

На правах рукописи

Шляпунова Елена Валерьевна

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНА-
ЛИЗА ПРИРОДНЫХ ПИТЬЕВЫХ ВОД МЕТОДАМИ ИОННОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2009

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент Сергеев Геннадий Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Резчиков Виктор Григорьевич

кандидат химических наук, ст. научн. сотр. Занозина Валентина Федоровна

Ведущая организация:

ГОУВПО «Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева» (г. Нижний Новгород)

Защита состоится « » _____ 2009 г. в « » часов на заседании
диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижего-
родском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу:
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государ-
ственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «___» _____ 2009 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Важнейший экологический фактор – химический состав природных питьевых вод. Минеральные воды являются многокомпонентными системами, содержащими нормируемые катионы и анионы, находящиеся на разных полюсах токсичности или биологической активности. Сложность анализа таких объектов заключается в том, что достоверность результатов зависит от химического состава (влияние матрицы на селективность и чувствительность определения), концентрации и состояния (свободные или связанные формы) растворенных веществ. Поэтому усовершенствование инструментальных способов контроля качества природных питьевых вод, обеспечивающих высокую избирательность анализа и низкий предел обнаружения токсичных и биологически активных веществ (биогенов), представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы.

Целью диссертационной работы являлось повышение избирательности анализа природных питьевых вод различного солевого состава на содержание неорганических экотоксикантов и биогенов методами ионной хроматографии и экстракционной фотометрии.

Решение поставленной задачи в отличие от известных приемов селективного детектирования базируется на использовании в ионной хроматографии поверхностно-привитых сорбентов с высокой разрешающей способностью и избирательных редокс-реакций в экстракционной фотометрии.

Научная новизна работы.

- Установлена роль специфических эффектов гидратации ионов в процессах избирательной сорбции и элюирования анионов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) с использованием малоизученных поверхностно - привитых сорбентов "ANIEKS-N" различной обменной емкости, карбонатного элюента и кондуктометрического детектирования. Выявлены особенности ионного обмена катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) на катио-

нообменниках "Элсикат", которые ранее не применялись для разделения сложных смесей. В рамках модели ион-парных взаимодействий "сорбат-сорбент" представляется возможным прогнозирование параметров удерживания ионов.

- Впервые рассмотрены теоретические аспекты редокс-реакций в двухфазных системах: толуольный раствор металлокомплексного ионного ассоциата сурьмы(V) – водные растворы кислотообразующих форм ряда элементов, включая селен и иод. Найдены закономерности окислительно-восстановительных процессов, позволяющие обосновать условия формирования аналитического сигнала в экстракционной редокс-фотометрии. Для этого выполнен расчет диаграмм " $E_{Ox/Red}$ -pH", концентраций реагентов и форм нахождения селена и иода в реакционных смесях.

Практическое значение выполненной работы. Предложены унифицированные с улучшенными на порядок характеристиками избирательности способы ионохроматографического анализа различных по составу питьевых вод, содержащих токсичные и биогенные компоненты. Среди них: F^- , Br^- , BrO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Li^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Достигнутые пределы обнаружения и диапазоны определяемых концентраций соответствуют требованиям нормативных документов и позволяют в отличие от разработанных ранее методик анализировать высокоминерализованные воды. Суммарная погрешность анализа (10 - 20 %) ниже нормативной (25 - 40 %).

Применение метода экстракционной редокс-фотометрии существенно увеличило селективность и чувствительность определения селенит- и иодид-ионов по сравнению с известными фотометрическими способами.

С использованием методов ионной хроматографии и экстракционной редокс-фотометрии выполнен экологический мониторинг (2006 – 2008 гг.) 25 бутилированных природных питьевых вод (столовые, лечебно-столовые и лечебные минеральные воды) Европейской части России и Кавказского региона.

Установлено содержание 20 неорганических анионов и катионов – матричных компонентов и примесей. Впервые обнаружены в некоторых питье-

вых водах высокотоксичные бромат-ионы (как результат обеззараживания воды обработкой озоном), содержание которых в России не регламентируется.

Полученные результаты способствуют созданию банка данных макро- и микрокомпонентного состава природных вод, отражающего современные условия их формирования.

На защиту выносятся следующие положения

1. Прогнозирование параметров удерживания неорганических анионов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) в рамках модели ион - парных взаимодействий "сорбат – сорбент" в хроматографических системах: поверхностно - привитые аниониты "ANIEKS-N" с различной обменной емкостью – карбонатный элюент – кондуктометрическое детектирование. Кроме этого – аналогичные прогнозные решения при использовании катионитов типа "Элсикат" для разделения Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .
2. Исследования двухфазных редокс - реакций с участием гексахлоридного комплекса сурьмы(V) и условий формирования аналитического сигнала в экстракционной фотометрии для контроля низких содержаний селена и иода.
3. Разработка методик ионохроматографического и экстракционно-редокс-фотометрического анализа с улучшенными характеристиками избирательности определения анионов и катионов в питьевых водах.
4. Результаты экологического мониторинга бутилированных природных питьевых вод различных месторождений, содержащих нормируемые токсичные и биогенные ионы.

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались на VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006" (Самара, 2006 г.); II Всероссийской конференции с международным участием "Аналитика России" (Краснодар, 2007 г.); II Международном Форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2008 г.); Международной

научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2008" (Москва, 2008 г.); IV Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2007 г.); XI, XII, XIII Нижегородских сессиях молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины (Нижний Новгород, 2006, 2007, 2008 гг.); Девятой и Десятой конференциях молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода (Нижний Новгород, 2006 и 2007 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в Российских журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 173 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. В диссертации содержится 23 рисунка и 50 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Литературный обзор. Важнейшие неорганические компоненты и требования к качеству питьевых вод. Возможности и ограничения инструментальных методов анализа.

В данной главе представлены классификация и особенности химического состава природных питьевых вод, содержащих токсичные и биогенные ионы. Сопоставлены требования нормативных документов к качеству, безопасности и физиологической полноценности различных типов питьевых вод по важнейшим нормируемым неорганическим компонентам.

