УДК 543.3:543.25

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОД (ОБЗОР)

Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Н.М. Дубова, Т.И. Щукина, О.С. Жаркова

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

Приведен обзор опубликованных с 2003 по 2007 гг. работ по использованию электрохимических методов в анализе природных, минеральных, технологических, сточных вод на содержание неорганических элементов и органических веществ. Сведения по возможностям и условиям определения микроколичеств элементов и веществ в различных водах обобщены в таблицах. Отмечены аттестованные и стандартизованные методики выполнения измерений содержания элементов и веществ в водах электрохимическими методами.

Ключевые слова:
Анализ вод; электрохимические методы анализа; определение элементов; определение органических веществ.

Введение

Сложность современных задач эколого-аналитического мониторинга токсикантов и охраны здоровья населения заставляют исследователей привлекать для их решения все современные высокочувствительные методы анализа. Контроль состояния объектов окружающей среды, в том числе анализ различных вод на содержание неорганических и органических веществ, проводится различными физико-химическими методами, среди которых электрохимические методы занимают одно из ведущих мест из-за простоты, дешевизны, автоматизации операций. Следует отметить большое число публикаций по физико-химическим методам анализа, однако обзорных статей по применению электрохимических методов в анализе водных сред невелико.

Целью данной работы является обобщение, систематизация и представление публикаций за 5 лет (в период с 2003 по 2007 гг.), выявление тенденций и современных возможностей электрохимических методов (вольтамперометрии, потенциометрии, амперометрии и др.) в контроле различных вод на содержание широкого спектра неорганических элементов и органических веществ.

Авторами настоящей публикации выделено более 150 работ, посвященных анализу электрохимическими методами проб вод различных типов: природных, морских, технологических, сточных, питьевых, минеральных и др. Показано, что среди этих публикаций использованию методов вольтамперометрии (и её вариантов) посвящено около 100 работ, потенциометрии – 25, амперометрии и кондуктометрии – по 12, кулонометрии – 2 работы.

Отмечается наличие нескольких обзорных статей, посвященных данной тематике. Так, авторы [1–3] обобщили публикации по электрохимическим и другим методам определения элементов и анионов в объектах окружающей среды, включая природные воды. В этих работах особое внимание уделено использованию портативных приборов, их миниатюризации и автоматизации для непрерывного определения следовых количеств металлов в водах. Обзорная статья [4] (охватывающая публикации за 5 лет) посвящена применению биосенсоров при определении фосфатов, нитратов и сульфатов в объектах окружающей среды.

В табл. 1 и 2 нами обобщены сведения по определению неорганических элементов и органических веществ **вольтамперометрическими и потенциометрическими** (как наиболее часто используемыми) методами анализа.

Показана возможность определения каждого из элементов (расположенных в табл. 1 по алфавиту) или группы анионов и органических веществ (табл. 2), а также обобщены сведения по применяемым вариантам методов, электродам, фоновым электролитам, диапазонам определяемых содержаний, пределам обнаружения элементов и веществ. Сведения по определению органических веществ (табл. 2) расположены в следующем порядке сгруппированных классов и групп: вещества, используемые для дезинфекции; гербициды, пестициды и вещества, используемые для их производства; лекарственные препараты и прочие органические соединения.

Следует отметить, что имеются публикации, посвященные возможности определения трех и более элементов при их одновременном присутствии в пробах вод. Так вольтамперометрическому определению трех элементов посвящены следующие публикации: для определения содержания Cd, Pb, Zn – [30]; Pb, Cd, Cu – [21]; Ni, Co, Zn – [37]; Pt, Ru, Pb – [61]. Определение вольтамперометрическими методами в водах четырех и более элементов предлагается проводить: для определения содержания Cu, Cd, Pb и Zn в работах [24, 29]; Pt, Pd, Pb и Ro – в [62]; As, Cu, Pb, Cd, Zn – в [25]; Mn, Cd, Cu, Pb, Zn – в [28]; I, Zn, Cd, Pb, Cu – в [20]; Cu, Sn, Sb, Tl, Pb – в [47].

Следует отметить, что среди приведенных публикаций по определению элементов имеются работы, посвященные изучению и количественному определению различных форм элементов в водах. Определению содержания различных форм ртути в водах посвящена работа [66], селена – [72, 73, 118],

Таблица 1. *Применение вольтамперометрических и потенциометрических методов при анализе природных, поверхностных, минеральных, питьевых, морских, технологических и сточных вод на содержание неорганических элементов*

