

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. I. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

*Е.В.Поляков, Ю.В.Егоров\**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219 Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91  
Polyakov@ihim.uran.ru

\*Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)  
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 04 июня 2001 г.

Предложен обзор инструментальных и комбинированных методов определения микрогетерогенных форм физико-химического состояния и реакционной способности стабильных и радиоактивных микроэлементов в естественных и техногенных водных растворах.

**Поляков Евгений Валентинович** - заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твердого тела Уральского Отделения РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: теория реакционной способности микроколичеств элементов в гетерогенных водных системах, проблема определения форм состояния, разделения и концентрирования микроэлементов.

Автор более 110 публикаций в отечественных и зарубежных изданиях и 6 изобретений.

**Егоров Юрий Вячеславович** - доктор химических наук, профессор Уральского государственного технического университета (УГТУ-УПИ), заслуженный деятель науки РФ, член-корреспондент РАЕН. Член редколлегии журналов "Радиохимия" и "Аналитика и контроль".

Область научных интересов: общая и прикладная радиохимия, радиэкологические аспекты охраны природы, логика и методология естествознания.

Автор более 200 статей и 4 монографий.

Радиохимические и радиэкологические исследования в России и за рубежом показывают, что массоперенос искусственных радионуклидов вследствие испытания ядерного оружия, неконтролируемого сброса радиоактивных отходов в природные водоемы, возникновения аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла и ядерной энергетики, а также самопроизвольного распространения радиоактивности в геохимическую среду в местах долговременного хранения высокоактивных отходов стал постоянным и необра-

тимым компонентом биосферных процессов [1-4].

Среди мероприятий по охране окружающей человека среды от воздействия техногенной и природной радиоактивности важная роль принадлежит химико-инструментальным методам контроля содержания вредных радиоактивных и стабильных веществ, определения источников их поступления в геосферу, оценки и предсказания динамики миграции различных химических и физико-химических форм радиоактивных элементов и индивидуальных радионуклидов в при-

родной среде [1, 5]. Эффективность этих методов напрямую зависит от решения проблемы определения и учета химического, фазового состояния как самих радионуклидов, так и сопутствующих им в технологических и геохимических объектах стабильных макро- и микроэлементов. Выполнение этого условия достигается применением совокупности специфичных для данного объекта исследования экспериментальных методов, разработанных в рамках современной радиохимии и смежных с ней дисциплин, а также методов физико-химического моделирования гетерогенных взаимодействий.

Обзор публикаций по радиохимии, радиоэкологии, геохимии, аналитической химии, посвященных проблеме физико-химического состояния и миграции радионуклидов и микрокомпонентов в реальных природных и технических системах, включая водные растворы, указывает на значительные изменения, произошедшие за последние 10-15 лет в инструментальном оснащении методов исследования и теоретическом осмыслении специфики, способов описания и ограничений в определении форм состояния. Это делает актуальным сравнительный анализ методических достижений в направлении исследований, объединяемых понятием «физико-химическое состояние микрокомпонентов в растворах».

Оценка воздействия радиоактивности на окружающую среду основывается на измерении величин удельной активности соответствующих радионуклидов в пробе. В тех случаях, когда уровень удельной активности относительно мал (низкие и сверхнизкие активности), схемы распада радионуклидов требуют специальной пробоподготовки (измерение альфа- и бета-активности, осколков спонтанного деления, сложный радионуклидный состав аналита) или неизвестны химические реакции, стабилизирующие транспорт радионуклидов в среде, то есть когда недостаточно применения инструментальных радио- и спектрометрических методов определения удельной активности проб, используют методы концентрирования и разделения. Поскольку любой метод распределения основан на межфазном взаимодействии индивидуальных химических форм микрокомпонента, знание о реальном физико-химическом состоянии аналита - микрокомпонента определяет эффективность всей аналитической процедуры. В лабораторных условиях эта задача решается путем перевода аналита в требуемую химическую форму. В условиях естественной природной среды традиционный подход кор-

ректировки состояния зачастую невозможен, или малоэффективен и выбор метода распределения требует предварительного исследования и определения всех форм извлекаемого микрокомпонента в исследуемой среде [5]. Данный вопрос еще недостаточно изучен из-за методических трудностей, среди которых следует прежде всего назвать следующие: 1) объективная сложность физико-химических явлений, протекающих в гетерогенных водных системах различного происхождения при участии микрокомпонентов; 2) неразработанность физико-химического моделирования сорбционных процессов, описывающих поведение неоднородного сорбата (взаимосвязанной системы ионных, молекулярных, коллоидных и взвешенных форм микрокомпонента в растворе) на основе методов распределения; 3) отсутствие (в отличие от классических лабораторных методов исследования состояния) адекватных, воспроизводимых и апробированных методов определения химического и фазового состава микрокомпонентов в природных водных средах; отсутствие нормативной базы и стандартных образцов отдельных форм химического состава микрокомпонентов [7-10]; 4) необходимость учета факторов, влияющих на нарушение равновесных и/или стационарных состояний микрокомпонентов в самом анализе и при его переносе из природной среды в лабораторные условия [1-9, 11].

Отмеченные проблемы касаются не только методов радиоаналитического контроля, но и характерны для всего направления анализа состояния микрокомпонентов в газовой, жидкой и твердой фазах. Как подчеркивается в [12], перспектива развития химических методов анализа, ориентированных на определение физико-химического состояния элементов, определяется усиливающимися интересами предприятий, органов государственного контроля в этой области, что приведет к совершенствованию методов анализа состояния, обладающих оптимальными показателями экспрессности, стоимости, возможности автоматизации. На первом месте, в особенности в исследовательских лабораториях, оказываются методы, основанные на комбинации колоночной хроматографии с высокопроизводительным спектрометрическим детектированием отдельных элементов и их изотопов (например масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). Эти методы рассматриваются как наиболее мощное средство анализа состояния элементов, поскольку потенциально позволяют разделять все химические формы аналита и осуществить экспрессный анализ подготовленных об-

разцов. Вместе с тем отмечается, что необходимо снижать стоимость методов анализа состояния за счет применения комбинированных методов селективного окисления-восстановления, соосаждения, мембранной экстракции, диализа, инверсионной вольтамперометрии [12-18].

Исследование форм радионуклидов и микрокомпонентов в природных объектах тесно связано с необходимостью установления взаимосвязи между их химическим и фазовым составом с одной стороны и взаимодействием с компонентами водных растворов и почвы с другой [1, 19]. Изучение связи мобильных форм микрокомпонентов в водной фазе с содержанием отдельных органических и неорганических компонентов почвы, донных отложений обычно проводится методами селективного растворения отдельных групп соединений, анионообменной и распределительной хроматографии, ультрафильтрации, т.е. методами препаративной радиохимии [7, 9]. Общая методология исследования форм нахождения радионуклидов и микрокомпонентов в воде исходит из представлений о возможности совместного присутствия в пробе взвешенных и коллоидных форм микрокомпонентов наряду с истинно растворенными формами, включая молекулярные, катионные и анионные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами [1, 19]. Гетерогенные формы микрокомпонентов определяются последовательным ультрафильтрационным фракционированием пробы воды через мембраны с размером пор от 0.5 мкм до 1 нм. Для определения знака заряда форм применяют методы электрофореза и ионообменной хроматографии после отделения взвесей фильтрацией через мембрану с размером пор 0.5 мкм. Как видно, в частности, из данных распределения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк» [20, 21], использование фильтрационных методов дает полную картину статистики распределения гетерогенных форм радионуклидов и химических элементов в воде: основная их часть находится в виде взвесей с размером частиц 0.5-0.1 мкм, коллоидов 0.1-0.001 мкм и в ионно-молекулярной форме: порядок величины содержания радионуклидов во взвешях ( $\text{Pu}=\text{Am}=\text{}^{137}\text{Cs} > \text{}^{90}\text{Sr}$ ) согласуется со снижением их сорбции твердой фазой, а в коллоидах ( $\text{Pu} > \text{Am} > \text{}^{137}\text{Cs} = \text{}^{90}\text{Sr}$ ) - со склонностью этих элементов к коллоидообразованию. Дополнительные данные хроматографии, электрофореза и ультрафильтрации проб озерной воды позволяют отметить различие в изотопном составе истинно растворенных форм стронция.

Являясь основой при анализе состояния, указанные методы далеко не исчерпывают набор современных средств изучения форм микрокомпонентов в водных растворах и на границах раздела фаз. Это вызвано резким усилением интереса в начале 90-х годов к проблеме состояния (рис. 1) в связи с появлением принципиально новых инструментальных и комбинированных химико-инструментальных средств многоэлементного определения как аналитического содержания микроэлементов в водных растворах, так и их химического, фазового состава.

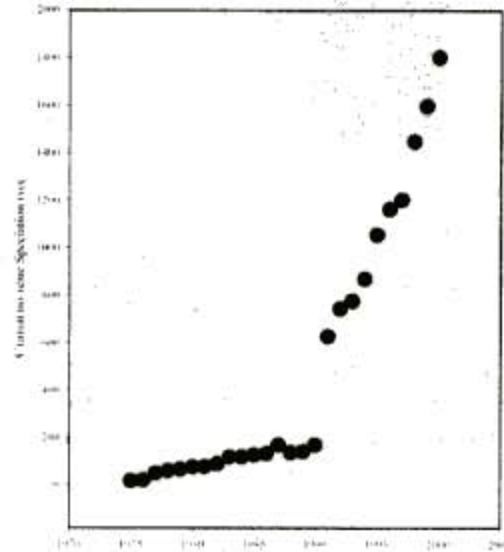


Рис. 1. Временной тренд публикаций в мире по проблеме исследования химического состояния (speciation) неорганических веществ в растворах по данным Institute of Scientific Information (ISI)

#### Лазерная флуоресцентная спектроскопия с разрешением по времени (TRLFS)

В области современных инструментальных методов определения химического состояния микрокомпонентов в растворах заметное место занимают методы лазерной флуоресцентной спектроскопии с разрешением по времени TRLFS [22 - 26]. В качестве основного блока прибора используется неодимовый лазер с энергией излучения 2.5-2.7 мДж и перестраиваемой частотой: для возбуждения флуоресценции  $\text{UO}_2^{2+}$ -иона выбрана длина волны 266 нм. Импульсное возбуждение сигнала флуоресценции сопровождается последующим спектральным измерением изменения интенсивности сигнала в диапазоне длин волн 407.0 - 634.0 нм с дискретным сканированием по времени в интервале от 0.1 до 15 мкс. Каждый спектр из данного временного интервала усредняется по результатам измерения 100 параллельных лазерных возбуждений. В [22] с помощью данного метода определено взаимодей-

стве между ионами урана(VI) и кремнекислотой в модельных растворах перхлората натрия. Численный анализ полученных спектров флуоресценции с временным разрешением (рис. 2) показывает, что наличие красного смещения в спектре непосредственно вызвано химическим взаимодействием  $UO_2^{2+}$  и  $Si(OH)_4$  [22].