Рассмотрено современное состояние методов и средств инструментального вещественного анализа природных вод, обеспечивающих высокую избирательность и низкие пределы обнаружения ионных форм экотоксикантов и биогенов. Наиболее перспективным является метод ионной хроматографии с высокоселективным масс-спектрометрическим детектированием. Снижение

себестоимости анализов, внедрение их в практику региональных служб экологического контроля возможно при использовании классического варианта ионной хроматографии, кондуктометрического или спектрофотометрического детекторов. В этом случае необходимо применять селективные сорбенты с прогнозируемой разрешающей способностью по отношению к искомым ионам, высокоэффективные колонки и "малофоновые" элюенты.

Для определения нанограммовых масс биологически активных селена и иода рационально применение избирательного и высокочувствительного метода экстракционной редокс- фотометрии.

Таким образом, перспективным направлением научных и прикладных исследований является повышение избирательности анализа природных питьевых вод и снижение пределов обнаружения нормируемых неорганических компонентов методом классической ионной хроматографии с оптимальным сорбентом и селективным способом экстракционной редокс-фотометрии.

Глава II. Экспериментальная часть. Объекты анализа, определяемые компоненты, аппаратура и методики эксперимента.

Объектами анализа являлись, главным образом, бутилированные природные питьевые столовые, лечебно-столовые и лечебные минеральные воды Европейской части России и Кавказского региона. Кроме этого – очищенные или кондиционированные воды, а также воды централизованного водоснабжения и артезианских скважин. Осуществляли периодический контроль (3/год) не менее 3 партий вод одного наименования и 3-х проб из каждой партии.

С целью экологического мониторинга (2006-2008 гг.) проводили вещественный анализ различных по солевому составу питьевых вод (25 природных источников) на содержание 20 неорганических микро- и макрокомпонентов. Среди них - токсичные ионы: F^- , Br^- , BrO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , SeO_3^{2-} (SeO_4^{2-}), Li^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} . К биогенным ионам относятся: SeO_3^{2-} (SeO_4^{2-}) и I^-

в области малых концентраций; Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Матричные анионы: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} .

Для определения анионов (кроме HCO_3^- , BrO_3^- , SeO_3^{2-} и I^-) использовали хроматограф "Цвет-3006" с кондуктометрическим детектором ($C_{\text{дет}} = 10^{-3} - 10^{-1}$ мг/л). Применяли двухколоночный вариант ионной хроматографии (колонки 100×6 мм) и карбонатный элюент (2,8 мМ NaHCO_3 / 2,0 мМ Na_2CO_3). Объем пробы 50 мкл. Повышение селективности в классической ионной хроматографии при сохранении общепринятого карбонатного элюента и универсального способа кондуктометрического детектирования зависит от типа ионита и его обменной емкости. В качестве анионообменников исследовали возможности применения полиметилметакрилатных анионитов "ANIEKS-N" с различной обменной емкостью, содержащих поверхностно-привитые группы четвертичного аммониевого основания. Разрешающая способность указанного типа анионита в отличие от центрально-привитых стиролдивинилбензолных ионитов (например, "КАНК-Аст") позволяет анализировать высокоминерализованные воды.

Для определения катионов щелочных металлов, ионов аммония и катионов щелочноземельных элементов применяли катиониты с силикагелевой матрицей и привитыми сульфогруппами "Элсикат-5" (100×3 мм; объем пробы 50 мкл) и "Элсикат-2" (50×4 мм; объем пробы 500 мкл). В первом случае использовали двухколоночный вариант, элюентом являлся 5 мМ раствор HNO_3 (1 мл/мин); во втором – применяли концентрирующую колонку ("ДИАПАК-сульфо", 35×3 мм) и элюент: раствор, содержащий 2 мМ этилендиамина и 4 мМ лимонной кислоты (3 мл/мин).

Бромат-ионы определяли с применением хроматографа "844 UV/VIS Compact IC" с УФ- детектированием ($C_{\text{дет}} = 1 \cdot 10^{-4}$ мг/л) и анионообменной колонкой "Phenomenex Star-Ion A 300™ HC" (100×10 мм; объем пробы 1000 мкл). Элюент: 0,1 М раствор H_2SO_4 (0,7 мл/мин). Постколоночный реагент – раствор, содержащий 0,26 М KI и 0,045 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (0,25 мл/мин). Селективность анализа достигали за счет использования постколоночной реак-

ции: $\text{BrO}_3^- + 9\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{I}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ и детектирования триодид-ионов ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹·л; $\lambda = 352$ нм; $l = 1$ см).

Применяли образцы сравнения, матричный состав которых отвечал геохимическому типу анализируемой минеральной воды. Элюенты подвергали дегазации; термостатировали ($20,0 \pm 0,2$ °С) кондуктометрическую ячейку и хроматографические колонки. Перед анализом воду очищали от взвешенных частиц пропусканием через мембранный фильтр (0,45 мкм). Для освобождения от органических веществ использовали предколонку (50×6 мм) с сорбентом "SGX C-18".

Суммарная относительная погрешность для концентраций искомых анионов и катионов на уровне (0,05–2) мг/л не превышала 15–20 %; в диапазоне (10–100) мг/л: 5–10 %. Для бромат-ионов (10^{-3} – 10^{-2} мг/л) погрешность анализа 5 – 7 %. Приведенные величины погрешностей ниже нормативных в 2 раза (по BrO_3^- – в 5 раз).