Определяемый компонент	Метод	Индикаторный электрод	Фоновый электролит	Диапазон определения (предел обнаружения)	Литература
Ванадий	Потенциометрия	Ионселективный	Водные электролиты	$1\cdot10^{-7}$...0,1 М ($1\cdot10^{-7}$ М)	6
Висмут	Инверсионная вольтамперометрия	Ртутно-пленочный, модифицированный стеклоуглеродный	Соляная и азотная кислоты	0,001...1,0 мг/л	7, 8
Железо	Дифференциальная импульсная анодная; адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный; угольный модифицированный; из амальгамы серебра	Соляная кислота; диметилглиоксим; комплексообразователи – нитрозо-Р-соль и пирокатехол	10^{-7}...10^{-9} мкг/л	9–14
	Адсорбционная инверсионная хронопотенциометрия	Ртутный	Водные электролиты	(1,5 нМ)	15
Золото	Потенциометрия	Бактериальный биосенсор	Водный электролит	(0,05 мг/дм^3)	16
Индий	Анодная инверсионная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный, модифицированный пленкой ртути	Электролит, содержащий ионы ртути (2+)	10^{-8}...10^{-6} М	17
Йод	Циклическая; катодная инверсионная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный, покрытый полимерной пленкой; ртутно-пленочный	Муравьиная кислота	0,1...20,0 мг/дм^3 ($1\cdot10^{-9}$ М)	18–20
Кадмий	Инверсионная; квадратно-волновая; дифференциальная импульсная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный; стеклоуглеродный с полимерным покрытием; ртутно-пленочный; нанокристаллический алмазный тонкопленочный, допированный бором; дисковый из золота; висмутовый пленочный, покрытый полимером	Натрия нитрат; аммония хлорид, муравьиная кислота	2,0...1000 мкг/л (2 мкг/л)	8, 20–35
	Хронопотенциометрия: прямая потенциометрия	Углеродный по трафаретной печати с аминокислотой; угольно-индикаторный, по печатной технологии с висмутовой пленкой; бактериальный биосенсор	Соляно-кислый буферный раствор, калия хлорид	0,4...800 мкг/л (0,4 мкг/л)	16, 34, 35
Кальций	Потенциометрия	Кальций-селективный	Ацетатный буфер; соляная кислота	(10^{-6} М)	36
Кобальт	Дифференциальная импульсная; адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	Из амальгамы серебра; толстопленочный углеродсодержащий; графитсодержащий, модифицированный	Диметилглиоксим – хелатирующий агент; в среде смеси этанол – вода. Комплексообразователи – нитрозо-Р-соль и пирокатехол	10^{-7}...10^{-9} мкг/л ($7\ 10^{-12}$ М)	9, 10, 13, 37–39
	Потенциометрия	Бактериальный биосенсор	Водный электролит	(0,05...0,2 мг/дм^3)	16
Литий	Инверсионная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный	Неводные среды	$1\cdot10^{-8}$...$2\cdot10^{-6}$ М	40
Магний	Квадратно-волновая адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	Ртутный пленочный; углеродный пастовый	С тиопентоном натрия в качестве электроактивного лиганда	$6\cdot10^{-9}$...$9\cdot10^{-8}$ М (0,14 мг/л)	41
Марганец	Инверсионная; катодная или анодная; дифференциальная импульсная анодная вольтамперометрия	Толстопленочный графитсодержащий, модифицированный формазаном; дисковый микроэлектрод золотой	Хлориды и нитраты натрия, калия, аммония	0,1...30 мкг/л (0,04 мкг/л)	8, 28, 42, 43
	Потенциометрия	Бактериальный биосенсор	Водный электролит	(0,05...0,2 мг/дм^3)	16
Медь	Катодная, анодная инверсионная: инверсионная, дифференциальная, дифференциально-импульсная, квадратно-волновая вольтамперометрия	Ртутно-пленочный; ртутная висячая капля; платиновый; висмутовый пленочный, покрытый полимером; нанокристаллический алмазный тонкопленочный, допированный бором; дисковый микроэлектрод из золота	Муравьиная кислота; натрия нитрат; аммония хлорид; натрия хлорид	6...300 мкг/л (0,07 мкг/г)	8, 20–29, 39, 44–47
	Потенциометрия	Бактериальный биосенсор	Водный электролит	(0,05...0,2 мг/дм^3)	16