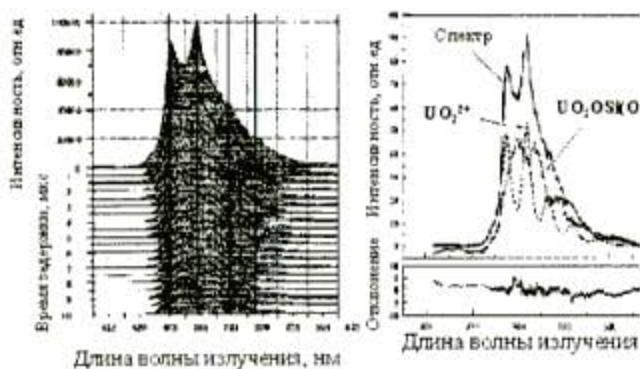


Рис.2. Набор TRLFS - спектров с временным разрешением (слева) и разложение спектра флуоресценции на составляющие для комплексов уранила (справа) при общей концентрации U(IV) - 2,3. 10<sup>-5</sup> моль/л, Si(OH)<sub>4</sub> - 5,4. 10<sup>-3</sup> моль/л [22]

Согласно теории формирования сигнала флуоресценции между полной амплитудой (A<sub>0</sub>) при t=0 и амплитудами сигналов от различных комплексов (A<sub>i</sub>) имеет место соотношение

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

где t и τ<sub>i</sub> время релаксации сигнала и среднее время жизни i-й частицы. Анализируя спектр в соответствии с (1), можно определить общее число химических форм данного микрокомпонента. Для уранилсиликатных комплексов характерно наличие частиц одного сорта с соотношением  $UO_2/UOOSi(OH)_3 = 1:0.95$  [22]. Возможность разложения спектра флуоресценции на составляющие (рис. 2) позволяет определять константы нестойкости комплексов непосредственно в растворе без концентрирования. Применение этого метода совместно с термодинамическим моделированием позволяет надежно идентифицировать по характеристическим спектрам флуоресценции и спектрам времени жизни (τ<sub>i</sub>) состав комплексов урана (рис. 3) включая новые комплексы состава  $Ca_2UO_2(CO_3)_{3,aq}$  в шахтных водах [23], состав и устойчивость комплексов трехвалентных актиноидов с природными аналогами фульво- и гуминовых кислот в модельных растворах [24, 25] и термальных рассолах [26]. Подробное обсуждение теоретических основ и возможностей метода TRLFS можно найти в [27].

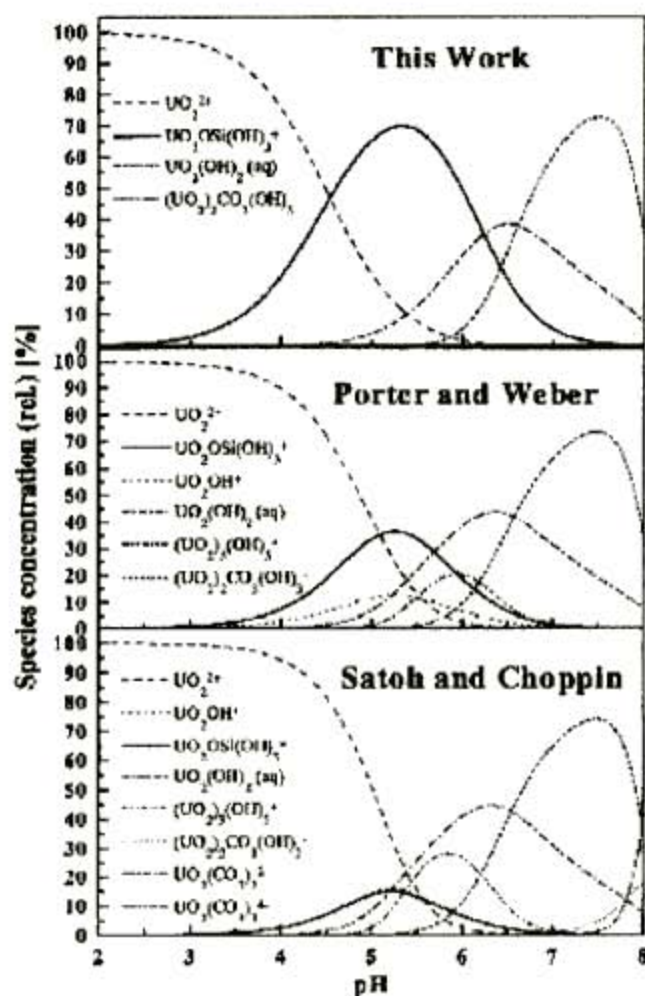
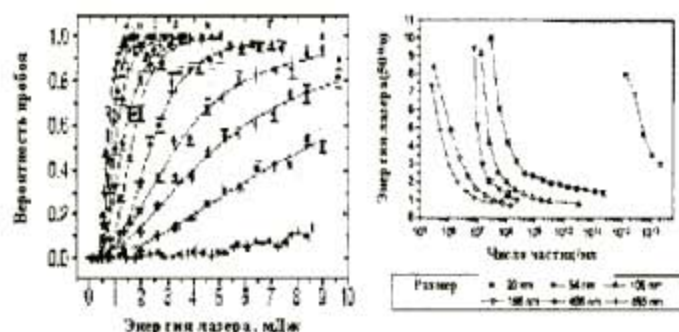


Рис.3. Сравнительные результаты определения состава комплексов урана методом TRLFS [22]. Ось абсцисс - pH; ось ординат - мольная доля частиц, %. Подписи на графике - имена авторов определения состава по [22]

### Эмиссионная спектроскопия с лазерно-индуцированным пробоем (LIBS)

К недавно возникшим перспективным методам инструментального исследования состояния относится метод эмиссионной спектроскопии с лазерно-индуцированным пробоем (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS [28 - 30]). Метод основан на управляемом возбуждении характеристических эмиссионных спектров в плазме с температурой 25000 - 2500 К, создаваемой сфокусированным на исследуемый раствор импульсным лазерным пучком с удельной энергией 10<sup>15</sup> Вт/см<sup>2</sup>, дающим в фокальной плоскости электростатическое поле до 10<sup>11</sup> В/см [28]. После спада температуры плазмы и уменьшения интенсивности непрерывного эмиссионного спектра микропробы исследуемого образца, в общем спектре появляются характеристические эмиссионные линии элементов, которые детектируются методами эмиссионной спектроскопии. В этом

варианте эмиссионная спектроскопия с лазерным возбуждением традиционно используется для элементного анализа твердых образцов (сплавов, минералов, изделий микроэлектроники, молока, проб почвы, состава воздуха, аэрозольных частиц). Как показано в [28, 30], применение данной техники к анализу жидкостей открывает новые возможности. Перевод в плазму объемных образцов водного раствора или капельно-водной фазы с помощью лазерного пучка с длиной волны около 500 нм при соответствующей фокусировке луча позволяет получать сигнал от микроэлемента, находящегося в состоянии собственной коллоидной фазы, или адсорбционного коллоида с интенсивностью эмиссионных линий в  $10^3$  раз большей, чем для ионно-молекулярных форм того же элемента. Применение данной техники в исследованиях по миграции с почвенными водами таких элементов как U, Am, Pu дает возможность инструментального определения доли коллоидной фракции этих элементов в сложных природных объектах. С помощью LIBS можно определять фазовый состав и размеры коллоидных оксикарбонатов некоторых трансураниевых элементов (ТУЭ например, Am(OH)CO<sub>3</sub>) при их концентрации в растворе  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  моль/л за счет изменения мощности лазерного луча (рис. 4).



**Рис.4. Левый рисунок:** зависимость выхода детектируемых в деионизованной воде коллоидных частиц (в процентах от общего содержания в единице объема раствора, ось ординат) от приложенной к пробе энергии лазерного луча (ось абсцисс). Для кривых от нижней до верхней концентрация монодисперсных частиц полистирола (1/мл) диаметром 495 нм уменьшается от  $1.50 \cdot 10^{-6}$ ,  $7.50 \cdot 10^{-7}$ ,  $3.75 \cdot 10^{-7}$ ,  $1.88 \cdot 10^{-7}$ ,  $9.36 \cdot 10^{-8}$ ,  $4.69 \cdot 10^{-8}$ ,  $2.34 \cdot 10^{-8}$ ,  $1.17 \cdot 10^{-8}$ ,  $2.93 \cdot 10^{-9}$ .

**Правый рисунок:** зависимость «пробоя» детектируемых коллоидных частиц полистирола (в процентах от общего содержания в единице объема раствора, ось ординат) от их размера и концентрации [29].

Энергия лазера(50%) - энергия, обеспечивающая 50%-й выход частиц в детектор

Как видно из рисунка, наибольшей чувствительностью LIBS обладает в области низких концентраций коллоидных частиц, характерных для природной воды. В противном случае, что особенно характерно для водно-карбонатных растворов U и Pu, интенсивность эмиссионных линий эле-

мента уменьшается за счет вторичных процессов окисления атомов металлов в горячей плазме и эффектов многократного рассеяния. Авторы [28, 29] рекомендуют применять LIBS для определения фазового состава и распределения коллоидных частиц по размерам совместно с другими методами определения фракционного состава коллоидов.

#### Расширенная рентгеновская спектроскопия тонкой структуры (EXAFS)

Широкий набор методов исследования химического состава ближнего окружения атомов - микрокомпонентов в водных и гетерогенных системах «электролит - твердое» основан на применении пучков синхротронного излучения [31, 32]. Информация о структуре и ближнем порядке в основном из данных метода EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy) может быть получена по результатам анализа рентгеновского спектра края полосы рентгеновского поглощения образцом в области высоких энергий. Метод EXAFS находит применение как для исследования массивных образцов, так и поверхностных фаз и состояний, возникающих, например, в результате сорбционных процессов с участием микрокомпонентов и природных сорбентов - почв, коллоидных частиц. Как отмечается в [32], одна из главных трудностей в применении традиционных инструментальных методов исследования состояния микрокомпонентов в жидкой фазе (например, масс-спектрометрия вторичных ионов - SIMS, УФ- и ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция) состоит в невозможности разделения индивидуальных сигналов аналита и матрицы без их химического разделения. Процедура химического разделения делает некорректным перенос полученных данных о составе химических форма микрокомпонента на исходный природный раствор или гетерогенную систему. Согласно точке зрения авторов [32], методы EXAFS лишены указанных ограничений, поскольку в этом случае спектры содержат информацию о химическом окружении, межатомных расстояниях, числе ближайших соседей в 2-3 координационных сферах атома - микрокомпонента. В дополнении к этому, энергетический спектр остовных электронов каждого атома в соединении дает индивидуальный «отпечаток» своего электронного состояния в форме структуры края полосы поглощения рентгеновского излучения. Поэтому смесь соединений дает результирующий спектр, анализ которого возможен на основе линейной суперпозиции спектров индивидуальных атомов

и на основе существующих баз данных по рентгеновской спектроскопии индивидуальных соединений. Эта особенность позволяет применять для определения характера химической связи микрокомпонентов, образующих сложные гомо- и гетерогенные комплексы с гуминовыми кислотами, глинами. В [32] приводятся примеры идентификации химического состояния труднорастворимых соединений свинца в образцах почвы при содержании этих примесей более  $10^{-3}$  масс. % и отмечается, что использование метода флуоресценции при детектировании спектра EXAFS теоретически позволяет значительно понизить пределы обнаружения химических соединений при сохранении относительной погрешности определения порядка  $\pm 5$  %. Более детальную информацию о тенденциях развития инструментальной EXAFS техники можно найти в [33]. В частности, с помощью EXAFS - спектроскопии и электрофореза в свободном объеме исследовано состояние микроколичеств U(IV) в грунтовых водах и почвенном растворе [34]. Найдено, что при концентрации U(IV) в воде  $10^{-5}$  -  $10^{-8}$  моль/л и pH 4.5 - 8.5, его сорбционное поведение по отношению к гематиту определяется трикарбонатным комплексом, причем поверхностный сорбционный процесс связан с установлением химических связей  $\text{CO}_3^{2-}\text{UO}_2^{2+}\text{FeO}_3$  или  $\text{HCO}_3^-\text{UO}_2^{2+}\text{FeO}_3$  во внутренней сфере мономерного комплекса урана при pH 4.5. В области pH 6.5 за сорбционное состояние урана на поверхности гематита отвечают уже полимерные (димерные) комплексы при концентрации урана в растворе на порядок более низкой в сравнении с растворимостью  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ . На основании проведенного исследования сделан вывод о слабой подвижности в грунтовых водах трикарбонатных комплексов U(VI) [34].