В методе экстракционной редокс-фотометрии селена(IV) и иодид-ионов в качестве реагента использовали $1 \cdot 10^{-5}$ М толуольный раствор окрашенного ионного ассоциата ($\epsilon = 8,4 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹·л), образованного гексахлоридным комплексом сурьмы(V) и катионом кристаллического фиолетового - $[\text{KFSbCl}_6]$. Равные объемы (3 - 4 мл) растворов реагента и анализируемой воды в присутствии буферных компонентов перемешивали на вибросмесителе в течении фиксированного времени. После установления равновесия и расслоения фаз измеряли оптическую плотность органического слоя относительно контроля (спектрофотометр "СФ-46", $\lambda = 615$ нм, $l = 1$ см). Уменьшение оптической плотности пропорционально увеличению концентрации определяемого восстановителя. Рассчитываемой величиной являлась доля ионного ассоциата, вступившего в реакцию. Повышение избирательности обусловлено применением селективного окислителя, а также различием при оптимальных величинах рН кислотообразующих форм определяемых ионов и других компонентов вод. Суммарная погрешность определения селена(IV) и иодид-ионов в области концентраций ($1 \cdot 10^{-4}$ – 1) мг/л составляет 10–25 % (нормиру-

емая ГОСТ: 30-40 %). Предел обнаружения селена(IV) и иодид-ионов $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л, что на 1-2 порядка меньше по сравнению с известными фотометрическими способами.

При использовании рекомендуемых методик анализа для стандартных растворов применяли деионированную воду с удельной электропроводностью менее $20 \text{ мкСм} \cdot \text{м}^{-1}$; реактивы квалификации ос.ч. или х.ч., в которых содержание искомых анионов и катионов было меньше пределов обнаружения.

Глава III. Результаты эксперимента и их обсуждение. Ионохроматографический анализ анионного и катионного состава природных питьевых вод. Экстракционно- редокс- фотометрическое определение селена и иода.

Изучение процессов сорбции в различных хроматографических системах

Сравнительная характеристика параметров удерживания анионов и селективности колонок для анионитов "ANIEKS-N" с различной обменной емкостью приведены в табл. 1.

Наибольшие факторы разрешения наблюдаются для пар ионов "F⁻ - Cl⁻", "NO₂⁻ - Br⁻" и "SO₄²⁻ - NO₃⁻" в случае анионита "ANIEKS-N-I ". По сравнению с требованиями ГОСТ в 5 – 10 раз расширены границы (C_н-C_в) определения анионов, в перечень которых включены бромид-ионы. При относительной погрешности, не превышающей 20 %, допустимое кратное массовое отношение ионов (в отличие от известных 1/100) составляет: для F⁻/Cl⁻ = 1/2000; HPO₄²⁻/Cl⁻ = 1/800; Br⁻/SO₄²⁻ = 1/120; NO₃⁻/SO₄²⁻ = 1/200.

Хроматографические параметры для определения катионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных элементов представлены в табл. 2.

Наилучшее разрешение получено для следующих пар ионов: "Li⁺- Na⁺"; "Na⁺- NH₄⁺" и "Mg²⁺- Ca²⁺". Максимальное кратное массовое отношение ионов составляет: Li⁺/Na⁺ = 1/200; NH₄⁺/Na⁺ = 1/800; NH₄⁺/K⁺ = 1/350; Mg²⁺/Ca²⁺= 1/100; Sr²⁺/Ca²⁺ = 1/50; Sr²⁺/Ba²⁺ = 1/50. ($\delta_{\text{отн}}$ 20 %). Пределы обнаружения ка-

тионов Li^+ , Na^+ , K^+ и NH_4^+ лучше современных требований, предъявляемым к анализу минеральных вод.

Таблица 1

Параметры удерживания анионов и селективности колонок для анионитов "ANIEKS-N" с различной обменной емкостью (ОЕ)

Анионит (ОЕ, мк-экв/мл)	Ион Параметр	F^-		Cl^-		HPO_4^{2-}		NO_2^-		Br^-		SO_4^{2-}		NO_3^-	
"ANIEKS-N-I" (26 ± 1,3)	τ'_R , мин	0,63		4,13		6,61		8,37		11,5		16,3		21,8	
	k	0,47		3,1		5,0		6,3		10,1		12,2		16,3	
	α			6,6		1,6		1,3		1,4		1,4		1,3	
	R_s			2,7		1,3		1,1		1,8		1,1		1,4	
	$C_{\text{мин}}$, мг/л	0,02		0,06		0,06		0,2		0,2		0,2		0,2	
"ANIEKS-N-II" (10 ± 0,5)	τ'_R , мин	0,60		2,40		3,40		7,70		8,60		9,40		11,9	
	k	0,40		1,8		2,5		5,8		6,4		7,0		8,9	
	α			4,0		1,4		2,3		1,1		1,1		1,3	
	R_s			1,3		1,0		1,1		0,6		1,0		1,1	
	$C_{\text{мин}}$, мг/л	0,07		0,1		0,1		0,2		0,3		0,2		0,7	

Здесь τ'_R - приведенное время удерживания; $k=\tau'_R/\tau_0$, - фактор удерживания, $\alpha_j=\tau'_{R,i+1}/\tau'_{R,i}$ - фактор разделения (селективность колонки), $R_s=2(\tau'_{R,i+1}-\tau'_{R,i})/(\omega_i+\omega_{i+1})$ - разрешение хроматографических пиков, $C_{\text{мин}}$ - предел обнаружения.

Одновременное действие структурных эффектов гидратации, массы, заряда и поляризуемости ионов предопределяет селективность ионообменной колонки в принятых условиях хроматографирования.

На рис. 1 - 3 приведены зависимости фактора удерживания от энтальпии гидратации и поляризуемости сорбируемых ионов.