Определяемый компонент	Метод	Индикаторный электрод	Фоновый электролит	Диапазон определения (предел обнаружения)	Литература
Молибден	Каталитическая адсорбционная; дифференциальная импульсная катодная инверсионная вольтамперометрия	Висячая ртутная капля; стационарный ртутный; ртутно-пленочный; стеклоуглеродный	Пирокатехин фиолетовый; ацетатный буферный раствор	$1{,}0\cdot10^{-3}$...10^{2} нг/мл (0,2 пг/мл.)	48–51
	Потенциометрия	Ионселективный сенсор	Неводный раствор иодида калия	10^{-4}...10^{-6} М	52
Мышьяк	Инверсионная, дифференциально-импульсная; анодная и катодная вольтамперометрия	Золотой; золото-графитовый; ртутно-капельный; углеродистый, модифицированный золотом	Натрия сульфит, соляная кислота; трилон Б	4,5...180 мкг/л (0,5 мкг/л)	25, 53–58
	Инверсионная хронопотенциометрия	Золотая пленка	Соляная кислота	(0,02 мг/л)	59
Никель	Дифференциально-импульсная анодная; адсорбционная катодная инверсионная вольтамперометрия	Углеситалловый, модифицированный ртутью; из амальгамы серебра	Диметилглиоксим в смеси этанол - вода; калия хлорид	(0,03 мкг/мл)	9, 37, 39
	Потенциометрия	Ионселективный сенсор	Водные среды с pH 4,5...9,0	$1\cdot10^{-2}$...$2\cdot10^{-7}$ М	60
Олово	Инверсионная; квадратно-волновая вольтамперометрия	Ртутная висячая капля; платиновый; стеклоуглеродный, модифицированный полифенолами	Электролит, содержащий ртуть (2+)	(0,07 мкг/л)	17, 47
Палладий, платина, родий	Квадратно-волновая адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	Углеродсодержащий	Водный электролит с диметилглиоксимом	10...100 мг/л	61, 62
Ртуть	Инверсионная анодная, циклическая; квадратно-волновая и быстросканирующая вольтамперометрия	Углеродный, модифицированный золотом; золотой, модифицированный; из золотой микропроволоки; угольный микроэлектрод	Азотная кислота; соляная кислота; калия нитрат	$1\cdot10^{-3}$...5 мкМ (10^{-10} М)	7, 44, 63–66
Свинец	Катодная, анодная, инверсионная, дифференциальная; дифференциально-импульсная; квадратно-волновая вольтамперометрия	Стеклоуглеродный; стеклоуглеродный с полимерным покрытием модифицированный пленкой ртути; ртутно-пленочный; ртутная висячая капля; платиновый; висмутовый пленочный, покрытый полимером, нанокристаллический алмазный тонкопленочный, допированный бором	Ацетатный буферный раствор; натрия нитрат; муравьиная кислота; натрия хлорид; раствор, содержащий ртуть (2+); диметилглиоксим как комплексообразующий агент	4...200 мкг/л (0,07 мкг/г)	8, 17, 20–30, 35, 47, 48, 61, 62, 67, 68
	Прямая потенциометрия; потенциометрическое титрование; проточная инверсионная хронопотенциометрия	Ионоселективный, стеклографитовый, покрытый нафионом и ртутью; угольный индикаторный по печатной технологии; электроды с висмутовой пленкой	Водные электролиты с комплексообразователями	0,5...2000 мкг/л (0,07 мкг/л)	35, 69, 70
Селен	Инверсионная, квадратно-волновая, дифференциальная импульсная катодная; катодная инверсионная вольтамперометрия	Золотографитовый; золотой	Хлорная кислота; аскорбиновая кислота в присутствии бромата	(600 нг/л)	71 - 73
Серебро	Анодная вольтамперометрия	Нанокристаллический алмазный тонкопленочный, допированный бором	Натрия нитрат; азотная кислота	0,50...50 мкг/л	8, 74
Сурьма	Инверсионная, квадратно-волновая; анодная инверсионная; циклическая вольтамперометрия	Ртутная висячая капля; платиновый; стеклоуглеродный, модифицированный полифенолами	Фосфатный буферный раствор; ацетатный буферный раствор	10...250 мкг/л (6 мкг/л)	8, 47
Таллий	Инверсионная; дифференциально-импульсная; анодная инверсионная вольтамперометрия	Стационарный ртутный капельный; ртутно-пленочный	Азотная кислота; хлоридно-аммиачный буферный раствор; ацетат аммония-ЭДТА; гидроксид натрия; тартрат натрия-калия-ЭДТА; аскорбиновая кислота с добавлением ртути	($1\cdot10^{-4}$ мг/дм^3)	47, 75–79

Определяемый компонент	Метод	Индикаторный электрод	Фоновый электролит	Диапазон определения (предел обнаружения)	Литература
Теллур	Квадратно-волновая: анодная инверсионная вольтамперометрия	Ртутная висячая капля; платиновый	Водный электролит	(0,07 мкг/г)	44, 47
Фтор	Потенциометрия	Лантан-фторидный селективный	Водный электролит	(10^{-5} М)	80
Хром	Квадратно-волновая; анодная инверсионная; каталитическая адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	Ртутная висячая капля; платиновый; углеситалловый, модифицированном ртутью	Калия хлорид; диэтилентриамин-пентауксусная кислота	0,1...80 мкМ (0,07 мкг/г)	51, 67, 81
	Потенциометрия	Мембранный сенсор	Водный электролит	$3\cdot10^{-6}$...0,02 М ($1,5\cdot10^{-6}$ М)	82
Цинк	Катодная; анодная; дифференциальная; дифференциально-импульсная; квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия	Ртутно-пленочный; нанокристаллический алмазный тонкопленочный; стеклоуглеродный, допированный бором; из амальгамы серебра; дисковый микроэлектрод золотой; стеклоуглеродный; висмутовый пленочный, покрытый полимером	Аммония хлорид; диметилглиоксим в смеси этанол - вода; калия хлорид и нитрат	5...100 мкг/л (2 мкг/л)	8, 20, 24–33, 37, 39, 47
	Потенциометрия	Бактериальный биосенсор	Водный электролит	(0,05 мг/дм^3)	16

