2.18±0.16	1.88±0.10	2.06±0.19 (0.07)	2.22±0.11
B, мкг/л	11.0±0.4	10.3±0.7	10.3±0.8	10.7±0.9	10.6±0.4 (0.03)	11.1±1.4
Na, мг/л	3.50±0.24	3.23±0.05	3.19±0.19	3.11±0.15	3.26±0.21 (0.05)	4.83±0.22
Mg, мг/л	2.77±0.12	2.53±0.02	2.46±0.06	2.47±0.06	2.56±0.17 (0.05)	2.85±0.07
Al, мкг/л	3.25±0.07	2.87±0.29	2.63±0.3	3.62±0.42	3.07±0.57 (0.13)	3.64±0.01
S, мг/л	1.91±0.14	1.79±0.17	1.91±0.09	1.78±0.08	1.84±0.11 (0.03)	1.71±0.15
K, мг/л	1.08±0.04	1.01±0.06	1.02±0.11	0.96±0.09	1.02±0.06 (0.04)	1.11±0.10
Ca, мг/л	16.6±0.3	16.1±0.4	15.4±0.6	14.7±0.5	15.7±1.0 (0.04)	15.7±0.5
V, мкг/л	0.70±0.01	0.61±0.08	0.55±0.15	0.54±0.09	0.60±0.09 (0.11)	0.63±0.04
Cr, мкг/л	18.4±1.1*	5.37±0.39	5.30±0.16	5.76±0.67	5.47±0.37 (0.04)	5.21±0.19
Mn, мкг/л	0.43±0.04	0.47±0.09	0.46±0.05	0.39±0.13	0.44±0.04 (0.07)	1.72±0.52
Co, мкг/л	0.11±0.01	0.10±0.01	0.11±0.02	0.095±0.015	0.11±0.01 (0.08)	0.088±0.015
Zn, мкг/л	1.97±0.34	2.13±0.21	1.95±0.31	1.73±0.35	1.94±0.20 (0.07)	6.77±0.79
Se, мкг/л	1.79±0.67	1.51±0.78	1.36±0.78	1.39±0.53	1.53±0.22 (0.11)	1.64±0.62
Rb, мкг/л	0.88±0.03	0.87±0.04	0.82±0.04	0.79±0.06	0.84±0.05 (0.04)	0.99±0.11
Sr, мг/л	0.106±0.002	0.107±0.003	0.103±0.003	0.104±0.005	0.105±0.002 (0.01)	0.099±0.005
Mo, мкг/л	1.58±0.06	1.57±0.03	1.51±0.05	1.49±0.05	1.54±0.05 (0.02)	1.59±0.08
Cd, мкг/л	0.011±0.002	0.009±0.001	0.008±0.001	0.014±0.006	0.010±0.009 (0.22)	0.029±0.008
Ba, мкг/л	11.4±0.2	11.1±0.5	10.7±0.5	10.1±0.5	10.8±0.6 (0.04)	76.7±5.2
Pb, мкг/л	0.062±0.002	0.065±0.012	0.060±0.008	0.070±0.006	0.064±0.005 (0.06)	0.095±0.012
U, мкг/л	0.58±0.05	0.53±0.10	0.54±0.02	0.57±0.08	0.56±0.03 (0.04)	0.58±0.12
Cu, мкг/л	0.87±0.04	0.86±0.07	0.77±0.06	0.99±0.02	0.87±0.11 (0.09)	1.11±0.04

* – указанное значение при расчете среднего не учитывалось;

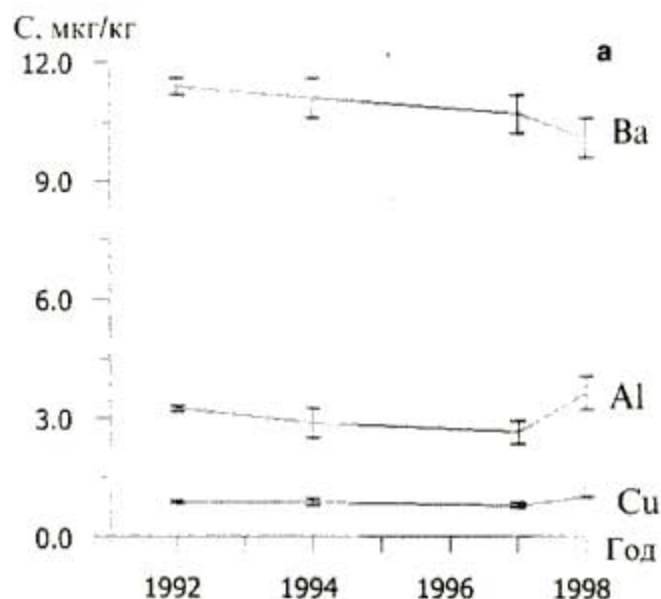
C_{cp} – средние концентрации;