Таблица 2

Хроматографические параметры для определения катионов щелочных металлов, аммония и щелочноземельных элементов

Ион	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Параметр								
τ'_R , мин	11,3	13,6	16,0	18,6	3,0	4,0	4,6	6,2
k	6,0	7,3	8,6	10	4,8	6,3	7,3	9,8
α		1,2	1,2	1,2		1,3	1,2	1,3
R _s		1,8	1,3	1,2		1,2	1,1	1,1
C _{мин} , мг/л	0,01	0,03	0,05	0,05	0,4	0,6	2,0	6,0

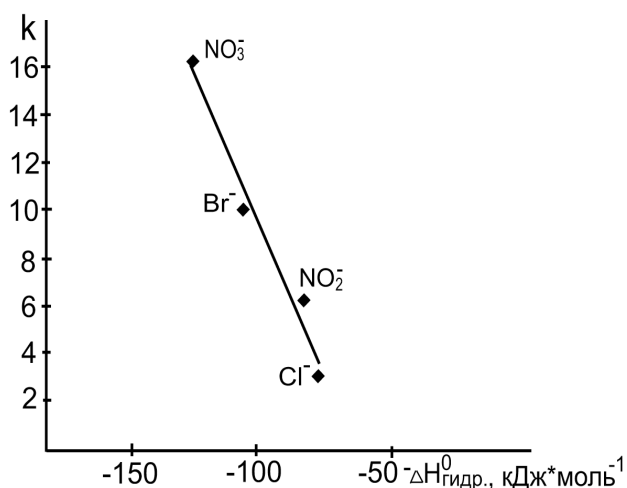


Рис. 1. Влияние энтальпии гидратации структуроразрушающих анионов на величину фактора удерживания для колонки "ANIEKS-N-I" (коэффициент корреляции $r=0,98$).

Устойчивость ионных пар между ионогенными группами анионита и хроматографируемыми анионами зависит от степени гидратации сорбата. В ряду: $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^-$ увеличивается энтальпия гидратации анионов ($-\Delta H^0_{\text{гидр.}}$; цит. по Крестову Г.А.). Вышеуказанные ионы (в отличие от F^- и SO_4^{2-}) относятся к структуроразрушающим гидратную оболочку ионам ("отрицательная" гидратация) – для них характерна зависимость, представленная на рис. 1.

Не подчиняются приведенным на рис. 2 зависимостям точки, относящиеся к ионам Li^+ и Mg^{2+} . Катион лития является наименьшим по размеру в ряду ионов щелочных металлов и имеет более высокую степень сольватации по сравнению с другими. Ион магния, в отличие от ионов других щелочнозе-

мельных элементов, образует устойчивую вторую координационную сферу, состоящую из молекул воды. Таким образом, наблюдаемые отклонения подтверждают существенную роль сольватационных процессов в механизме удерживания ионов на поверхности катионообменника.

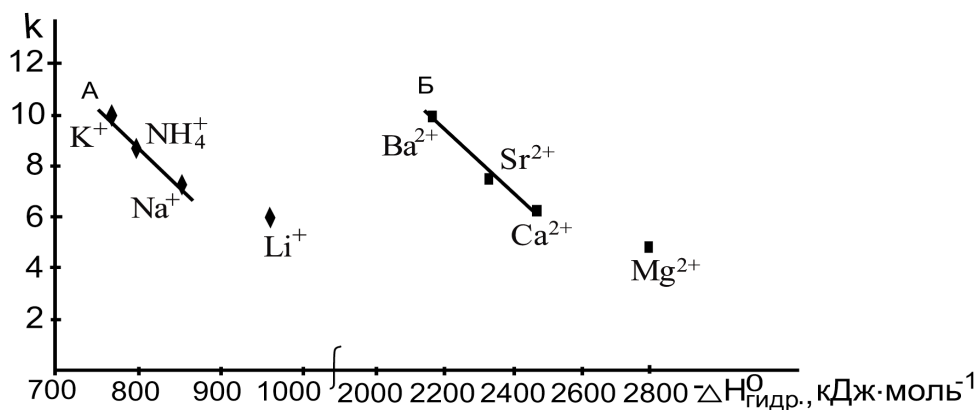


Рис. 2. Влияние энтальпии гидратации ($-\Delta H_{\text{гидр}}^0$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) на величину фактора удерживания для катионов щелочных металлов, аммония (А) и щелочноземельных элементов (Б); $r = 0,98 - 0,99$.

Высокая поляризуемость ионов: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^-$ способствует их локализации вблизи поверхности ионита и, как следствие, приводит к увеличению фактора удерживания (рис. 3).

Установленные закономерности сорбции и элюирования вышеуказанных анионов и катионов позволяют прогнозировать использование ионитов "АНИЕКС-Н" и "Элсикат" для решения конкретных прикладных задач.

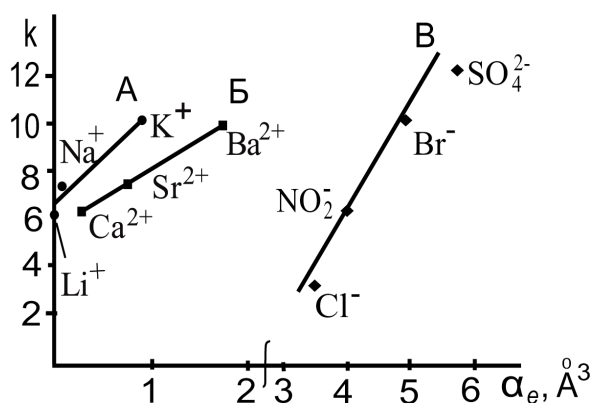


Рис. 3. Зависимость фактора удерживания от поляризуемости для катионов щелочных металлов, аммония (А); щелочноземельных элементов (Б) и анионов (В); $r = 0,96 - 0,99$.

Показано, что в принятых нами условиях хроматографирования при относительной погрешности 10 % границ доверительного интервала ($P=0,95$) времена удерживания ионов (τ'_R , мин) составляют: 23 ± 2 для селенита и иодида, 25 ± 2 – бромата и 27 ± 3 – селената. Полагая, что для всех анионов, выходящих на хроматограммах последними, включая указанные выше "проблемные" ионы, стандартное отклонение холостого опыта, коэффициенты чувствительности детектора и эффективность колонки соизмеримы, сделана оценка пределов обнаружения: $0,1\pm 0,02$ (SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-}); $0,4\pm 0,1$ (I^-) и $0,5\pm 0,1$ мг/л (BrO_3^-).

Полученные расчеты, подтвержденные экспериментально, позволяют сделать вывод о нецелесообразности использования классического варианта метода ионной хроматографии для этих анионов, поскольку такой способ не обеспечивает требуемых критериев чувствительности и селективности анализа.

Альтернативные подходы к решению такой задачи заключаются в применении специальной колонки и спектрофотометрического детектора для определения BrO_3^- . При обнаружении следовых количеств различных форм селена и иода востребованными являются избирательные высокочувствительные редокс-реакции с фотометрическим окончанием.