Таблица 2. *Применение вольтамперометрических и потенциометрических методов при анализе природных, поверхностных, минеральных, питьевых, морских, технологических и сточных вод на содержание анионов, неорганических и органических веществ*

Определяемый компонент	Метод	Индикаторный электрод	Фоновый электролит	Диапазон определения (предел обнаружения)	Литература
Анионы и неорганические вещества					
Анионы: нитриты, нитраты, цианиды, хлориды, фториды, фосфаты, гидрокарбонаты, арсенаты	Циклическая, косвенная или катодная инверсионная вольтамперометрия	Графитовый композитный; стеклоуглеродный, модифицированный наночастицами золота; серебряный дисковый; ртутно-пленочный	Сульфат натрия с аскорбиновой кислотой и солью меди, серная кислота, буферный раствор Бриттон-Робинсона	0,2...1,0 мг/л ($5\cdot10^{-8}$ М)	83–87
	Потенциометрия	Серебряный мембранный; ионселективный	Водный электролит	0,4...5,0 мг/дм^3	88–95
Аммиак	Вольтамперометрия	Платинированный; платиновый	Водный электролит	$3\cdot10^{-5}$...$5\cdot10^{-3}$ М ($5\cdot10^{-6}$ М)	5
Цианистая кислота	Косвенная вольтамперометрия	Графитовый	Буферный раствор Бриттона-Робинсона	$5\cdot10^{-8}$...$8\cdot10^{-7}$ М ($1\cdot10^{-8}$ М)	86
Органические вещества, используемые для дезинфекции					
Фенолы	Вольтамперометрия	Твёрдый модифицированный; пленочный из наночастиц золота	Водный электролит	(80 нМ)	96, 97
	Потенциометрия	Твердотельный	Водный электролит		98
Нитробензол	Дифференциальная импульсная или инверсионная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный	Водный электролит	$1\cdot10^{-4}$...$12\cdot10^{-4}$ мг/л (5 мкг/л)	99
Спирты, альдегиды, кетоны	Вольтамперометрия	Твердотельный; ртутно-пленочный	Водный электролит	10^{-7}...10^{-6} мг/л	100
	Потенциометрия	Стеклянный водородный; платиновый	Водный электролит	10^{-6}...10^{-4} мг/л	101

Определяемый компонент	Метод	Индикаторный электрод	Фоновый электролит	Диапазон определения (предел обнаружения)	Литература
Гербициды, пестициды и компоненты для их производства					
Гуминовые вещества	Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный	Водный электролит	(2,4 мкг/л)	50
Соединения ЭДТА	Вольтамперометрия	Стеклоуглеродный с хитозановым покрытием	Водный электролит	10...200 мкг/л	102
Атразин	Адсорбционная инверсионная; квадратно-волновая вольтамперометрия	Ртутный пленочный; ртутный капающий	Буферный раствор Бриттона-Робинсона	0,05...200 мкг/л (0,02 мкг/л)	103, 104
Лямбд-цихалотрин	Циклическая и дифференциально-импульсная вольтамперометрия	Ртутная висящая капля	Водный электролит	20...500 мкг/л (2,5 мкг/л)	105
Метилпаратион	Квадратно-волновая адсорбционная катодная инверсионная	Твердотельный	Буферный раствор Бриттона-Робинсона	0,01...0,50 мг/л (2 мкг/мл)	106
Лекарственные препараты и их компоненты					
Биоцида пиритиона, цинк-2-пиридинтиол-N-оксид	Катодная инверсионная вольтамперометрия	Графитовый	Аммониевый буферный раствор	(1,5 нМ)	107
Офлоксацин, клофибриновая кислота, диклофенак, пропранолол, тетрациклин, окситетрациклин, хлортетрациклин, доксициклин	Циклическая; импульсная вольтамперометрия	Стеклоуглеродный, модифицированный мультистеночными углеродными нанотрубками	Фосфатный буферный раствор	(0,09 мкМ)	108, 109
Домперидон	Дифференциальная импульсная и циклической вольтамперометрия	Гладкий угольный	Буферный раствор Бриттона-Робинсона	$5\cdot10^{-6}$...$2\cdot10^{-5}$ М ($6\cdot10^{-7}$ М)	110
Прочие органические вещества					
9-нитроантрацен	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	Ртутный капающий	Водный электролит	$1\cdot10^{-6}$...$1\cdot10^{-10}$ моль/л	111
Поверхностно-активные вещества	Инверсионная вольтамперометрия	Ртутно-пленочный	Водный электролит	(10^{-5} М)	112
Мезапам, лигнин, триптофан, тирозин	Катодная инверсионная вольтамперометрия	Твердый графитовый	Водный электролит	(0,1 мкг)	113–115
Аланин	Потенциометрия	Платиновый	Лития сульфат с гидрофильным растворителем	10^{-6}...10^{-4} М	116
Пирокатехин, резорцин, гидрохинон, 4-нитро-, 2,4-динитро-, 4-нитрозо- и 2,4-динитрозорезорцины	Потенциометрия	Твердотельный графитовый	Системы на основе ацетона	10^{-7}...10^{-5} М	117