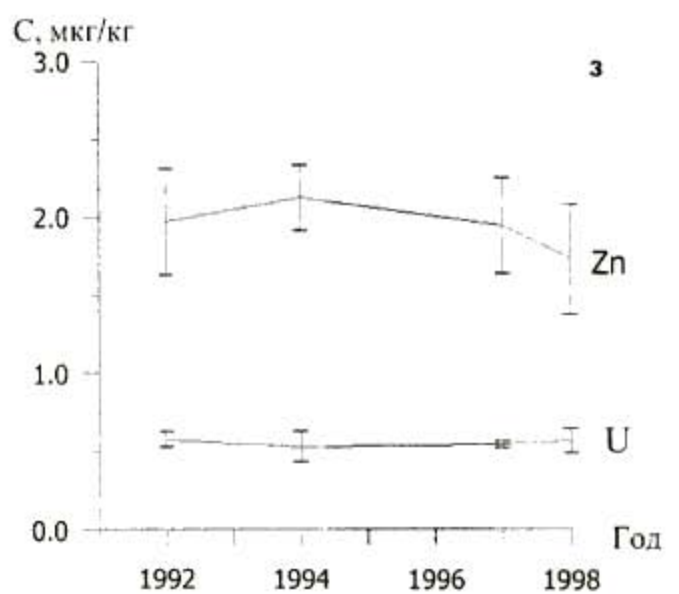
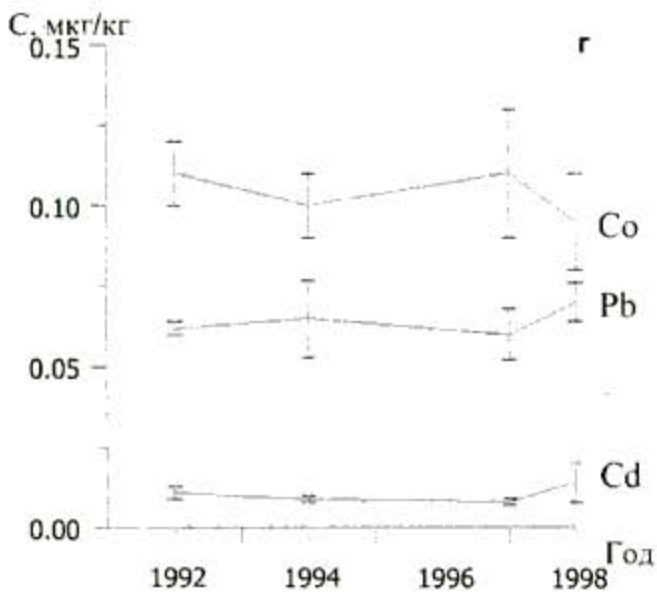
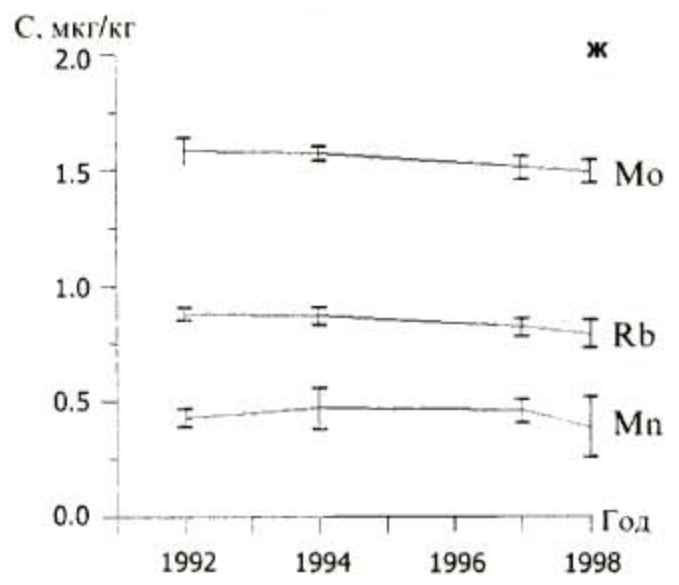