Сопоставление основных метрологических характеристик результатов выполненных исследований с требованиями нормативных документов свидетельствует о возможности использования рекомендуемых нами методик для экологического мониторинга природных вод.

Ионохроматографическое определение основных и примесных ионов

Результаты определения анионов в природных питьевых водах различного геохимического типа Европейской части России и Кавказского региона приведены в табл. 3.

Содержание F^- и NO_3^- ионов во всех водах не превышает регламентированных величин (соответственно 1,5-15 и 5-50 мг/л для различных бутилированных вод). Концентрация ионов NO_2^- (ПДК 0,5 мг/л) меньше $C_{мин}$ (0,2 мг/л). Не превышает нормируемых значений содержание HPO_4^{2-} (3,5 мг/л) и для большинства вод - Br^- (0,2 мг/л). BrO_3^- - ионы обнаружены (мг/л) в природной воде "Святой источник": $(4-15) \cdot 10^{-3}$ в зависимости от завода-изготовителя и времени выпуска, а также в водах "Аква Минерале" $(5 - 9) \cdot 10^{-3}$ и "Бон Аква" ($< 5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$). Полученные данные свидетельствуют о том, что не для всех питьевых вод выполняется требование международного стандарта качества по бромат-ионам ($\leq 0,01$ мг/л).

В табл. 4 приведены данные о содержании катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в природных столовых и питьевых минеральных водах.

По содержанию ионов Na^+ и K^+ ни одна из бутилированных природных столовых вод не удовлетворяет критериям качества для вод "высшей категории" (соответственно 20 и 2-20 мг/л). Для большинства питьевых вод не соблюдается оптимальное отношение концентраций (60 и 30 мг/л) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Систематизация данных мониторинга за период 2006 – 2008 гг. дает основание сделать заключение о том, что для большинства исследованных природных столовых и питьевых минеральных вод изменение концентраций макро- и микрокомпонентов варьируется в пределах от 5 до 20 % от среднего значения и носит случайный характер.

Доминирующий геохимический тип воды позволяет оценить особенности изменения насыщенности подземных источников основными породообразующими минералами.

Особенности анионного и катионного состава природных питьевых вод

Фторид-ионы. Воды, содержащие катионы Na^+ и K^+ , в основном, всегда недонасыщены фторидами. Они способны активно их накапливать.

Таблица 3

Результаты анализа анионного состава (средние значения, мг/л) некоторых
питьевых вод

Питьевые воды	HCO_3^- *	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-
Геохимический тип вод: $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{Na}^+(\text{Mg}^{2+})$					
"Эссентуки № 17"	5700±300	1700±70	90±5	1,0±0,2	2,3±0,1
"Эссентуки № 4"	4400±200	1600±60	56±3	1,2±0,3	2,3±0,1
"Нагутская-26"	3200±200	670±30	160±8	1,3±0,3	2,4±0,1
"Эссентуки № 2"	1800±90	690±30	1100±60	3,0±0,3	2,0±0,1
"Кисловодская целебная"	1600±80	40±2	1700±80	16±0,6	1,5±0,2
"Новотерская целебная"	1550±80	510±25	1100±50	10±0,4	1,9±0,2
"Нарзан"	1500±75	210±10	320±15	2,8±0,3	0,9±0,1
"Славяновская"	1300±70	150±8	600±30	4,4±0,6	1,7±0,2
Геохимический тип вод: $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}(\text{Na}^+)$					
"Эссентуки № 20"	450±50	120±6	120±6	1,3±0,3	1,4±0,2
"Кисловодская курортная"	380±40	3,0±0,2	150±8	1,0±0,2	0,23±0,03
"Горьковская № 2"	200±20	5,2±0,3	2000±100	18,0±0,7	1,5±0,2
"Ветлужская"	110±12	1200±60	1200±60	12,0±0,6	2,1±0,1
Геохимический тип вод: $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$					
"Святой источник"	360±40	69±3	20±1	< 0,2	0,36±0,05
"Я"	280±30	1,9±0,2	2,4±0,3	2,0±0,3	0,23±0,03
"Ледяная жемчужина"	250±30	4,0±0,3	9,0±0,5	1,3±0,3	0,29±0,03
"Архыз"	210±20	4,0±0,3	6,0±0,4	1,5±0,3	0,29±0,03
"Сарова"	190±20	6,0±0,4	21±1	< 0,2	0,38±0,05
"Дивеевская"	180±20	0,90±0,09	0,8±0,1	< 0,2	0,19±0,03

* - Определено методом проточно-инжекционного анализа.

Увеличение минерализации таких вод приводит к возрастанию содержания F^- -ионов. Вместе с тем, для большинства вод наблюдается лишь приближение концентраций фторид-ионов к состоянию химического равновесия по отношению к минералу флюориту (фториду кальция; $\text{PR} = 4 \cdot 10^{-11}$).

Среди гидрокарбонатных натриевых вод минимальным содержанием фторид-ионов отличается "Нарзан": $0,9 \pm 0,1$ мг/л. Существенных различий

для других вод – объектов анализа, включая гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды, нами не выявлено.

Нитрат-ионы. Поскольку нитраты основных катионов природных вод не образуют осадков, наблюдается симбатность изменения концентрации нитрат-ионов с увеличением общего содержания растворимых солей для вод с минерализацией больше 2 г/л. Кроме минерализации вод концентрация нитратов определяется и другими причинами. Среди них заметное место отводится процессам денитрофикации и нитратредукции ($\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$), изменяющих миграционные формы и концентрации азота.

Диапазон изменения концентраций нитрат-ионов для большинства исследованных природных питьевых вод составляет 1-4 мг/л. Максимальное содержание нитратов (не превышающее ПДК): 16 – 18 мг/л; минимальное ($1,0 \pm 0,3$) мг/л.