хрома – [81], мышьяка – [58, 59]. Условиям определения различных форм йодсодержащих соединений в водах вольтамперометрическими методами посвящена работа [19].

Встречаются работы по использованию вольтамперометрических методов в анализе вод без предварительной пробоподготовки и концентрирования [7, 119]. В случае применения предварительной подготовки проб к анализу, кроме традиционных методов минерализации и ультрафиолетового облучения, предлагается использовать также электромагнитную и электрохимическую обработку [27, 63, 112], применение ионообменных смол [54, 118], мембранных процессов [46, 120] и предварительное концентрирование [76–78]. Кроме того, для перевода в электроактивную форму исследователи рекомендуют использовать различные комплексообразователи: диметилглиоксим [61], пирокатехиновый фиолетовый [48], ализарин красный [49], нитрозо-Р-соль и пирокатехол [10, 13] и др.

Для расширения числа определяемых компонентов в вольтамперометрических и потенциометрических методах используют электроды различных типов, как ртутные, так и твердые, в том числе из современных материалов, например, углеродные нанотрубки, покрытые наночастицами золота [85, 97]. Наблюдается тенденция вытеснения ртутных электродов другими, изготовленными из нетоксичных материалов, в основном углеродсодержащих. Чаще всего встречаются работы по применению электродов на основе стеклоуглерода или углеродсодержащих композитных или импрегнированных графитовых электродов. Судя по числу публикаций, наибольшее число работ относится к элек-

тродам на основе стеклоуглерода, однако в последние годы интерес вызывают планарные тонкопленочные и толстопленочные графитсодержащие электроды, полученные методами трафаретной [34, 67] и струйной печати, а также с различным модифицированием. В качестве модификаторов стеклоуглеродных электродов служат металлы – золото, кадмий, медь, висмут [35, 64, 85 и др.], органические вещества [43, 65, 121 и др.], биологически активные соединения, полимеры, нанотрубки [109].

О многолетнем опыте использования вольтамперометрических анализаторов для определения содержания тяжелых металлов в водах Тихого, Индийского и Атлантического океанов было сообщено в [122]. Авторы [120] разработали новый портативный инверсионно-вольтамперометрический прибор с аккумуляторным питанием, а также автоматические анализаторы для контроля содержания ионов токсичных металлов в природных водах и промышленных стоках. В этих устройствах реализован процесс электрохимической пробоподготовки и анализа в однокамерном электролизере с четырьмя электродами. Для определения тяжелых металлов в технологических растворах, электролитах, пульпах, сточных и природных водах разработаны анализаторы, реализующие различные режимы вольтамперометрии [12, 123].

Для проточно-инжекторного анализа с предварительной обработкой проб вод для определения следов металлов использована дозировочно-инжекционная инверсионно-вольтамперометрическая система [32]. Предложены также способы и проточные вольтамперометрические системы для определения свободного хлора в питьевой воде [124], общих и лабильных форм растворенных следов меди, свинца и цинка в морской воде [46].

Для потенциометрического проточно-инжекционного контроля различных вод применяют системы для определения следовых содержаний цинка, кобальта, никеля, железа [9], а также хлоридов и нитратов [88].

Кроме вольтамперометрии и потенциометрии в анализе различных вод находят применение и другие электрохимические методы контроля.

Методы амперометрии основаны на использовании различных металлических, модифицированных электродов, а также специально изготовленных сенсоров и биосенсоров. Например, иодид- и цианид-ионы определяют с использованием серебряных электродов; при этом предел обнаружения иодид-иона в поверхностных водах равен 0,02 мкг/л [119], предельно-определяемая концентрация цианид-ионов в питьевых водах равна 10 мкг/л [125]. Сенсоры на основе углеродных пастовых, стеклоуглеродных и стеклоуглеродных модифицированных электродов используют при определении в пресных, соленых и промышленных водах различных анионов (фосфатов, ортофосфатов, нитратов, сульфатов, хроматов) в диапазоне концентраций от 0,2 до 1000 мкг/л [126–130]. Кислород и водорода пероксид в водных растворах и водах бассейна с оборотной системой водоснабжения и при выращивании аквакультур определяют, используя электрод на основе наноэлектродного золотого ансамбля и ячейки на основе сенсора вида Кларка с ртутно-цинковым электродом [131–133].