Аналогичные исследования состояния и сорбционного поведения актиноидов в различных валентных состояниях позволили установить, что на их подвижность существенное влияние оказывает редокс-потенциал раствора. Так, химия Np включает четыре возможных окислительно-восстановительных состояния III, IV, V и VI. Авторами [35] разработана методика определения формальных редокс-потенциалов нептуния в почвенных и грунтовых водах для пар Np(IV)/Np(V) и Np(IV)/Np(III), сформулированы основные задачи дальнейшего исследования сорбционного поведения комплексов нептуния в природных растворах методом EXAFS. Исследование с помощью EXAFS координационного окружения Cd(II), сорбированного гидроксидом железа (гетитом) в присутствии таких лигандов, как сульфат-, оксалат-,

цитрат- ионы и анионы гуминовых кислот показывает [36], что при любом окружении в растворе атомы сорбированного гетитом Ca(II) окружены 6 атомами кислорода в первой координационной сфере и 2 атомами железа во второй координационной сфере. Механизм сорбции ионов кадмия в присутствии сульфат- и фосфат-ионов одинаков и состоит во вхождении атомов железа во внутреннюю сферу этих комплексов с образованием бидентатной двухцентровой связи через атомы кислорода на грани  $\langle 110 \rangle$  гетита. В отличие от указанных комплексов кадмия, в оксалатных и цитратных растворах, по-видимому, происходит осаждение труднорастворимого соединения на поверхности граней гетита. Недостатком приведенных результатов является то, что полученные при концентрации кадмия в растворе  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  моль/л выводы переносятся авторами на область микроконцентраций кадмия в грунтовых и почвенных водах [36].

Структурная информация о составе комплексов Cd, Zn, Cu с органическими лигандами в неводных растворах, полученная методом EXAFS, приведена в [37]. Данные о составе и строении хлоридных комплексов Cu(II) при стандартных и повышенных температурах в растворах, моделирующих по матричным элементам хлоридно-натриевые термальные воды, приводятся в [38], где показано, что в диапазоне концентраций хлорида натрия 0.2 - 2.2 моль/л образования каких-либо хлоридных комплексов меди в диапазоне температур раствора 25 - 75 °C не наблюдается: с повышением температуры в диапазоне от 125 до 175 °C начинают доминировать частицы  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2^0$ ; при очень высоких концентрациях хлорида - до 5 моль/л в температурном интервале 25 - 75 °C преобладают частицы состава  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Cl}_2^-$ ; однако с повышением температуры до 175 °C частицы  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2^0$  снова начинают преобладать за счет образования ионных пар Na-Cl.

В работе [39] методом EXAFS исследовано состояние  $\text{AuCl}_2$  в хлоридных растворах. В [40] выполнен анализ состояния разновалентных хлоридных комплексов олова в растворах хлорида натрия с концентрацией от 0.5 до 2.5 моль/л в температурном интервале 25 - 250 °C. Данные по координации ионов Cu, Zn, As в растворах гидросульфида натрия приведены в [41, 42]; состояние  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$  в водных растворах исследовано методом EXAFS в [43 - 45]; в работе [46] в качестве объектов исследования рассмотрена координация аквакомплексов Mo, Co, Cd; состояние Sb и Y в хлоридных растворах исследовано в [47, 48]. Данные [40] показывают, что действи-

тельное состояние комплексов металлов, в частности Sn(II,IV) иногда заметно отличается по составу от значений, полученных на основе термодинамического моделирования: в области концентрации хлорид-ионов 0.5 - 2.5 моль/л в диапазоне температур 25 - 350 °С с ростом концентрации хлорида величина коэффициента « $n$ » в формуле  $\text{SnCl}_n^{2-n}$  растет от  $n = 3.4$  до  $n = 3.9$ , что говорит о присутствии преимущественно комплексов состава  $\text{SnCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4^{2-}$ . При повышении температуры от 250 до 350 °С комплекс состава  $\text{SnCl}_4^{2-}$  становится преобладающим. В окислительной обстановке преобладает комплекс состава  $\text{SnCl}_4^{2-}$ , что говорит о значительно более высокой, в сравнении с термодинамическим расчетом, растворимости касситерита  $\text{SnO}_2$  и возможности значительного транспорта Sn(II,IV) в гидротермальных процессах.

Особенно эффективно использование EXAFS-спектроскопии при исследовании процессов полимеризации аквакомплексов в растворах, поскольку в сочетании с методами молекулярной динамики этот метод позволяет непосредственно регистрировать изменения во внутренней координационной сфере «металл - лиганд - металл». Так, в [43] найдено прямое подтверждение полимеризации молекул  $\text{SrCl}_2$  в концентрированных хлоридных растворах, выражающееся в уменьшении расстояний Sr-O и числа гидратации с 8 до 6.

В целом данный метод является эффективным современным средством исследования состояния ионно-молекулярных и гетерогенных форм элементов в растворах, однако его использование в радиохимических и радиоэкологических исследованиях состояния микрокомпонентов, имеющих в растворах сложный гетерогенный состав в настоящее время ограничено невысокой чувствительностью и избирательностью данного метода, а также необходимостью предварительного отбора и консервации проб.

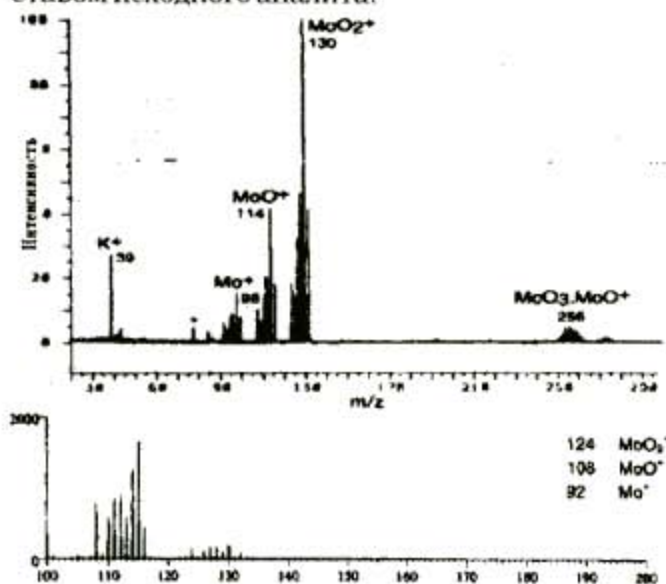
#### **Лазерная ионизационная (LMMS), статическая (S-SIMS) и электрораспылительная (ESMS) масс-спектрометрия**

Масс-спектрометрия с лазерной ионизацией (LMMS) и, в особенности, статическая масс-спектрометрия вторичных ионов (S-SIMS) в значительной степени лишены указанных выше недостатков и могут быть использованы в качестве прямых инструментальных методов определения химического состава микрокомпонентов преимущественно в адсорбированном состоянии. Согласно [49] основным механизмом получения

информации о химическом составе исследуемых веществ является характеристический масс-спектр простых ионизированных атомов и ионных кластеров, составляющих молекулы исследуемого вещества. Регистрация масс-спектров может производиться как в режиме времяпролетной масс-спектрометрии (TOF-MS), так и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Применение LMMS-масс-спектрометров с фурье-преобразованием сигнала позволяет реализовать разрешение масс-спектра  $10^5$  при чувствительности к отдельным ионам на уровне 1 ppm [49]. Инструментальные возможности SIMS в области химического анализа микроколичеств неорганических веществ более универсальны, поскольку основаны на формировании сигнала за счет бомбардировки поверхности исследуемого образца первичным пучком ионов (например,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$ ) с энергией порядка единиц кэВ, что значительно увеличивает интенсивность вторичных ионов (положительных и отрицательных) от исследуемого образца, а следовательно чувствительность метода в целом. Отличием статического варианта SIMS (S-SIMS), является использование пучка первичных частиц низкой интенсивности, что дает возможность исследовать состав соединений с предельно большим отношением массы к заряду вторичных ионов. Чувствительность метода S-SIMS может достигать диапазона  $10^{21}$  -  $10^{15}$  атом/см<sup>2</sup>. Вариант TOF-LSIMS позволяет идентифицировать состав молекул исследуемого вещества по определенному, индивидуальному для каждого соединения набору кластеров вторичных ионов, их соотношению в спектре (рис. 5.). При этом состав вторичных кластеров отражает результат взаимодействия выбитых с поверхности образца вторичных ионов с образованием более сложных кластеров. Например, масс-спектр вторичных ионов различных соединений серы представляет собой набор пиков различной интенсивности, отражает присутствие одних и тех же кластеров и индивидуален у каждого из анализируемых соединений [49, 50]. Наличие однозначного соответствия между составом образца и спектром вторичных ионов может быть использовано как метод идентификации в анализе биологических и природных твердофазных образцов, при исследовании состава комплексов [49].

Методы масс-спектрометрии являются прецизионными методами исследования молекулярного состава микрокомпонентов на уровне абсолютного содержания ниже 1 мкмоль/образец и могут применяться для оценки состояния как органических, так и неорганических ве-

ществ, прежде всего в адсорбированном состоянии. В отличие от S-SIMS, где масс-спектр представляет собой набор как исходных молекулярных состояний аналита, так и продуктов их взаимодействия со стабильными ионами в газовой фазе, в методах LSIMS вклад продуктов вторичного взаимодействия значительно меньший [49]. Оба метода взаимно дополняют друг друга по своим возможностям локального микроанализа состава поверхности (LSIMS) и определения состава в адсорбционном монослое (S-SIMS). Учитывая это, данные методы могут быть модифицированы для исследования химического состава микрокомпонентов в растворе при условии, что подготовка пробы исходного раствора для анализа позволит установить связь между детектируемым составом твердого анализируемого образца и составом исходного аналита.



**Рис.5.** Примеры TOF-LSIMS спектра  $\text{MoO}_3$  при времени задержки 400 мкс и мощности лазерного пучка  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (верх); S-SIMS спектра  $\text{MoO}_3$  при энергии первичного пучка положительных ионов  $\text{Ga}^+$  27,5 кэВ [49] (низ). Ось абсцисс - массовое число,  $m/z$ ; ось ординат - интенсивность детектируемых ионов, отн.ед.

Проблема пробоподготовки в масс-спектрометрическом исследовании состава комплексных соединений микрокомпонентов в растворе в значительной мере решается на основе метода «электро-распылительной» масс-спектрометрии (Electrospray Mass Spectrometry, ESMS). [51]. Данный метод используется для количественного определения ионов металлов в форме неорганических, органометаллических и комплексных соединений в водных растворителях и основан на оригинальном методе генерации ионных кластеров. В отличие от обсуждавшихся выше методов масс-спектрометрии, экспериментальная ценность метода ESMS состоит в том, что элект-

рораспыление исследуемой среды обеспечивает перевод в газовую фазу ионов и молекул, первоначально существующих в исследуемом растворе. Это осуществляется за счет двух основных процессов - создание заряженных микрокапель раствора и перенос ионов исследуемых элементов из микрокапель в газовую фазу. Оба эти процесса обеспечивают сохранение первоначальной информации о химическом состоянии аналита - микрокомпонента, его составе и степени окисления. Заряженные микрокапли возникают вследствие пропускания раствора с исследуемыми микроэлементами через токопроводящий капилляр с внутренним сечением около 100 мкм находящийся под потенциалом 2-4 кВ относительно противозэлектрода - как правило пробоотборного конуса масс-спектрометра. Под действием электрического поля высокой напряженности происходит разделение зарядов в поверхностном слое электролита микрокапли - она обогащается положительными ионами, приобретая избыточный положительный заряд. Возрастание потенциала в области среза капилляра ведет к интенсивному уносу положительных ионов с поверхности микрокапель, испарению поверхностного слоя мениска жидкости в капилляре, вследствие чего мениск жидкости приобретает характерную конусообразную форму (конус Тейлора) [52]. За счет электрофоретического движения жидкости в приповерхностной области, поверхностный заряженный слой вытягивается в виде тонкой (1-10 мкм) нити в направлении пробоотборного конуса масс-спектрометра, разбивается на положительно заряженные микрокапли и формирует конус в устойчивом режиме электрораспыления. Определяемые затем положительные ионы возникают вследствие самопроизвольного последовательного дробления заряженных микрокапель до размеров субнаночастиц в электрическом поле высокой напряженности [53].