Катионы щелочных и щелочноземельных элементов. Природные воды Кавказского региона отличаются повышенной концентрацией ионов Na^+ (140 – 3000 мг/л); отношение $\text{C}(\text{Na}^+)/\text{C}(\text{K}^+)$ находится в диапазоне 30-640. Указанные признаки наиболее характерны для минеральных вод "Ессентуки № 17" и "Нагутская - 26" (соответственно 2900 ± 140 и 1400 ± 70 мг/л Na^+). В бутилированных природных водах "Нарзан" и "Славяновская" по сравнению с другими водами этого же региона отмечено высокое содержание ионов Ca^{2+} : 275 ± 14 и 180 ± 10 мг/л. Максимальной величиной отношения $\text{C}(\text{Ca}^{2+})/\text{C}(\text{Mg}^{2+})$ характеризуется вода "Славяновская" (11 ± 1).

Таблица 4

Содержание некоторых катионов щелочных и щелочноземельных элементов (средние значения, мг/л) в некоторых природных столовых и питьевых минеральных водах*

Природные питьевые воды	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Геохимический тип вод: HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻ - Na ⁺ (Mg ²⁺)				
"Ессентуки № 17"	2900±140	4,5±0,2	27±3	54±5
"Ессентуки № 4"	2300±100	3,5±0,2	17±2	45±4
"Нагутская-26"	1400±70	3,5±0,2	8±1	24±3
"Новотерская целебная"	850±40	27±1	25±2	155±10
"Ессентуки № 2"	670±30	13,0±0,6	17±2	92±8
"Славяновская"	630±30	12,0±0,6	17±2	180±10
"Кисловодская целебная"	440±20	6,0±0,4	120±10	150±15
"Нарзан"	140±6	2,5±0,2	50±5	275±14
Геохимический тип вод: HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻ - Ca ²⁺ - Mg ²⁺ (Na ⁺)				
"Ветлужская"	300±15	< 0,05	17±2	18±3
"Ессентуки № 20"	145±7	2,3±0,2	12±1	92±8
"Кисловодская курортная"	3,4±0,2	0,60±0,06	16±2	84±7
Геохимический тип вод: HCO ₃ ⁻ - Ca ²⁺ - Mg ²⁺				
"Архыз"	10,4±0,5	0,70±0,06	12±1	27±3
"Ледяная жемчужина"	9,9±0,5	0,76±0,08	8±1	26±3
"Святой источник"	4,0±0,3	0,50±0,05	31±3	100±8
"Сарова"	1,5±0,2	0,50±0,05	18±2	35±3
"Я"	1,4±0,1	0,64±0,06	18±2	50±5
"Дивеевская"	0,68±0,06	0,20±0,02	12±1	12±2

* Концентрации ионов Li⁺, NH₄⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ меньше пределов обнаружения (соответственно 0,01; 0,05; 2,0 и 6,0 мг/л).

Экстракционно-редокс-фотометрическое определение селена и иода

Теоретические прогнозы на основе расчетов диаграмм "E_{Ox/Red}-pH" подтверждены экспериментом. Установлены формы нахождения селена и иода в реакционных смесях. Оптимальные величины pH (6 – для HSeO₃⁻ и 3 – для I⁻) обусловлены максимальным различием редокс- потенциалов окислителя (Sb-

Cl₆⁻) и определяемых форм восстановителей, а также минимальным влиянием матричных компонентов анализируемых вод.

На основании полученных нами данных в табл. 5 представлены двух-фазные редокс-реакции [КФСbCl₆] с гидроселенит- и иодид- ионами.

Таблица 5

Двухфазные редокс-реакции ионного ассоциата [КФСbCl₆]
с гидроселенит- и иодид-ионами

HSeO ₃ ⁻ (pH 6)
1. Комплексообразование Se(IV): $\text{HSeO}_3^- + 6\text{Cl}^- + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{SeCl}_6]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$. 2. Образование ионной пары: $2\text{K}\Phi^+_{(в.)} + [\text{SeCl}_6]^{2-}_{(в.)} \rightleftharpoons [(\text{K}\Phi)_2\text{SeCl}_6]_{(опр.)}$. 3. Окисление Se(IV): $[\text{SeCl}_6]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+$. 4. Суммарный процесс: $[(\text{K}\Phi)_2\text{SeCl}_6]_{(опр.)} + [\text{K}\Phi\text{SbCl}_6]_{(опр.)} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{K}\Phi^+_{(в.)} + \text{SeO}_4^{2-}_{(в.)} + 12\text{Cl}^-_{(в.)} + [\text{Sb}(\text{OH})_4]^-_{(в.)} + 12\text{H}^+_{(в.)}$.
I ⁻ (pH 3)
1. Окисление иодид-ионов: $2\text{I}^-_{(в.)} - 2e^- \rightleftharpoons \text{I}_{2(в.)}$. 2. Суммарный процесс: $[\text{K}\Phi\text{SbCl}_6]_{(опр.)} + 2\text{I}^-_{(в.)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}\Phi^+_{(в.)} + [\text{Sb}(\text{OH})_4]^-_{(в.)} + 6\text{Cl}^-_{(в.)} + \text{I}_{2(в.)} + 4\text{H}^+_{(в.)}$.

Допустимое кратное массовое отношение сопутствующих компонентов составляет: хром(III), железо(III), марганец (II) – 10²; сульфиты - 10²; карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты, теллулаты, арсенаты – 10⁵ - 10⁶; ионы натрия, калия, кальция, магния - 10⁶.

В табл. 6 представлены результаты определения иодид- ионов и селена(IV) экстракционно- редокс- фотометрическим методом.