Органические вещества также находят методами амперометрии: содержание хлорамина определяют в водных растворах с использованием сенсора амперометрического типа [134], амитрола, уразола – в минеральных водах – с использованием углеродного дискового электрода [135]. Содержание глюкозы в жидких средах определяют с использованием специализированного химического сенсора или биосенсора электрохимического типа [136], галофенолов в водных образцах – с использованием волокна для микроэкстракции с металлической подложкой, покрытой неорганическим материалом, с пределом обнаружения 0,3 нг/мл [137]. Определение хлоргваякола (4-хлор-2-метоксифенол) в пробах водопроводной и речной воды проводят с использованием модифицированного полимерного электрода в диапазоне от 0,05 до 5,0 мкМ с пределом обнаружения 27 нМ [138].

Методы кондуктометрии используют при анализе вод природных, питьевых, централизованного водоснабжения и минеральных источников при определении содержания карбонатов с минимально определяемой концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М [139, 140], углерода [141], цинка, свинца, ртути, кадмия, кобальта, меди, никеля, железа [142]. Кондуктометрия применяется для определения органических веществ: валина [143], трифторуксусной кислоты [144], а также диурона и атразина и смесей этих веществ с неорганическими элементами [145]. Кроме того, метод кондуктометрии используется в качестве детектирования в ионной хроматографии для определения катионов щелочных и щелочноземельных элементов, анионов, ряда органических кислот, а также различных форм йода в водах, включая питьевые, природные, технологические, используемые на электростанциях, и воды месторождений нефти [146–150].

Кулонометрические методы предлагаются для практического использования при определении содержания фенолов в природных водах [151, 152].

Кроме того, для определения свинца, меди и кадмия в водных растворах и технологических растворах, сточных водах гальванических и гидрометаллургических производств предлагается новый комбинированный безэталонный метод инверсионной вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии [21, 68].

Аттестация и стандартизация методик. Обобщая представленный материал по возможностям использования электрохимических методов в контроле качества различных вод, следует отметить недостаточность сведений по валидации, аттестации или стандартизации разработанных методик анализа. Так, в [70] проведена работа по аттестации методики

определения свинца хроно-потенциометрическими методами. Аттестованы инверсионно-вольтамперометрические методики определения массовых концентраций лития [40] и серебра [74], а также вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца и меди в различных водах [22].

Работа по аттестации и стандартизации методик анализа проб вод в Томском политехническом университете (ТПУ) проводится аккредитованной метрологической службой ТПУ, функционирующей на базе проблемной лаборатории микропримесей. Результатом работы этой службы является аттестация более 10 методик (табл. 3) анализа проб вод различных типов методом вольтамперометрии.

Таблица 3. *Разработанные и аттестованные в ТПУ вольтамперометрические методики анализа различных вод*

Объект анализа	Компонент	Нормативный документ
Воды природные, питьевые, очищенные сточные	Zn, Cd, Pb, Cu	ГОСТ Р 52180, ПНД Ф 14.1:2:4.236-07 ФР.1.31.2004.01219
	Mn, Bi, Sb	ГОСТ Р 52180, ФР.1.31.2005.01632
	Hg	ГОСТ Р 52180, ФР.1.31.2005.01450
	As	ГОСТ Р 52180, ФР.1.31.2005.01553
	Ni	ФР.1.31.2005.01811
	Фенол	ФР.1.31.2005.01919, ПНД Ф 14.1:2:4.18-95 (Издание 2007 г.)
	Анилин	ФР.1.31.2004.01077
Воды питьевые, минеральные и природные	Se	ГОСТ 52315, ФР.1.31.2001.00235
	Ag	ФР.1.31.2004.01323
	NO^-_3	ФР.1.31.2005.01634
Воды питьевые и минеральные	Йод	ФР.1.31.2001.00214, Изм. 1, 2004 г.
	Fe, As	ФР.1.31.2001.00236

Все разработанные и аттестованные методики внесены в единый Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Впервые нами проведена работа по унифицированию и стандартизации метода инверсионной вольтамперометрии для санитарно-гигиенического контроля, экологического контроля, мониторинга и гидрогеохимических исследований. Стандартизация для всеобщего применения методик в ранге ГОСТ Р проводилась при использовании разработок ученых и практиков основных школ электрохимиков России, при этом обобщены материалы 27 методик выполнения измерений массовых концентраций элементов с использованием различного оборудования и электродов. Разработан, утвержден и введен в действие ГОСТ Р 52180-2003 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии» [8]. Диапазоны определяемых концентраций висмута, кадмия, марганца, меди, мышьяка, ртути, свинца, сурьмы и цинка соответствуют возможному их содержанию в питьевых, минеральных и различных природных водах.