Масс-спектрометрическое определение отношения массы к заряду формирующихся таким образом частиц позволяет проводить инструментальное исследование химического состояния микроэлементов в растворах на основе баз стандартных образцов. В обзоре [51] отмечается, что область применения ESMS включает исследование молекулярных реакций в газовой фазе, реакций образования биоорганических и органометаллических комплексов в неводных растворителях. В последнее время этот список пополнился заметным числом работ по изучению степени окисления металлов и химического состава металлокомплексов. Основными проблемами при



этом оказываются пробоподготовка природных образцов и соблюдение воспроизводимых инструментальных условий получения масс-спектров, поскольку эти операции значительно влияют на состав и соотношение регистрируемых ионов. Метод позволяет, в частности, получать информацию о степени окисления металлов - микрокомпонентов в водных растворах, о присутствии моно- и полиатомных анионов (нитраты, роданиды, хроматы, перманганаты, оксо-галогениды, различные серо-кислородные анионы и т.д.), комплексов переходных металлов с неорганическими и органическими лигандами. Недостатком количественного варианта данного метода является сильная зависимость воспроизводимости и чувствительности определения кластеров исследуемых микроэлементов от электропроводности исследуемого раствора. Сдерживающим фактором количественного анализа химического состава микроэлементов в относительно простых по матричному составу растворах остается невысокий (3-4 порядка величины концентрации) динамический диапазон изменения сигнала при его формировании методом ESMS. Устранение этих ограничений можно достичь одновременным распылением дополнительного фонового раствора электролита, что позволяет исследовать химический состав микроэлементов на уровне  $10^{-8}$  моль/л [51].

Исследование химического состояния микрокомпонентов на основе инструментального метода ESMS в реальных природных многокомпонентных растворах является достаточно трудной задачей в связи с проблемой возрастания отношения «сигнал/шум» в масс-спектрах из-за наложений от посторонних ионов и матричного эффекта. Наиболее успешным решением проблемы отделения аналита от матричных элементов может, по мнению авторов [51, 54] служить использование методов предварительного разделения ионов и их химических форм, например с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и других комбинированных методов.

### **Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)**

Одними из наиболее адекватных инструментальных методов исследования и определения ионно-молекулярного состояния микрокомпонентов в природных водных растворах являются электрохимические методы, среди которых лидирующее место принадлежит инверсионной вольтамперометрии (ИВА) [55]. Основные достоинства инверсионной вольтамперометрии применительно к исследованию природной воды - это селективность применяемых методик в отноше-

нии отдельных химических форм микроэлементов и высокие пределы обнаружения микроэлементов. Вследствие этого, а также относительно низкой себестоимости элементопределений, возможностям автоматизации процесса получения аналитической информации, миниатюрности оборудования ИВА является удобным средством исследования в полевых условиях, длительного непрерывного анализа и построения карт распределения содержания отдельных форм данного микроэлемента в морской или пресной воде в надводном и подводном вариантах [55].

В методах ИВА стадии предварительного концентрирования микрокомпонента из водной фазы сочетаются с последующими стадиями катодного или анодного растворения накопленного на рабочем электроде аналита. Использование такого многостадийного процесса позволяет достигать пределов определения микрокомпонентов в морской воде на уровне  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  моль/л в многоэлементном варианте [55]. Современные полярографы представляют собой компьютеризованные трехэлектродные системы (рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения), где в качестве рабочего используют капельный ртутный электрод, электрод с висячей каплей, или вращающийся пленочный ртутный электрод. В первом случае преимуществом измерений является возможность работы с постоянно обновляющейся поверхностью рабочего электрода, что обеспечивает высокую воспроизводимость анализа. Во втором варианте, реализуемом обычно путем электроосаждения ртути на поверхность стеклоуглерода, графита, металлических проводников (золото, иридий), графитовую нить, достигается повышенная чувствительность из-за высокого отношения поверхности рабочего электрода к объему раствора. В последние годы достигнут прогресс в применении ртутных (осаждение на углеродную нить, иридиевую проволоку), золотых микроэлектродов размером менее 10 мкм. Они характеризуются значительно меньшим, в сравнении с традиционными аналогами, влиянием емкостного тока и повышенным отношением «сигнал/шум», что позволяет выполнять определение микроэлементов в растворе на уровне  $<10^{-10}$  моль/л за счет улучшения эффективности осаждения на рабочий электрод и подавлении диффузионных осложнений. Режим инверсионной вольтамперометрии с анодной поляризацией (ASV) успешно применяют для анализа относительно высоких содержаний Cu, Cd, Pb, Zn, Tl в морской воде из-за отрицательного влияния наложения сигналов от мешающих элементов [55].

Рекомендуется увеличивать отрицательный потенциал на стадии осаждения металлов на 0,3 - 0,4 В выше потенциала восстановления. После накопления определяемого микроэлемента в форме амальгамы на восстановительной стадии, последующая анодная поляризация рабочего микроэлектрода приводит к окислению восстановленной формы определяемого микроэлемента, что обеспечивает одновременно количественную аналитическую информацию о его содержании на электроде и качественный анализ типа определяемого металла (величина потенциала окисления является индивидуальной характеристикой определяемого элемента). Метод требует применения дополнительных аналитических операций калибровки и стандартизации измерений, поскольку высота анодных пиков и их положение на шкале потенциалов зависит от ионной силы раствора, состава и концентрации присутствующих в растворе лигандов. ИВА с катодной поляризацией и адсорбцией аналита (AdCSV) является более чувствительным вариантом данного метода, применяемым в тех случаях, когда традиционный вариант инверсионной вольтамперометрии не дает результата. Повышение чувствительности достигается введением в раствор специфического лиганда, роль которого состоит в образовании относительно устойчивого комплексного иона с определяемым микроэлементом, способного адсорбироваться поверхностью рабочего электрода при постоянном потенциале, и далее участвовать в восстановительном редокс-процессе. Восстановление ведут как правило с линейной разверткой по амплитуде и, в случае обратимой электрохимической стадии разрядки, с квадратной формой высокочастотной переменноточковой составляющей. Последнее обеспечивает подавление мешающих емкостных токов, конкурентной стадии восстановления адсорбированного кислорода, улучшает быстроту анализа. Все эти приемы создают условия для достижения весьма высоких пределов определения металлов ( $10^{-12}$  моль/л для Co, Pt, Ti в морской воде. [55]).

Высокая чувствительность в определении следовых количеств веществ делает ИВА удобным инструментальным методом исследования форм химического состояния микрокомпонентов в водных растворах, природной воде (речной, озерной, морской). Так, естественный уровень концентрации многих переходных металлов в природной воде (Co, Cu, Fe, Zn) хотя и является чрезвычайно низким, однако сильно влияет на естественные биохимические процессы с участием гидробион-

тов [56 - 58]. Для этих металлов наиболее биоактивными и токсичными формами являются простые аква-ионы, т.к. они проникают через клеточные мембраны фитопланктона и водорослей, тогда как их комплексы с органическими лигандами (гуминовыми и фульвокислотами, ЭДТА и др.) такой способностью не обладают и их присутствие в водных растворах понижает биовосприимчивость микроорганизмов к этим металлам. При изучении бионеорганических процессов обмена ИВА является одним из немногих инструментальных методов, позволяющих определять валентность микроэлементов в растворе, отдельно определять долю свободных и химически связанных в органические комплексы форм отдельных микроэлементов в природной воде на уровне  $10^{-9}$  моль/л [59 - 74]. Например, методом AdCSV показано, что естественное содержание Cr(VI) в воде средиземного моря согласуется с термодинамическим расчетом концентрации наиболее устойчивой формы хрома  $CrO_4^{2-}$  в растворе, насыщенном кислородом. Однако определение общего содержания хрома в морской воде после разрушения его органических комплексов ультрафиолетовым излучением, а также сорбционного отделения Cr(III) показывает, что в натуральной морской воде присутствуют ионы Cr(III) и Cr(VI) (рис.6). Наличие восстановленного хрома связывают с фотохимическим восстановлением  $CrCl_2^+$ -ионов в поверхностном слое морской воды [60].

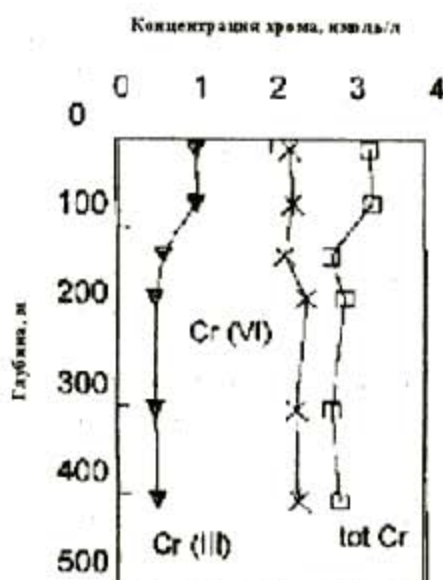


Рис.6. Определенный методом адсорбционной катодной ИВА (AdCSV) профиль по глубине концентрации хрома в виде Cr(III), Cr(VI) и общего (tot) из района западной части Средиземного моря [55,60]

Соотношение свободных и комплексных ионов металлов может быть измерено как ASV, так и AdCSV методами. В первом случае определяют равновесную концентрацию акваиона и его лабильных комплексов с неорганическими и органическим лигандами. Для определения химической природы органических лигандов применяют вторую группу методов в условиях организации конкурентного комплексообразования вводимого лиганда с известной схемой комплексообразования и природных лигандов в исследуемом растворе. По результатам измерения концентрации свободного и связанного состояний микрокомпонента вычисляют условную концентрационную константу его комплексообразования с природными лигандами. Как отмечается в [55], реальный состав органических (прежде всего биоорганических) комплексов большинства микроэлементов в морской, как и в пресной воде не известен, но наиболее вероятными источниками поставки органического вещества лигандов считают водоросли и продукты биодеструкции фитопланктона. Например, по данным ИВА более 99 % растворенного Fe связано с органическим лигандами и характеризуется условной константой комплексообразования  $K_{\text{L}} = 10^{18}$ . Применение ИВА сочетанием прямого определения концентрации микрокомпонентов с их предварительным фильтрационным фракционированием позволяет определить соотношение ионно-молекулярных и коллоидных форм исследуемого металла.

#### **Комбинированные методы определения ионных форм состояния**

Рассмотренные выше инструментальные методы, несмотря на индивидуальные преимущества и недостатки, обладают общим для них качеством - возможностью непосредственного определения химического состава микроэлементов в водных растворах. Обширная группа химико-инструментальных методов изучения состояния микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах основана на технике химического разделения индивидуальных форм соединений в растворах методами ионного обмена, экстракции, электрофореза, тонкослойной хроматографии, диализа, осмоса и электроосмоса, электрохимическими методами, ультрафильтрацией, ультрацентрифугированием с последующим определением отдельных форм средствами радиохимического анализа [7, 9, 75 - 84].

В связи с появлением высокочувствительных приборов электрохимического, эмиссионного и

масс-спектрометрического анализа одним из ведущих направлений в изучении состояния микроэлементов в природных растворах стала техника разделения индивидуальных форм микроэлементов с указанными высокочувствительными приборными методами детектирования разделенных микроэлементов.