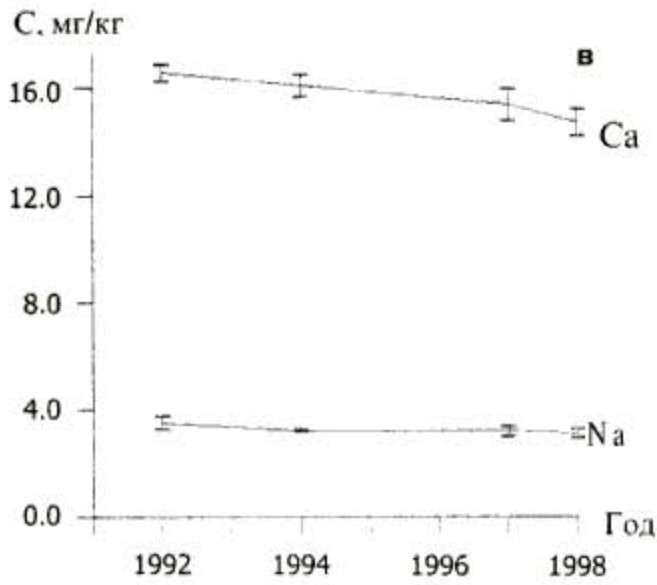
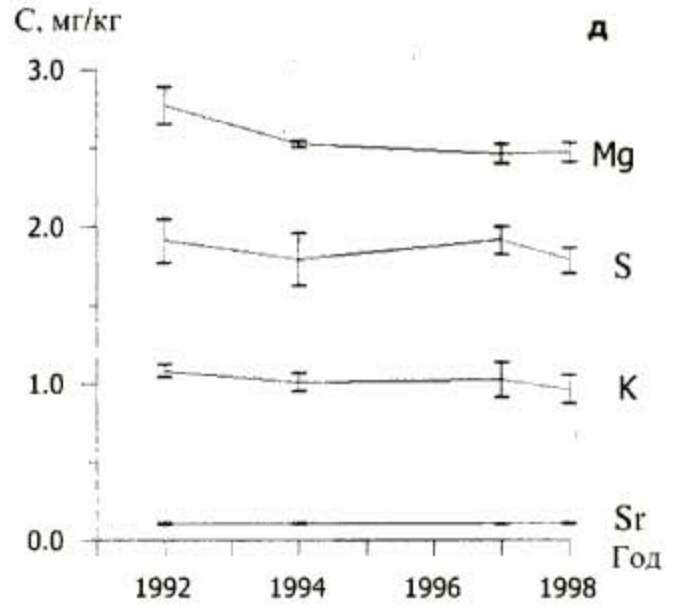
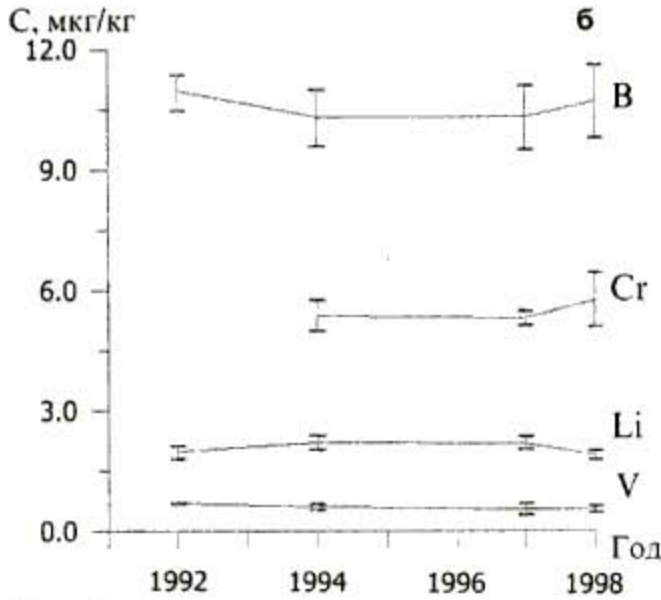
Δ – границы доверительных интервалов;