Заключение

Проведено обобщение и систематизация публикаций по электрохимическим методам анализа природных, морских, технологических, сточных, питьевых, минеральных и других вод.

Показано, что наиболее широко применяются различные варианты метода вольтамперометрии, с помощью которых можно определять содержание более 30 элементов, около 10 анионов и свыше 30 органических веществ в различных водах. Методы потенциометрии и амперометрии основаны, в основном, на использовании ионселективных электродов и биосенсеров. Кондуктометрические и кулонометрические методы часто используют в качестве методов детектирования в хроматографии.

Выделены работы по аттестации и стандартизации методик анализа различных вод электрохимическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feeney R., Kounaves S.P. Voltammetric measurement of arsenic in natural waters // Talanta. – 2002. – V. 58. – № 1. – P. 23–31.
2. Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world. A review // Talanta. – 2002. – V.58. – № 1. – P. 201–235.
3. Howell K.A., Achterberg E.P., Braungardt C.B., Tappin A.D., Worsfold P.J., Turner D.R. Voltammetric in situ measurements of trace metals in coastal waters // TRAC: Trends Anal. Chem. – 2003. – V. 22. – № 11. – P. 828–835.
4. Amine A., Palleschi G. Phosphate, nitrate, and sulfate biosensors // Anal. Lett. – 2004. – V. 37. – № 1. – P. 1–19.
5. Wu Y., Fei J., Dang X., Hu S. Determination of ammonium ion in lake water by voltammetry // Wuhan Univ. J. Natur. Sci. – 2004. – V. 9. – № 3. – P. 366–370.
6. Karami H., Mousavi M.F., Shamsipur M. New flow injection potentiometric graphite coated ion-selective electrode for the determination of VO^{2+} ions // Anal. chim. acta. – 2003. – V. 481. – № 2. – P. 213–219.
7. Геворгян А.М., Куницына Ю.А., Пак Э.В., Артыков А.Т. Определение ртути и висмута в водах инверсионной вольтамперометрией // 17 Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии, Казань, 21–26 сент. 2003. Т. 1. Пленар. докл. Достиж. и перспект. хим. науки: Тез. докл. – Казань, 2003. – С. 222.
8. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая: Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – Офиц. изд. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 20 с.
9. Пат. 7056431 США. МПК[7] G01N 27/333. Method for electrochemical analyses / K. Schroder, O. Mikkelsen. Заявл. 09.04.2001; Опубл. 06.06.2006; Бюл. № 10 – 4 с.: ил.
10. Инжеватова О.В., Курилов П.И., Савицкая Н.И., Стожко Н.Ю. Определение железа и кобальта в морских водах методом инверсионной вольтамперометрии // ЭМА-2004: 6 Всерос. конф. по электрохим. метод. анализа, Уфа, 23–27 мая, 2004. – Уфа, 2004. – С. 84–85.
11. Jezek J., Dilleen J.W., Haggett B.G.D., Fogg A.G., Birch B.J. Hexacyanoferrate (III) as a mediator in the determination of total iron in potable waters as iron (II)-1,10-phenanthroline at a single-use

screen-printed carbon sensor device // Talanta. – 2007. – V. 71. – № 1. – P. 202–207.