Среди **хроматографических** методов, как наиболее развитых, следует отметить результаты определения химического состояния Cr(VI) и W(VI) с помощью экстракционного выделения их комплексов с рутином (кварцетин-3 $\beta$ -рутинозидом) в присутствии ацетил-триметиламмония, методики определения валентности и химического состава молекулярных и катионных комплексов As(III,V), моно-, диметиларсония, арсенобентана, и ряда других его органических производных, органических и неорганических производных Se(IV,VI), Pb(II), Hg(II), Sn(III,IV), Cr(III,VI) [85]. Разнообразная и зачастую трудоемкая многостадийная техника разделения и независимого определения отдельных химических форм указанных микроэлементов в водных средах выполняется с помощью программированного контроля хроматографического процесса, применения стандартных образцов состояния и состава микрокомпонентов в исследуемой или близкой по составу среде. Достижимая комбинированными методами чувствительность к отдельным химическим формам составляет как правило диапазон (10,0 - 0,01) мкг/л для систем, в которых заранее известен химический состав определяемых комплексов. В работе [86] приведен обзор работ, выполненных за последнее десятилетие в области применения хроматографических методов с масс-спектрометрическим окончанием при определении химического состава микрокомпонентов в природных объектах. Это разделение в колонках с обращенными фазами, ионообменная сорбция, сорбция ионных пар и гель-фильтрация. Последний метод может быть использован для определения совместного поведения и степени закомплексованности ионов металлов в природных растворах в присутствии растворенных органических веществ, если гель-фильтрация с масс-спектрометрическим окончанием сочетается с одновременным определением содержания общего углерода (например методом адсорбции в ультрафиолетовой области спектра) в выходящих из колонки фракциях раствора. На основании характера вариации концентрации тяжелых металлов и углерода органических веществ и их относительной молекулярной массы могут быть сделаны качественные выводы о токсичности комплексов тя-

железных металлов, их геохимической подвижности и биоактивности [86].

Воспроизводимость и селективность совмещенных с масс-спектрометром систем высокоэффективной жидкостной хроматографии способствовало появлению на рынке аналитических приборов переносных комплексов определения химического состояния отдельных микроэлементов. Такой комплект включает микроколонку для ВЭЖХ, аппаратно совмещаемую с масс-спектрометром, что позволяет определять концентрацию отдельных валентных форм таких биоактивных микроэлементов как Cr, Se, As.

Комбинированные методы, основанные на применении ВЭЖХ совместно с масс-спектрометрическим окончанием, начинают активно конкурировать с традиционными радиохимическими методами анализа изотопного и элементного состава в технологии переработки и захоронения отработанного ядерного топлива, создавая перспективу для определения форм миграции как радионуклидов середины периодической системы, так и актиноидов [87 - 93].

В частности, поскольку Am и Cm являются стратегическими элементами и составляют значительную часть нейтронной и альфа-активности при переработке ядерного топлива, обладают высокой миграционной способностью и радиотоксичностью, прецизионный контроль содержания их изотопов в продуктах переработки и на стадии захоронения отходов считается важной составной частью обеспечения технологической безопасности. В [94] показана возможность применения комбинированных методов с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой или термоионизационной масс-спектрометрии с предварительным разделением ионных комплексов U, Am, Cm методом ВЭЖХ и последующим определением изотопных отношений  $^{241}\text{Am}/^{238}\text{U}$ ,  $^{244}\text{Cm}/^{238}\text{U}$  в отдельных химически чистых фракциях с использованием двойного изотопного разбавления. Химическое разделение U и Pu проводилось в анионообменной колонке, разделение Am и Cm - колоночной экстракционной хроматографией с обращенными фазами (неподвижная фаза - водородная форма 2-гидрокси-2-метилбутирата, подвижная фаза - технологический раствор с добавлением аммиака). Благодаря применению данного комбинированного метода в пределах изотопных отношений от 1 до 0.001 достигается погрешность определения 2.5 %.

Основное число работ по исследованию состояния комбинированными методами построено на

применении стандартных образцов состояния, в которых исследуемый микроэлемент находится в подлежащей определению химически стабильной форме (например, алкилпроизводные олова, ртути, мышьяка). Их относительная «инертность» позволяет не учитывать влияние посторонних компонентов - потенциальных лигандов и комплексообразователей при добавлении аликвоты стандарта в исследуемый раствор, и считать таким образом химический состав априорно заданным [95]. С другой стороны, состав и соотношение форм состояния микрокомпонентов в природных водных экосистемах определяется значительно большим набором параметров, включающих присутствие ионодисперсных и коллоидных частиц, взвесей органического и минерального происхождения, гидробионтов. Это делает химическое состояние микрокомпонентов более лабильным, а априорную информацию о нем значительно менее определенной, как и выбор стандартных образцов состояния.

Примером использования комбинированных методов определения состояния органо-неорганических комплексов металлов на основе селективной ионообменной сорбции является работа [96], показывающая возможности и ограничения при исследовании состояния в случае образования микрокомпонентами - Mn, Ni, Cd, Cu комплексов с лигандами заранее неизвестного состава. В цитируемой работе в качестве селективного ионита использована хелатообразующая смола Chelex-100 с иминодиацетатными группами, применяемая для сорбции микрокомпонентов из водных сред сложного состава. Состояние ионов указанных элементов в морской воде (Лигурийское море, Италия) оценивается по экспериментально определяемому коэффициенту побочных реакций комплексообразования на основании процедуры «ионообменного титрования» исследуемого раствора селективным ионитом в статических условиях. По результатам титрования определяется содержание исследуемых элементов, сорбированных фазой ионита как функция отношения объема раствора и ионита. Общая концентрация элемента в стандартизованной по составу и исследуемой природной системе, а также коэффициент побочных реакций определяются из экспериментальных данных на основе математического расчета коэффициентов модели ионообменной сорбции. Сходимость результатов измерения общей концентрации в рамках предложенной авторами методики служит критерием достоверности определения степени комплексообразования микрокомпонента лигандами

неизвестной природы в морской воде. Поскольку предварительно морскую воду подвергают очистке от взвешенных и отчасти коллоидных частиц, получаемая информация позволяет количественно характеризовать соотношение простых и комплексных ионов Mn, Ni, Cd, Cu в морской воде но не дает информации о составе и природе комплексов. Методика ионообменного титрования, примененная теми же авторами для исследования физико-химического состояния микроколичеств алюминия в питьевой воде [97], позволила им выявить наличие, помимо аквагидрохсокомплексов, весьма устойчивых комплексов алюминия сложного состава в области pH 6 - 7.

Возможности комбинированных хроматографических методов разделения объективно позволяют детально изучать состояние отдельных ионных частиц исследуемого микрокомпонента, выполнять химическую идентификацию его валентного состояния, состава координационной сферы как в модельных, так и природных водных системах [97 - 100].

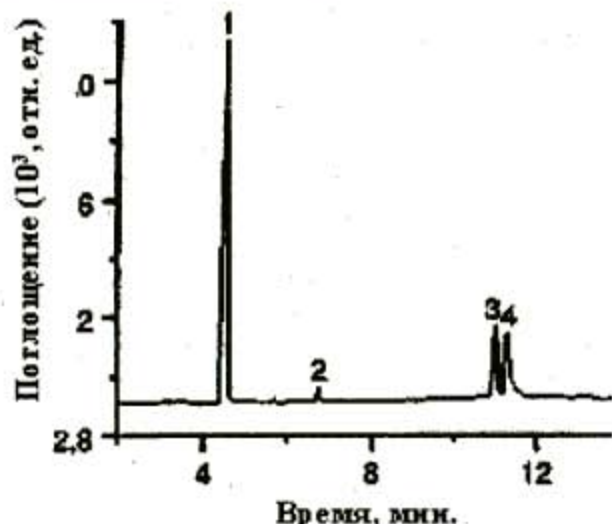
Исследование форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов, основанное на анализе *электрофоретической подвижности* ионов и коллоидов в свободном электролите и в пористой среде, является классическим методом, имеющим давнюю практику и развитый теоретический и методический аппарат [7, 9, 77, 78]. За последнее десятилетие практика в области анализа состояния микрокомпонентов значительно расширилась за счет разработки и выпуска коммерческих приборов, основанных на применении техники капиллярного электрофореза [101 - 104]. Капиллярный электрофорез успешно применяется как в радиохимии, так и в экологических, биохимических исследованиях с целью определения валентного состояния индивидуальных катионов и анионов, комплексов металлов с неорганическими и органическими лигандами, оксоанионов, органометаллических соединений в модельных и реальных природных растворах [102 - 104].

Разделение в методе капиллярного электрофореза, как и в его классических вариантах, основано на различии в миграции заряженных ионных частиц аналита вдоль капилляра, заполненного раствором электролита. Благодаря малому различию диаметра капилляра и ширины области электростатического градиента двойного электрического слоя вблизи стенок капилляра, на результирующую подвижность ионов в капилляре оказывают одновременное влияние электрофоретический и электроосмотический потоки электролита.

Применяются две главных разновидности *капиллярного электрофореза* - зонный электрофорез в свободном электролите и электрокинетическая мицеллярная хроматография. В первом случае, применяемом наиболее широко для исследования состояния относительно компактных неорганических ионов в водных средах, за разделение индивидуальных химических форм микрокомпонента отвечает прежде всего отношение заряда сольватированного иона к размеру его сольватной оболочки. Вторая разновидность основана на том же принципе, но ориентирована на разделение мицеллярных (коллоидных) растворов и ее эффективность определяется в основном зарядом мицелл, а также механизмами распределения молекулярных форм исследуемого микрокомпонента между электролитом и мицеллами. Особенность движения электролита в капилляре приводит к необходимости нивелирования за счет состава раствора электроосмотических процессов в пристеночной области в целях наиболее эффективного разделения катионов и одновременного обеспечения выхода в измерительный тракт как катионной, так и анионной части аналита [103]. Наиболее эффективно применение капиллярного электрофореза в случаях ожидаемого одновременного присутствия аналита в форме акваиона, заряженных комплексов и коллоидных частиц. Как и в случае электрофореза в свободном объеме, на эффективность разделения отдельных неорганических форм аналита оказывают значительное влияние конкуренция кинетических факторов взаимодействия иона комплексообразователя с лигандами и электромиграционного переноса в среде [77, 102, 103]. Методы электрокинетической мицеллярной хроматографии используются при исследовании биоактивности неорганических комплексов и ионов, однако проблемы интерпретации результатов изучения состояния форм аналита при одновременном или параллельном определении индивидуальных форм микрокомпонента и концентрации биомолекул в выходящих фракциях аналита остаются до сих пор предметом обсуждения, как и в случае комбинированных методов на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

В работах [102 - 104] приводится перечень результатов разделения и определения с помощью комбинированных методов на основе капиллярного электрофореза форм химического состояния микрокомпонентов, в основном биоактивных металлов - Se(IV,VI), As(III,V), Sn(II,IV), Hg(0,I,II), Cr(III,VI), Fe(II,III), Ir(III), Rh(IV), Pt(II,IV), V(IV,V).

Eu(III), Gd(III), комплексов Al(III), Zn(II), Co(II,III) и ряда их алкил-производных, amino-, циано-, хлоро-, ацетатных комплексов в искусственных растворах, речной, морской и дождевой воде, почвенных вытяжках, жидких радиоактивных отходах, биологических средах на микроколонках из плавленного кварца. Примером эффективности может служить методика определения разновалентных форм хрома в деминерализованных растворах, где разделение достигается за счет перевода катионных форм Cr(III) в форму анионного комплекса (рис. 7) [105].



**Рис.7.** Совместное определение Cr(III) и Cr(VI) в промывной воде методом капиллярного электрофореза на колонке из плавленного кварца. Условия разделения: внутренний диаметр колонки - 75 мкм, длина - 50 см; электролит - формиатный буфер с pH=3,8 и 1,0 ммоль/л CDТА; подаваемое напряжение - 20 кВ; прямое определение на УФ-детекторе при длине волны 214 нм.

Пики: (1) Cr(VI); (2) Cu-CDТА; (3) Cr(III)-CDТА; (4) Fe(III)-CDТА+Co(III)-CDТА; CDТА - 1,2-циклогексил-диэтилтетрауксусная кислота [103, 105]

Обсуждая перспективы капиллярного электрофореза, как самостоятельного аналитического метода, отмечается недостаточная чувствительность регистрирующей части метода (без применения масс-спектрального окончания), необходимость перехода на высокопроизводительные спектральные методы детектирования аналита, развития адекватных, преимущественно автоматизированных методов пробоотбора и пробоподготовки анализируемой среды, усиления роли контроля качества получаемой аналитической информации и расширения базы стандартных образцов состояния для отдельных микроэлементов и сред [102 - 104].