Таблица 6

Результаты экстракционно-редокс-фотометрического анализа (средние значения, мг/л) некоторых природных питьевых вод на содержание I⁻ и Se(IV)*

Природная питьевая вода	Содержание, мг/л	
	I ⁻	Se ^{IV}
Геохимический тип вод: HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻ - Na ⁺ (Mg ²⁺)		
"Эссендуки № 4"	1,0±0,07	(4,8±0,2)·10 ⁻²
"Нагутская 26"	0,38±0,02	(4,6±0,3)·10 ⁻²
"Эссендуки № 2"	0,31±0,02	(4,4±0,4)·10 ⁻²
"Новотерская целебная"	0,21±0,01	(2,3±0,2)·10 ⁻²
"Нарзан"	0,17±0,01	(6,3±0,9)·10 ⁻³
"Кисловодская целебная"	0,09±0,007	(3,0±0,6)·10 ⁻⁴
Геохимический тип вод: HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻ - Ca ²⁺ - Mg ²⁺ (Na ⁺)		
"Эссендуки № 20"	(7,2±0,7)·10 ⁻⁴	(4,3±0,3)·10 ⁻²
"Ветлужская"	(1,0±0,2)·10 ⁻⁴	(7,6±0,9)·10 ⁻³
Геохимический тип вод: HCO ₃ ⁻ - Ca ²⁺ - Mg ²⁺		
"Ледяная жемчужина"	(7,9±0,8)·10 ⁻⁴	(3,6±0,3)·10 ⁻⁴
"Святой источник"	(4,2±0,5)·10 ⁻⁴	(3,0±0,4)·10 ⁻⁴
"Архыз"	(2,6±0,4)·10 ⁻⁴	(1,6±0,3)·10 ⁻³
"Сарова"	(2,5±0,3)·10 ⁻⁴	(5,0±0,9)·10 ⁻⁴
"Дивеевская"	(2,2±0,3)·10 ⁻⁴	(1,6±0,3)·10 ⁻⁴
"Я"	(2,1±0,3)·10 ⁻⁴	(3,8±0,5)·10 ⁻⁴

*-Нормативы качества: для питьевых (столовых) вод: 0,1 мг/л I⁻ и 0,1 – 0,01 мг/л Se; минеральные лечебные – до 5 мг/л I⁻ и 0,05 мг/л Se.

Необходимо отметить повышенное по сравнению с другими водами содержание селена в бутилированных столовых и минеральных водах: "Эссендуки № 4"; "Нагутская - 26"; "Эссендуки № 2"; "Эссендуки № 20"; "Новотерская целебная".

Присутствие значительных количеств Se(IV) в водах с повышенной концентрацией сульфатов можно объяснить окислением серосодержащих минералов. Относительно стабильные селенит- ионы, которым отвечает большая величина редокс- потенциала по сравнению с аналогичной формой серы, не полностью окисляются в гидротермальных условиях формирования подземных вод. Поэтому селен может находиться в восстановленной форме в присутствии окисленной формы серы.

Кроме этого, причиной повышенной концентрации селена в Кавказских минеральных водах является близость залегания водоносных горизонтов и нефтегазоносных геологических структур, обогащенных серой.

Проверку правильности ионохроматографического определения ионов кальция и магния в водах различной минерализации (табл. 7) проводили сравнением с результатами комплексонометрического титрования (методика ГОСТ). При сравнении результатов определения катионов сначала устанавливали равнозначность методов. Рассчитанная величина F-критерия Фишера меньше табличной.

Из табл. 7 следует, что разница в результатах определения концентраций искомых ионов не превышает максимальную погрешность этой разницы Δ . Таким образом, установлено, что систематические погрешности статистически незначимы по сравнению со случайными.

Таблица 7

Сравнение результатов определения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} методами ионной хроматографии (ИХ) и комплексонометрии (КТ) ($n_1=n_2=5$; $P=0,95$; $F_{\text{табл}}=6,4$)

Питьевая вода	Ион	ИХ	КТ	$F_{\text{эксп}}$	$S_{\text{взв}}$	$ C_1-C_2 $	Δ
		$C_1, \text{ мг/л}$	$C_2, \text{ мг/л}$				
"Ледяная жемчужина"	Ca^{2+}	26 ± 3	27 ± 1	4,0	1,5	1,0	2,2
	Mg^{2+}	8 ± 1	$9,0\pm 0,5$	4,1	0,8	1,0	1,1
"Новотерская целебная"	Ca^{2+}	155 ± 10	160 ± 5	4,0	7,7	5,0	11
	Mg^{2+}	25 ± 2	23 ± 1	4,0	1,5	2,0	2,2

Кроме этого, достоверность результатов анализа природных питьевых вод устанавливали методом добавок, сравнивая их с данными, полученными методом абсолютной градуировки (табл. 8). Вычисленные значения коэффициентов Фишера меньше табличных, что свидетельствует о равнозначности результатов измерений.

Таблица 8

Оценка равнозначности результатов анализа вод методами градуировочного графика и добавок ($n_1=n_2=5$; $P=0,95$; $F_{\text{теор}}=6,4$)

Питьевая вода	Ион	Метод град. графика	Метод добавок	$F_{\text{эксп}}$
		$C, \text{ мг/л}$	$C, \text{ мг/л}$	
"Святой источник"	BrO_3^-	$(14,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(14,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	1,3
"Ессентуки № 4"	SeO_3^{2-}	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	4,2
"Дивеевская"	I^-	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	1,0

Преимущества рекомендуемых способов ионной хроматографии и экстракционной редокс- фотометрии представлены в табл. 9.

Таким образом, основным итогом выполненной работы является повышение избирательности методов ионной хроматографии и экстракционной фотометрии, что позволило доступными средствами выполнить экологический мониторинг природных питьевых вод различного солевого состава, содержащих нормируемые токсичные и биогенные ионы.