S_r – относительное стандартное отклонение ($n = 3, p = 0.95$).

показывает, что выбранная техника пробоотбора и упаковки в ПЭТФ не вносит заражения элементами.

Проведен выбор оптимальных температурных условий хранения бутилированного образца глубинной байкальской воды. Эксперименты по замораживанию-размораживанию показали, что происходит выделение биологической фракции лигнина в виде аморфного осадка. Это приводит не только к изменению элементного состава образца, но и нарушает гомогенное равновесие системы. После нагревания образца выше 60°C происходит потеря растворенной газовой фазы и, как следствие, изменяется значение pH от 7.6 (для природной байкальской воды) до 8.8. Поэтому рекомендуемый температурный режим хранения образца составляет: 5-50°C.





Изменение уровней содержания некоторых химических элементов в байкальской воде при хранении в течении нескольких лет: а - Ba, Al, Cu; б - B, Cr, Li, V; в - Ca, Na, г - Co, Pb, Cd; д - Mg, S, K, Sr; ж - Mo, Rb, Mn; з - Zn, U

Практическая значимость исследований устойчивости элементного состава байкальской воды при хранении. Практика проведения ИСП-МС анализа предполагает учет возможных интерференционных влияний для обеспечения точности, надежности и сопоставимости получаемых результатов [9]. Использование в качестве образцов сравнения образцов с идентичным составом основных компонентов позволяет в некоторой мере осуществить коррекцию возникающих помех. К сожалению, сейчас пока не существует стандартного образца пресной природной воды и в практике анализа возможно применение лишь стандартных одноэлементных растворов или искусственно приготовленных многоэлементных смесей. Однако подобные образцы сравнения не в состоянии полностью отразить специфику матричного состава каждого анализируемого с их помощью объекта. Это часто вносит погрешность в результаты анализа, поскольку влияние матричного состава пробы бывает значительно.

Актуальным остается вопрос создания стандарта пресной природной воды, который бы в полной мере учитывал взаимное влияние главных компонентов. Лимнологический институт СО РАН разрабатывает природный стандартный образец состава слабоминерализованной байкальской воды [13]. Оценка устойчивости элементного состава в зависимости от вида упаковки и продолжительности хранения является одним из этапов этих исследований. Результаты представленной работы свидетельствуют о том, что образец воды может храниться в упаковке ПЭТФ в течение шести лет, сохраняя стабильность элементного состава материала стандартного образца.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам Лимнологического института Валерию Ивановичу Ложкину за обеспечение работы прибора "PlasmaQuad 2" и Людмиле Филипповне Парадиной за ценные замечания и рекомендации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотинцев К.К. Гидрохимия оз. Байкал. М.: АН СССР, 1961. 311 с.
2. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Иркутск: 1999. 118 с.
3. Матвеев А.А., Аниканов А.М. Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод // IV Лимнологическое совещание: Тез. докл. Лиственничное, 1977. С.91.
4. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах озера Байкал. Новосибирск: Изд. - СО РАН (НИЦ ОИГГМ), 1997. 234 с.
5. Falkner K.K., Measures C.I., Herbelin S.E. et.all. // Limnology and Oceanography. 1991. V.36, №3. P.413-423.
6. Falkner K.K., Church M., Measures C.I. et. all. // Limnology and Oceanography. 1997. V.42, №2. P.329-345.
7. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 1995. 624 с.
8. Эпов В.Н. // Аналитика и контроль. 1999. №4. С.37-43.
9. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 1998. № 3-4. С.3-26.
10. EPA Method 200.8 for the Analysis of Drinking Waters. Environmental System / Wolf R., Denoyer E., Grosser Z. New York, 1996. 15 p.
11. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Кисель Т.А., Пирогов Д.В. // Аналитика и контроль. 1998. № 2(4). С.29-34.
12. Fresenius W. Water analysis. Germany, 1988. 804 p.
13. Исследования стабильности состава глубинной воды озера Байкал с целью создания стандарта ультрапресной воды // Л.Ф.Парадина, В.Н.Эпов, А.Н.Сутурин, В.И.Ложкин, А.Р.Семенов // III Всероссийская конференция "Экоаналитика-98" с международным участием: Тез. докл. Краснодар, 20-25 сентября 1998. С.152-153.

* * * * *