#### Комбинированные методы определения коллоидного состояния микрокомпонентов

В последнее десятилетие в области радиохимии, гидрогеохимии и экологии появились многочисленные работы, направленные на оценку роли и реакционной способности коллоиднодисперсной части физико-химического состояния микрокомпонентов в их общей миграции в водных растворах [108 - 139]. До середины 50-х годов эти исследования носили преимущественно академический характер и формировали теоретические основы и методологию одного из разделов фундаментальной радиохимии. Интенсивный рост объемов и естественная эволюция технологических производств ядерно-топливного цикла привели к тому, что радиохимия и радиозология столкнулась с необходимостью решения практических задач предотвращения миграции радионуклидов и прежде всего делящихся материалов из мест их хранения, переработки и захоронения. Как отмечается в [106], способность ядерно-химической технологии ослабить загрязнение радионуклидами поверхностных и грунтовых вод определяется достигнутой степенью понимания механизмов и путей транспорта радионуклидов в техногенной и природной среде.

Накопленные к настоящему времени факты показывают, что коллоидные формы микроэлементов и радионуклидов присутствуют в природных, в частности грунтовых водах повсеместно. Такие их физико-химические свойства, как низкий поверхностный заряд и наноразмеры, обеспечивают даже усиление миграции коллоидных форм микроэлементов в тех средах, где ионно-молекулярные формы удерживаются на естественных геохимических барьерах. Так, изотопы Pu, одного из самых токсичных и радиотоксичных элементов способны в зависимости от концентрации образовывать в искусственных водных растворах полимерные и коллоидные формы (истинные коллоиды и/или коллоиды сорбционного типа [7 - 9, 75]). Попадание изотопов этого элемента в природную среду в результате испытаний ядерного оружия, его производства и штатных ситуаций на атомных электростанциях также приводит к образованию в качестве равновесных или стабильных подвижных коллоидных форм плутония в подземных и грунтовых водах. Причем, если традиционная геохимическая точка зрения предполагает возможность удержания коллоидных форм микрокомпонентов горными породами при их инфильтрации водными растворами, то реальное поведение радионуклидов Pu в природной среде указывает на значительный (до единиц километров от первоначального места локализации) перенос коллоидных форм изотопов  $^{240}$ ,  $^{239}$ Pu [105] через горные поро-

ды и почву. Показано, что коллоидные формы долгоживущих радионуклидов Cs, Sr, U, Pu, Am играют определяющую роль в радиоэкологическом состоянии природных и технических водоемов России, в частности Южного Урала. Их поведение согласуется с химическим состоянием и геохимическим поведением стабильных элементов [5, 6, 20, 21]. Эти факты указывают на необходимость более глубокого изучения природы реакционной способности коллоидных форм микрокомпонентов в водных и водно-органических средах, дальнейшего исследования фундаментальных физико-химических процессов с участием микрокомпонентов и следовых коллоидов.

Необходимым условием эффективного изучения ионно-коллоидных превращений с участием микрокомпонентов является использование современной инструментальной и методической базы их исследований, устранение междисциплинарных границ исследований в рамках смежных научных направлений (радиохимия, геохимия, экология, биохимия).

Следуя этому принципу можно констатировать, что суммарное число работ, выполненных в рамках исследования состояния и миграции ионно-коллоидных форм, динамика публикаций в научной литературе говорит о росте интереса к проблеме исследования реакционной способности коллоидов как в прикладном, инструментальном, так и теоретическом аспектах [106 - 124].

Основной способ исследования коллоидного состояния микрокомпонентов в водных средах основан на использовании принципа **ультрафильтрации**. С развитием технологии производства фильтрующих материалов на химически стойкой основе с набором размеров пор от единиц до десятков тысяч нанометров появились коммерческие фильтрующие установки, использующие как традиционную фронтальную фильтрацию, так и новую технику, - т.н. **поперечнотокковую фильтрацию** (cross-flow filtration), дающую благодаря более выгодной гидродинамике анализируемого потока значительные преимущества в изучении гранулометрического распределения коллоидных частиц, их заряда и химической природы [114 - 124].

Принцип поперечной фильтрации состоит в разделении коллоидных частиц с объемной концентрацией  $C_B$  на поверхности мембранного фильтра, при условии что движение входного коллоидного раствора происходит латерально поверхности пористой мембраны, а фильтрация осуществляется тангенциально стенке под действием градиента гидростатического давления ( $\Delta P$ ),

возникающего в пристеночной пленке жидкости за счет концентрационной поляризации и изменения проникающего фильтрационного потока ( $J$ ), рис. 8. Падение потока согласно пленочной модели фильтрации связано с концентрационными параметрами коллоидного раствора соотношением (2)

$$J = k_{mf} \ln \left( \frac{C_w - C_p}{C_B - C_p} \right) \quad (2)$$

в котором  $C_w$  - концентрация коллоидных частиц у стенки,  $C_p$  - концентрация в прошедшем мембрану потоке,  $k_{mf}$  - коэффициент массопереноса, определяемый экспериментально, либо на основе эмпирических соотношений гидродинамики. Исходный поток анализируемой жидкости в процессе поперечной фильтрации разделяется на две составляющих - проникающий (*permeate*) и задержанный (*retentate*) потоки, соотношение концентраций в которых и несет информацию о содержании в исходном потоке коллоидной фракции с отсекаемым размером частиц, эквивалентным диаметру пор мембраны (рис.8) [122].

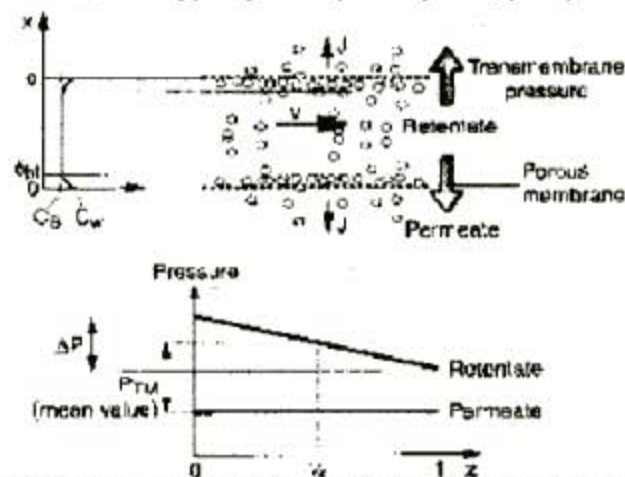


Рис.8. Принцип поперечнотокковой (cross-flow) фильтрации и изменение концентрационного профиля в элементе фильтра [122].

Ось абсцисс ( $z$ ) - координата вектора продольного потока; ось ординат - координата вектора давления в потоке. **Transfer membrane pressure** - направление давления в мембране; **Permeate** - проникающий поток; **Retentate** - задержанный потоки; **PTM(mean value)**- среднее значение давления

Сравнение целлюлозных (Millipore Pre-scale CFF) и полисульфоновых (Amicon CFF) коммерческих фильтров в режиме поперечнотокковой фильтрации [124] говорит об их близкой эффективности: оба типа фильтров удерживают до 91% коллоидных частиц с отсекаемым размером, указанным в их паспортных данных; так фильтры на 1 килодальтон (кДа) отделяют из морской воды основную часть стандартного коллоидного раствора декстрина с номинальной молекулярной массой 3000.

хотя для полисульфоновых мембран характерна потеря до 30 % декстриновых коллоидов за счет их сорбции в материале фильтра и в обоих случаях значительны потери коллоидов на основе протенинов (лактальбумина). Доля коллоидов органического углерода, введенного в виде стандарта в морскую воду, определяется достаточно достоверно, хотя в реальной морской воде наблюдается пропуск некоторой доли как низко-, так и высокомолекулярной фракций коллоидов при поперечной ультрафильтрации [124, 125].

Исследование методом ультрафильтрации органико-неорганических коллоидов, создаваемых присутствующим в морской воде  $^{230,234}\text{Th}$  показывают, что одновременно с физическим разделением ионной и коллоидной фракций тория на мембранных фильтрах с размером пор  $< 10$  кДа наблюдается адсорбция микроколичеств тория и его физическое взаимодействие с материалом мембран (полисульфоновых, полипропиленовых и др.) [124]. Адсорбционные потери тем выше, чем меньше в пробе морской воды концентрация органического углерода, и не подавляются при кислотной обработке мембран. В целом, изменение доли коллоидной фракции  $^{234}\text{Th}$  совпадает с изменением концентрации коллоидной фракции органического углерода с размером  $> 10$  кДа (рис.9).

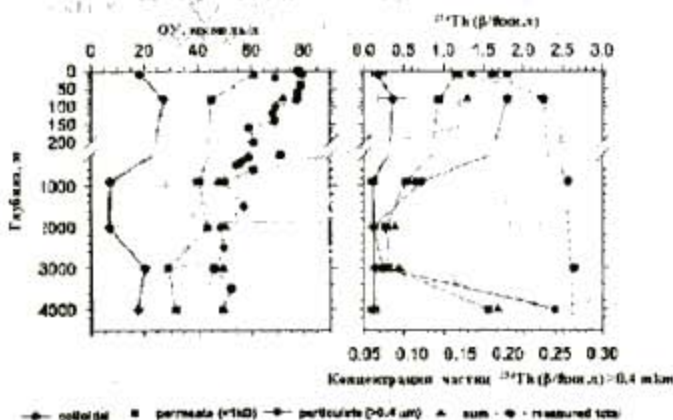


Рис.9. Распределение форм органического углерода (ОУ) и  $^{234}\text{Th}$  по глубине в морской воде (Бермуды, 1995) [124]. Концентрация: черные точки - коллоидной фракции; квадраты - раствора, прошедшего через поры  $< 1$  кДа; серые кружки - взвеси с размером  $> 0,4$  мкм; серые треугольники - суммарная концентрация; серые гексагональные точки - измеренное общее содержание

Используя комбинированные методы фронтальной или поперечной ультрафильтрации и контроля размеров и заряда частиц на основе динамического рассеяния света (корреляционной лазерной фотоспектроскопии определения среднего размера частиц), доплеровского электрофореза (основанный на доплеровском сдвиге час-

тоты рассеянного излучения от коллоидной частицы при попадании ее в область когерентного взаимодействия двух лазерных пучков одинаковой интенсивности и частоты; доплеровский сдвиг пропорционален электрофоретической подвижности коллоидной частицы), можно определить не только основные коллоидно-химические характеристики, но и кислотно-основные свойства коллоидов [114]. Показана возможность перенесения природных коллоидных частиц из зоны эстуария (гидрохимической границы река - море) в раствор электролита с последующим определением кислотно-основных свойств сконцентрированных коллоидов. На основании совпадения значений констант кислотно-основного взаимодействия обменных групп исследованного коллоида с аналогичными параметрами гуминовых кислот, извлеченных из той же пробы воды, сделан вывод о природе органического коллоидного вещества в речной воде и определен диапазон размеров органических коллоидов (2-3000 нм) в растворе электролита после фильтрационного концентрирования; размер частиц увеличивается со временем и уменьшается с ростом pH электролита. Кислотно-основное поведение свежеприготовленных концентратов природного органического коллоида частично отличается от поведения гуминовых кислот, что авторы [114] связывают с возможным более сложным составом природных коллоидов, которые могут образовываться в результате взаимодействия компактных органических коллоидов с поверхностью более крупных частиц коллоидного гидроксида железа.