Таблица 9

Преимущества рекомендуемых способов вещественного анализа питьевых вод

Проблема	Полученные аналитические характеристики по сравнению с базовыми методами	
	Избирательность (погрешность анализа)	Предел обнаружения
Ионная хроматография (анализ природных вод с различным матричным составом)		
Увеличение избирательности определения токсичных ионов (F ⁻ , Br ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺)	Улучшена разрешающая способность (R _s): F ⁻ - Cl ⁻ (2,7); NO ₂ ⁻ - Br ⁻ (1,8); Li ⁺ - Na ⁺ (1,8); SO ₄ ²⁻ - NO ₃ ⁻ (1,4); Na ⁺ -NH ₄ ⁺ (1,3) (δ _{отн} =15-20 % для 0,05-2 мг/л и 5-10 % для 10-100 мг/л)	Для F ⁻ , BrO ₃ ⁻ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺ уменьшены в 5 – 10 раз. ПДК/С _{мин} : Li ⁺ (3); NO ₂ ⁻ (2-15); NH ₄ ⁺ (2-50); BrO ₃ ⁻ (20); F ⁻ (75); NO ₃ ⁻ (25-200)
Экстракционная редокс – фотометрия (новые области применения)		
Повышение избирательности и чувствительности определения биогенных ионов SeO ₃ ²⁻ (SeO ₄ ²⁻), I ⁻	Допустимое кратное массовое отношение: матричные компоненты – искомый ион (10 ² -10 ⁶). (δ _{отн} =20-25% для 10 ⁻⁴ - 10 ⁻² мг/л и 5-10 % для 10 ⁻¹ - 1 мг/л)	Для Se(IV) и I ⁻ уменьшены на 1 – 2 порядка ПДК/С _{мин} : Se ^{IV,VI} (200); I ⁻ (2500)
Идентификация природных питьевых вод	Содержание F ⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , Se(IV) и отношение концентраций Na ⁺ /K ⁺ (Ca ²⁺ /Mg ²⁺) являются специфическими для некоторых вод	Критерии идентификации подтверждены анализом природных вод различных регионов России (экологический мониторинг 2006-2008 гг.)

ВЫВОДЫ

1. В рамках модели ион-парных взаимодействий впервые установлена роль специфических эффектов гидратации анионов (катионов), влияющих на избирательность их сорбции, и осуществлено прогнозирование фактора удерживания с целью выбора оптимального ионообменника для решения конкретных прикладных задач.
2. Разработанные методики ионохроматографического анализа отличаются улучшенными характеристиками избирательности и точности. Достигнутые пределы обнаружения высокотоксичных ионов F^- , BrO_3^- , Li^+ , NH_4^+ лучше известных для высокоминерализованных вод без предварительной пробоподготовки.
3. Впервые изучены условия формирования аналитического сигнала в экстракционной редокс- фотометрии селена и иода. Обоснована избирательность предлагаемых фотометрических методик, которые позволяют определять нанограммовые содержания селена(IV) и иодид- ионов в присутствии матричных компонентов.
4. Рекомендуемые способы вещественного анализа с улучшенными характеристиками избирательности и точности позволили осуществить экологический мониторинг (2006-2008 гг.) 25 источников бутилированных природных питьевых вод. Искомыми микро- и макрокомпонентами являлись 20 неорганических анионов и катионов, большинство которых относятся к нормируемым токсикантам или биогенам. Установлено, что содержание некоторых ионов является специфическим для источников природной питьевой воды.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Сергеев Г.М., **Шляпунова Е.В.** Экстракционная редокс фотометрия с использованием гексахлоридного комплекса сурьмы(V) // Аналитика и контроль. - 2006. – Т. 10, № 3-4. - С. 327 – 335.
2. Сергеев Г.М., **Шляпунова Е.В.** Позднякова М.А. Избирательное экстракционно- фотометрическое редокс- определение низких концентраций серы(IV), селена(IV), теллура(IV) и мышьяка(III) // Журн. аналит. химии. - 2007. - Т. 62, № 5. - С. 465-472.
3. Сергеев Г.М., **Шляпунова Е.В.** Редокс экстракционно- фотометрическое определение иодидов в минеральных водах // Завод. лаб. Диагност. матер. - 2007. - Т. 73, № 6. - С. 15-17.
4. **Шляпунова Е.В.**, Тихоненков А.В., Сергеев Г.М. Проточно-инжекционное кондуктометрическое определение карбонатной щелочности питьевых вод // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 2007. - Т. 50, № 10. - С. 66-68.
5. **Шляпунова Е.В.**, Сергеев Г.М. Анализ минеральных вод методом анионной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, Вып. 3. - С. 527-533.
6. **Шляпунова Е.В.**, Сергеева В.П., Сергеев Г.М. Высокочувствительное редокс- фотометрическое определение селенит- и иодид- ионов в минеральных водах // Журн. аналит. химии. - 2008. - Т. 63, № 3. - С. 242-246.
7. **Шляпунова Е.В.**, Сергеев Г.М. Анионная хроматография и редокс- фотометрия в анализе питьевых вод // Журн. прикладной химии. -2008. - Т. 81, Вып. 5. - С. 730-735.
8. **Шляпунова Е.В.**, Сергеев Г.М. Применение анионита “ANIEKS-N” для ионохроматографического анализа минеральных вод // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 2008. - Т. 51, № 1. - С. 27-29.
9. **Шляпунова Е.В.**, Сергеев Г.М., Пискунова М.С. Мониторинг природных столовых и питьевых минеральных вод: взаимосвязь содержания микро (F^- , NO_3^-)- и макро (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) компонентов // Аналитика и контроль. - 2008. - Т. 12, № 1 – 2. - С. 53 – 60.
10. **Шляпунова Е.В.**, Сергеев Г.М. Некоторые закономерности удерживания анионов в двухколоночной ионной хроматографии // Аналитика и контроль. - 2008. - Т. 12, №. 3-4. - С. 138-142.
11. **Шляпунова Е.В.**, Сергеев Г.М. Ионохроматографический контроль содержания катионов щелочных и щелочноземельных элементов в некоторых природных питьевых водах // Вестник ННГУ. - 2008. - № 4. - С. 65-70.
12. **Шляпунова Е.В.**, Сергеева В.П., Сергеев Г.М. Использование сорбентов "Элсикат" для разделения и определения катионов щелочных и щелочноземельных элементов методом ионной хроматографии // Вестник ННГУ. - 2008. - № 5. - С.39-44.

По теме диссертации опубликовано 10 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

ШЛЯПУНОВА Елена Валерьевна

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ ПИТЬЕВЫХ ВОД МЕТОДАМИ ИОННОЙ ХРОМАТО-
ГРАФИИ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ**

Автореферат

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского"
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать . . . 2009. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. . . . Заказ № . . . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии
Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01