Такой механизм наблюдается, например, при сорбции гуминовых кислот поверхностью частиц бёмита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) и состоит на начальном этапе в анионообменной реакции лигандов, а затем в конденсации органической кислоты на поверхности неорганического гидроксида [126]. Ионно-обменно-конденсационный механизм взаимодействия органических и неорганических коллоидов рассматривается как более сложная разновидность координационного взаимодействия «металл - лиганд» [127], характерная для микрокомпонентов с высокими значениями констант гидролиза (в частности для высокозарядных ионов переходных металлов, актинидов [128 - 130]). Он известен как процесс гетеронуклеации следовых коллоидов [9], при котором возникающие неорганические коллоиды способны инициировать процесс агрегации и коагуляции контактируя в природных условиях с коллоидным органическим веществом [130].



Реальная картина стадийности коллоидного взаимодействия в природных водных системах осложняется тем, что гидроксидные неорганические коллоиды представляют собой одновременно псевдоколлоидное состояние для большинства переходных металлов и радионуклидов в следовых количествах [107 - 114]. Миграция таких комплексных наноразмерных частиц в почвенной среде в присутствии природного органического вещества гуминовых кислот значительно усиливается и становится одним из важнейших механизмов миграции микрокомпонентов и радионуклидов в природных водах [106, 107, 130, 131].

Дискретный характер фракционного анализа коллоидного состояния микроэлементов в методах фронтальной и поперечной ультрафильтрации не позволяет оценить спектр распределения коллоидных частиц по размерам, и следовательно учесть в полной мере фактор размера в физико-химическом состоянии и анализе явления миграции микрокомпонентов. К недостаткам фильтрационных методов относятся также низкое разрешение частиц по размерам, склонность к забивке отверстий пор.

Согласно [132-139] эти недостатки устраняются в комбинированном методе, основанном на сочетании **седиментационного разделения коллоидов в центробежном поле** с масс-спектрометрическим детектированием элементного состава отдельных коллоидных фракций в потоке (Sedimentation FieldFlow Fractionation - SdFFF). Метод построен на одновременном воздействии на капилляр с исследуемым коллоидным раствором тангенциального центробежного поля и продольного осесимметричного поля давлений в капилляре с параболическим распределение скоростей потока (рис. 10).

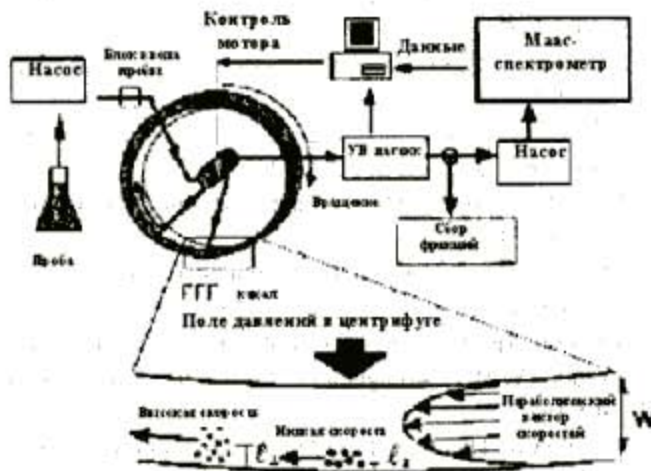


Рис.10. Схема метода SdFFF с масс-спектрометрическим (ICP-MS) детектированием состава коллоидов и аппаратурное оформление [138]

При воздействии обоих полей на поток коллоидные частицы разделяются на фракционные составляющие и последовательно элюируются в маточном растворе из капилляра. Концентрацию коллоидных частиц в элюате определяют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) или по поглощению органического вещества в ультрафиолетовой области спектра (УФ). Поскольку метод дает значительное концентрирование коллоидных фракций, для более детального исследования их состояния фракции элюата могут быть переданы на анализ состава коллоидных частиц методами сканирующей туннельной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии [133 - 139].

Благодаря наличию количественной модели движения сферических коллоидных частиц в поле действия сил, данный метод обеспечивает возможность построения дифференциальной кривой распределения коллоидных частиц по фракциям (объемам) элюата или времени элюирования с последующим пересчетом этих данных на диаметр сферических частиц (рис. 11). Применение высокочувствительной системы детектирования позволяет исследовать фракционный состав полиэлементных коллоидов с концентрацией менее 100 мкг/л.



Рис.11. Пример дифференциального распределения коллоидов органического углерода и алюминия от времени элюирования (низ) и диаметра частиц (верх) при анализе стандарта почвенного коллоида с размером частиц 1,0 - 0,08 мкм методом седиментационного разделения коллоидов в центробежном поле (SdFFF) с масс-спектрометрическим (ICP-MS) и спектрофотометрическим (УФ) окончанием [138]

Сравнение кривых распределения коллоидных частиц для органического углерода и отдельных элементов обеспечивает их отнесение к классам истинных коллоидов, псевдоколлоидов орга-

нической или минеральной природы. Обсуждаемый метод является одним из наиболее адекватных современных методов исследования состояния коллоидных форм микрокомпонентов, но из-за малого объема пробы (5-10 мл) применение данного метода для проточного радиохимического анализа фракционного состава почвенной вытяжки, пресной воды и других природных растворов с относительно низкой удельной активностью ограничено чувствительностью детектирующей аппаратуры.

Таким образом, можно выделить два взаимосвязанных направления в изучении физико-химического состояния микрокомпонентов в гетерогенных водных системах. Одно из них связано с появлением новых высокочувствительных методов инструментального определения физико-химических свойств индивидуальных химических соединений в жидкой фазе. Решающим фактором эффективности при таких исследованиях являются чувствительность к определенному фазовому или структурному признаку состояния, а также динамический диапазон определяемого параметра, метрологические показатели метода, включая возможность применения стандартных образцов отдельных форм состояния, экономичность и компактность аппаратного оформления. Качественное улучшение совокупности этих

признаков сделало новые инструментальные методы, появившиеся к концу 80-х годов, одной из причин роста числа исследований по проблеме состояния.

Другое направление вызвано необходимостью химического анализа состава следовых количеств соединений, локализованных в почве, геологических породах, растворенных в воде или находящихся во взвешенно-коллоидном состоянии вне пределов чувствительности современных инструментальных методов исследования. Оно связано с развитием комбинированных приемов определения химического и элементного состава, воссозданию на основе достижений прикладной радиохимии методик идентификации химического и дисперсного состава микрокомпонентов с помощью метода распределения. Здесь экспериментальные методы многоэлементного анализа состава отчасти опережают по своим возможностям теоретические методы, используемые в экспериментальной практике для количественной интерпретации связи элементного состава гетерогенных водных средах с химическим и фазовым состоянием микрокомпонентов и радионуклидов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 01-03-33177.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. // Журнал аналитической химии. 1996. Т.51, №1. С.124-130.
2. Buddemeier R.W., Hunt J.R. // UCRL-98204. Preprint. LLNL. 1988. 50 p.
3. Tompson A.F.B., Bruton C.J., Bourcier D.E., Kersting A.B., Smith D.K., Carle S.F., Pawloski G.A., Rard J.A. // MIGRATION'99. Seventh Int. Conf. On the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. 1999. Hyatt Regency Incline Village. Nevada. CA, USA. Program No. C4-03.
4. Finch R., Buck E., Fortner J., Mertz C., Wolf S., Finn P., Ebert W., Cunnane J. // MIGRATION'99. Seventh Int. Conf. On the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. 1999. Hyatt Regency Incline Village. Nevada. CA, USA. Program No. A-04.
5. Мясоедов Б.Ф. // Российский химический журнал. 1993. Т.37. С.13-25.
6. Землянухин В.И., Серебряков И.С., Шаталов В.В. // РАДИОХИМИЯ-2000. Третья Российская конференция по радиохимии. С.-Петербург. 2000. С.193-194.
7. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
8. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 300 с.
9. Beneš P., Majer V. Trace Chemistry of aqueous solutions. Prague: Academia. 1980, 252 p.
10. Berg T., Larsen E.H. // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V.363. P.431-434.
11. Modeling and study of the mechanisms of the transfer of radioactive materials from terrestrial ecosystems to and in water bodies around Chernobyl. / Experimental collaboration projects №1-5. Final Reports. EUR. 16527-16531. 1996.
12. Walz B. // Spectrochimica Acta. Part B. 1998. V.53. P.169-175.
13. Jonsson J.A., Mathiasson L. // Trends in analytical chemistry. 1999. V.18, № 5. P.318-329.
14. Han Bin Xue, Sigg L. // Analytica Chimica Acta. 1998. V. 363. P. 249-259.
15. Novotný K., Turzíkova A., Komárek J. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V.366. P.209-212.
16. Temminghoff E.J.M., Plette A.C.C., Van Eck R., Van Riemsdijk W.H. // Analytica Chimica Acta. 2000. V.417. P.149-157.
17. Plešow A., Heinrichs H. // Aquatic Geochemistry. 2000. V.6. P.347-366.
18. Carro A.M., Mejuto M.C. // Journal of Chromatography. A. 2000. V.882. P.283-307.

19. Amano H., Matsunaga T., Nagao S., Hanzawa Y., Watanabe M., Ueno T., Onuma Y. // *Organic Geochemistry*. 1999. V.30. P.437-442.
20. Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А. и др. // *Радиохимия*. 1998. Т.40, №5. С.453-461.
21. Павлоцкая Ф.И., Новиков А.П., Горяченкова Т.А. и др. // *Радиохимия*. 1998. Т.40, №5. С.463-467.
22. Moll H., Geipel G., Brendler V., Bernhard G., Nitsche H. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V. 271-273. P.765-768.
23. Bernhard G., Geipel G., Brendler V., Nitsche H. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V. 271-273. P.201-205.
24. Tiseanu C.-D., Kumke M.U., Frimmel F.H., Klenze R., Kim J.I. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1998. V.117. P.175-184.
25. Klenze R., Kim J.I., Panak P. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V. 271-273. P.746-750.
26. Fanghanel E.Th., Kim J.-I. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V.271-273. P.728-737.
27. Boens N., Hofkens J., Gensch T., Molski A., De Schryver F. // *Chemical Physics Letters*. 2000. V.318. №4-5. P.325-332.
28. Knopp R., Scherbaum F.J., Kim J.I. // *Fresenius J Anal Chem*. 1996. V.355, № P.16-20.
29. Brachmann A., Mihardja S., Wruck D.A., Palmer C.E.A. // LLNL. Preprint UCRL-JC-135555. 1999. August 11, 1999. 16 p.
30. Harrach R.J. // LLNL. Preprint UCRL-52389. MS. December 1977. 27 p.
31. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л. *Химия поверхности раздела титан - газ. Эксперимент и теория*. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 380 с.
32. Welter E., Calmano W., Mangold S., Tröger L. // *Fresenius J. Anal. Chem*. 1999. V.364. P.238-244.
33. HASYLAB. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor. [http://www-hasyllab.desy.de/science/annual\\_reports](http://www-hasyllab.desy.de/science/annual_reports).
34. Barger J.R., Reitmeyer R., Lenhart J.J., Davis J. A. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. V.64, No.16. P.2737-2749.
35. EXAFS: Antonio M. R., Soderholm L., Clayton W. Williams C.W. NEPTUNIUM REDOX SPECIATION. // *Proc. Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION '99*. Incline Village Lake Tahoe, Nevada, California, USA September 26 - October 1, 1999. Conf. Program No. PA3-01.
36. Collins C.R., Ragnardottir K.V., Sherman D.M. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. V. 63, No.19/20. P.2989-3002.
37. Erenburg S.B, Bausk N.V., Zemskova S.M., Mazalov L.N. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2000. A 448. P.345-350.
38. Collings M.D., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V. // *Chemical Geology*. 2000. V.167. P.65-73.
39. Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., Oelkers E.H., Collins C.R. // *Chemical Geology*. 2000. V.167. P.169-176.
40. Farges F., Sharps J.A., Brown G.E., 1993. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V.57. P.1243-1252.
41. Helz, G.R., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Garner, C.D. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V.57. P.15-25.
42. Helz, G.R., Tossell, J.A., Charnock, J.M., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., Garner, C.D. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V.59. P.4591-4604.
43. Seward T.M., Henderson C.M., Charnock J.M., Dobson B.R. // *Proc. 4th Internat. Symp. on Hydrothermal Reactions*. 1993. P. 231-233.
44. Seward, T.M., Henderson, C.M., Charnock, J.M., Dobson, B.R. *Water and Rock Interaction-9*. Balkema, Rotterdam. 1995. P.43-46.
45. Seward T.M., Henderson C.M., Charnock J.M., Dobson B.R. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. V.60. P.2273-2282.
46. Mosselmans J.F.W., Schofield P.F., Charnock J.M., Garner C.D., Patrick R.A.D., Vaughan D.J., 1996. // *Chemical Geology*. 1996. V.127. P.339-350.
47. Oelkers E.H., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., Collins C.R. // *Chemical Geology*. 1998. V.151. P.21-27.
48. Ragnarsdottir K.V., Oelkers E.H., Sherman D.M., Collins C.R. // *Chemical Geology*. 1998. V.151. P.29-39.
49. Van Vaeck L., Adriaens A., Adams F. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1998. V.53. P.367-378.
50. Driggs D., Brown A. *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*. Wiley: Chichester. 1989. 500 p.
51. Stewart I.I. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1999. V.54. P.1649-1695.
52. Taylor G.I. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1964. V.280. P.383-397.
53. Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B. // *J. Chem. Phys*. 1968. V.49. P.2240-2249.
54. Corr J.J, Larsen E.H. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V.11. P.1215-1224.
55. Achterberg E.P., Braungardt Ch. // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V.400. P.381-397.
56. Anderson D.M., Morel F.M. // *Limnol. Oceanogr*. 1978. V.23. P.283.
57. Campbell P.G.C. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, Chichester, P. 45-103.
58. Gledhill M., Nimmo M., Hill S.J., Brown M.T. // *J. Phycol.* 1997. V.33. P.2-9.
59. Van den Berg C.M.G., Khan S.H., Daly P.J., Riley J.P., Turner D.R. // *Estuarine, Coastal and Shelf Sci*. 1991. V.33. P.309.
60. Achterberg E.P., Van den Berg C.M.G. // *Deep-Sea Res. II*. 1997. V.44. P. 693.
61. Van den Berg C.M.G., Merks A.G.A., Duursma E.K. //

- Estuarine, Coastal and Shelf Sci. 1987. V. 24. P.785.
62. Abollini O., Mentasti E., Sarzanini C., Porta V., Van den Berg C.M.G. // *Anal. Proc.* 1991. V.28. P.72.
63. Capodaglio G., Scarponi G., Cescon P. // *Anal. Proc.* 1991. V.28. P.76.
64. Deaver E., Rodgers J.H. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1996. V.15. P.1925.
65. Gerringa L.J.A., Poortvliet T.C.W., Hummel H. // *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 1996. V.42. P.629.
66. Kozelka P.B., Sanudo Wilhelmly S., Flegal A.R., Bruland K.W. // *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 1997. V.44. P.649.
67. Muller F.L.L. // *Marine Chemistry.* 1996. V.52. P.245.
68. Rue E.L., Bruland K.W. // *Marine Chemistry.* 1995. V.50. P.117.
69. Xue H.B., Sunda W.G. // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V.31. P.1902.
70. Zhang H., Van den Berg C.M.G., Wollast R. // *Marine Chemistry.* 1990. V.28. P.285.
71. Muller F.L. // *Marine Chemistry.* 1996. V.52. P.245.
72. Kozelka P.B., Bruland K.W. // *Marine Chemistry.* 1998. V.60. P.267.
73. Wells M.L., Kozelka P.B., Bruland K.W. // *Marine Chemistry.* 1998. V.62. P.203.
74. Miller L.A., Bruland K.W. // *Analytica Chimica Acta.* 1997. V.343. P.161.
75. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978. 224 с.
76. Vanhaecke F., Moens L. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.440-451.
77. Электромиграционные методы в физико-химических и радиохимических исследованиях. /Под ред. В.П. Шведова. М.: Атомиздат, 1971. 287 с.
78. Горски Б., Зен Зин Пхар. Электромиграционный метод в радиохимических исследованиях. ОИЯИ. Препринт. 1987. P12-87-146.
79. Волюнец М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука, 1974. 152 с.
80. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. М.: Мир, 1978. 627 с.
81. Робертс Т. Радиохроматография. М.: Мир, 1981. 259 с.
82. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. / Под ред. А. Златкис, Р. Кайзер. М.: Мир, 1979. 245 с.
83. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Ефимов А.А. и др. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1989. 264 с.
84. Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. / Под ред. Б.Ф. Мясоедова, А.В. Давыдова. М.: Наука, 1989. 312 с.
85. Sarzanini C., Mentasti E. // *Journal of Chromatography A.* 1997. V.789. P.301-321.
86. Vanhaecke F., Luc Moens L. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.440-451.
87. Kinard W.F., Bibler N.E., Coleman C.J., Wyrick S.B. // *Radiochim. Acta.* 1994. V.66/67. P.259.
88. Kim C.K., Morita S., Seki R., Takaku Y., Ikeda N., Assinder D.J. // *J. Radioanal Nucl. Chem. Articles.* 1992. V.156. P.201.
89. Chiappini R., Taillade J.M., Brübion S. // *J. Anal. At Spectrom.* 1996. V.11. P.497.
90. Garcia Alonso J.I. // *Analytica Chimica Acta.* 1995. V.312. P.57.
91. Garcia Alonso J.I., Sena F., Arbore P., Betti M., Koch L. // *J. Anal. At Spectrom.* 1995. V.10. P.381.
92. Röllin S., Kopatjic Z., Wernli B., Magyar B. // *Journal of Chromatography. A.* 1996. V.739. P.139.
93. Garcia Alonso J.I., Thoby-Schultendorff D., Giovanonne B., Glatz J.P., Pagliosa G., Koch L. // *J. Anal At Spectrom.* 1994. V.9. P.1209.
94. Chartier F., Aubert M., Piliier M. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.320-327.
95. Hill S.J., Les J. Pitts L.J., Andy S. Fisher A. S. // *Trends in analytical chemistry.* 2000. V.19, No.2-3. P.120-126.
96. Pesavento M., Biesuz R., Baffi F., Gnecco C. // *Analytica Chimica Acta.* 1999. V.401. P.265-276.
97. Pesavento M., Alberti G., Biesuz R. // *Analytica Chimica Acta.* 1998. V.367. P.215-222.
98. Nachtigall É. D., Artelt S., Wunsch G. // *Journal of Chromatography. A.* 1997. V.775. P.197-210.
99. Ulrich N. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V.360. P.797-800.
100. Smichowski P., Madrid Y. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V.360. P.623-629.
101. Приемышев Н.А., Бончар Г.Д., Божиков Г.А. и др. // *Радиохимия 2000. Труды Третьей Российской конференции по радиохимии.* СПб.: Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина. С.87-88.
102. Timerbaev A.R. // *Talanta.* 2000. V.52. P.573-606.
103. Dabek-Zlotorzynska E., Lai E. P.C., Andrei R. Timerbaev A.R. // *Analytica Chimica Acta.* 1998. V.359. P.1998. P.1-26.
104. Olsik J.W., Kinzer J.A., Grunwald E.J., Kurt K.T., Olesik S.V. // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1998. V.53. P.239-251.
105. Semenova O.P., Timerbaev A.R., Gagstaedter R., Bonn G.K. // *J. High Resol. Chromatogr.* 1996. V.19. P.177.
106. Kersting A.B., Thompson J.L. // UCRL-JC-127977. LLNL. DOE. C.N. W-7405-Eng-48.
107. Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L., Rokop D.J., Smith D.K., Thompson J.L. // *Nature.* 1999. V.397. P.56-59.
108. Laurence E. Schemel L.E., Briant A. Kimball B.A., Kenneth E. Bencala K.E. // *Applied Geochemistry.* 2000. V.15. P.1003-1018.

109. Dupre B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Benzeeth P., Vervier P., Braun J.-J. // *Chemical Geology*. 1990. V.160. P.63-80.
110. Gou L., Santschi P.H. // *Marine Chemistry*. 1997. V.59. P.1-15.
111. Douglas G. B., Hart B.T., Beckett R., Gray C.M., Oliver R. L. // *Aquatic Geochemistry*. 1999. V.5. P.167-194.
112. Buddenmeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwaters: radionuclide migration at the Nevada Test Site // LLNL. Preprint UCRI-98204. 1988.
113. Santschi P., Gill G., Paternostro Ch. // *Marine Chemistry*. 1999. V.63. P.185-212.
114. Muller F.L.L. // *Analytica Chimica Acta*. 1996. V.331. P.1-15.
115. Wen L.-S., Santschi P.H., Tang D. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V.61. No.14. P.2867-2892.
116. Lead J.R., Hamilton-Taylor J., Davison W., Harper M. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999. V.63, No. 11/12. P.1661-1670.
117. Muller F.L.L. // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1998. V.46. P.419-437.
118. Mounier S., Braucher R., Benaxim J. Y. // *Water Res.* 1999. V.33, No.10. P.2363-2373.
119. Huisman I.H., Tragarch Ch. // *Chemical Engineering Science*. 1999. V.54. P.271-290.
120. Huisman I.H., Tragarch Ch. // *Chemical Engineering Science*. 1999. V.54. P.281-289.
121. Bellara S.R., Cui Zh. // *Chemical Engineering Science*. 1998. V.53, No.12. P.2153-2166.
122. Carre're H., Rene F. // *Experiments in Fluids*. 1998. V.25. P.243-253 (cite it).
123. Dai M., Buesseler K.O., Ripple P., Andrews J., Belastock R.A., Gustafsson O., Moran S. B. // *Marine Chemistry*. 1998. V.62. P.117-136.
124. Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson P., Ohlander B. // *Chemical Geology*. 2000. V.166. P.23-45.
125. Guo L., Wen L.-S., Degui Tang, Santschi P.H. // *Marine Chemistry*. 2000. V.69. P.75-90.
126. Tombasz E., Dobos A.B., Szekeres M., Narres H.D., Klumpp E., DeBkaBny I. // *Colloid Polym. Sci.* 2000. V.278. P.337-345.
127. Langford C.H. // *Coordination Chemistry*. Chapter 33. 1994. ACS. P.406-417.
128. Bernd Jung, Edelstain N.M., Seaborg G.T. // *Coordination Chemistry. A century of progress*. Chapter 30. 1994. ACS. P.361-379.
129. PiHong Zhao, Steward S.A. // Preprint LLNL. UCRL-ID-126039. 1997.
130. Wen Liang-Saw, Santschi P.H., Defui Tang. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V.61, No.14. P.2867-2878.
131. Kretzshmar R., Robarge W.P., Amoozegar A. // *Water Resources Res.* 1995. V.31, No.3. P.435-445.
132. Van Berkel J., Beckett R. // *Journal of Chromatography. A*. 1996. V.733. P.105-117.
133. Beckett R. // *Atomic Spectroscopy*. 1991. V.12. P.228-232.
134. Beckett R., Nicholson G., Hotchin D., Hart B. // *Hydrobiologia*. 1992. V.235/236. P.697-710.
135. Beckett R., Nicholson G., Hart B.T., Hansen M., Giddings, J.C. // *Water Research*. 1988. V.22. P.1535-1545.
136. Beckett R., Bigelow J.C., Jhang J., Giddings J.C. // *Environmental Science and Technology*. 1988. V.21. P.289-295.
137. Ran Y., Fu J.M., Sheng G.Y., Beckett R., Hart B.T. // *Chemosphere*. 2000. V.41. P.33-43.
138. Ranville J.F., Chittleborough D.J., Shanks F., Richard J.S., Morrison R.J.S., Harris Th., Doss F., Beckett R. // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V.381. P.315-329.
139. Douglas G. B., Hart B.T., Beckett R., Gray C.M., Oliver R. L. // *Aquatic Geochemistry*. 1999. V.5. P.167-194.

\* \* \*