12. Хустенко Л.А., Возмищева И.В. Исследование способов подготовки вод для определения железа методом вольтамперометрии // 6 Всеросс. конф. по анализу объектов окруж. среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», Самара, 26-30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 291.
13. Инжеватова О.В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2007. – 24 с.
14. Колесниченко И.И., Брайцова О.А., Доронин А.Н. Разработка метода определения малых количеств металлов группы железа методом инверсионной вольтамперометрии // Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением. Вып. 6: Всеросс. научно-техн. конф., Москва, 21–22 нояб. 2006: Сб. трудов Московского гос. вечернего металлург. ин-та. – М., 2007. – С. 453–459.
15. Riso R.D., Waeles M., Pernet-Coudrier B., Le Corre P. Determination of dissolved iron (III) in estuarine and coastal waters by adsorptive stripping chronopotentiometry (SCP) // Anal. and Bioanal. Chem. – 2006. – V. 385. – № 1. – P. 76–82.
16. Грузина Т.Г., Задорожняя А.М., Вембер В.В., Ульберг З.Р. Потенциометрический бактериальный биосенсор для определения тяжелых металлов в воде // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28. – № 3. – С. 297–303.
17. Лунина В.К., Шпигун Л.К. Инверсионно-вольтамперометрический анализ смесей Sn (2+), In (3+) и Pb (2+) с использованием непрерывного вейвлет-преобразования // Всеросс. конф. по аналитической химии, посвящ. 100-летию со дня рождения акад. И.П. Алимарина, «Аналитика России», Москва, 27 сент.-1 окт. 2004: Тез. докл. – М., 2004. – С. 244–245.
18. Перекотий В.В., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А. Электрохимический метод контроля содержания йода в пищевых продуктах и природных водах // Междунар. Форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2–6 июня 2003: Каталог рефератов и статей. Т. 1. – Воронеж, 2003. – С. 209.
19. Носкова Г.Н., Толмачева Т.П., Иванова Е.Е. Определение различных соединений иода в водах методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – № 11. – С. 9–13.
20. Носкова Г.Н., Иванова Е.Е., Чернов В.И., Толмачева Т.П. Одновременное определение йода, цинка, кадмия, свинца и меди в воде методом инверсионной вольтамперометрии // 7 конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», Новосибирск, 11–16 окт. 2004. – Т. 2: Тез. докл. – Новосибирск, 2004. – С. 119.
21. Шеремет А.А., Ермаков С.С. Комбинированный безэталонный электрохимический метод определения свинца (2+), меди (2+) и кадмия (2+) в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 12. – С. 1970–1974.
22. Howell K.A., Achterberg E.P., Braungardt Ch.B., Tappin A.D., Turner D.R., Worsfold P.J. The determination of trace metals in estuarine and coastal waters using a voltammetric in situ profiling system // Analyst. – 2003. – V. 128. – № 6. – P. 734–741.
23. Yao H., Shi Z., Li S. Hebei jianzhu keji xueyuan xuebao // J. Hebei Inst. Architect. Sci. and Technol. – 2002. – V. 19. – № 4. – P. 5–6.
24. Zou R., Yang X., Xu X., Cai D.. Shenyang shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban // J. Shenyang Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. – 2004. – V. 22. – № 2. – P. 122–124.
25. Sonthalia P., McGaw E., Show Y., Swain G.M. Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode // Anal. chim. acta. – 2004. – V. 522. – № 1. – P. 35–44.
26. Ekewenu J.O.L., Gojan N. A comparison of trace metal speciation in urban and rural riverine systems // ICP Inf. Newslett. – 2004. – V. 30. – № 1. – P. 75.
27. Перевезенцева Д.О., Чернышева Н.Н., Карбаинов Ю.А. Изучение воспроизводимости аналитических сигналов в электрохимически активированных фоновых электролитах // Всеросс. научн. конф. «Электроаналитика-2005», Екатеринбург, 23–27 мая 2005: Тез. докл. – Екатеринбург, 2005. – С. 111.
28. Garnier C., Lesven L., Billon G., Magnier A., Mikkelsen O, Pizeta I. Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes // Anal. and Bioanal. Chem. – 2006. – V. 386. – № 2. – P. 313–323.
29. Zhu M., Ding Y., Zheng D., Tao P., Hou C., Gong W. Dalian haishi daxue xuebao // J. Dalian Marit. Univ. – 2005. – V. 31. – № 1. – P. 66–68.
30. Kefala G., Economou A.G. Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry // Anal. chim. acta. – 2006. – V. 576. – № 2. – P. 283–289.
31. Parthasarathy N., Pelletier M., Buffle J. Trace metal speciation studies in natural waters using permeation liquid membrane // ICP Inf. Newslett. – 2003. – V. 28. – № 8. – P. 589–590.
32. Trojanowicz M., Kozminski P., Dias H., Brett C.M. Batch-injection stripping voltammetry (tube-less flow-injection analysis) of trace metals with on-line sample pretreatment // Talanta. – 2005. – V. 68. – № 2. – P. 394–400.
33. Голямов П.С., Филиппова Г.А. Оценка экологической обстановки крупных промышленных центров при исследовании содержания ионов тяжелых металлов в талых водах методом инверсионной вольтамперометрии // Научно-технич. пробл. трансп., промыш. и образ. Т. 2: Труды 62 Межвуз. науч.-техн. конф. творч. молодежи, Хабаровск, 7–8 апр. 2004. – Хабаровск. 2004. – С. 121–122.
34. Mohd F., Kadara R.O., Tothill I.E. Development of cysteine-modified screen-printed electrode for the chronopotentiometric stripping analysis of cadmium (II) in wastewater and soil extracts // Anal. and Bioanal. Chem. – 2005. – V. 382. – № 4. – P. 1175–1186.
35. Kadara R.O., Tothill I.E. Stripping chronopotentiometric measurements of lead (II) and cadmium (II) in soils extracts and wastewaters using a bismuth film screen-printed electrode assembly // Analyt. and Bioanalyt. Chem. – 2004. – V. 378. – № 3. – P. 770–775.
36. Бебешко Г.И., Капустин А.М. Определение кальция методом прямой ионометрии в нефильтрованной водной вытяжке из почв и грунтов // Междунар. конф. «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья», Москва, 2–4 дек. 2003: Матер. конф. – М., 2003. – С. 64–66.
37. Rezaei B., Rezaei E. Simultaneous determination of trace amounts of nickel, cobalt and zinc in waste water of galvanic workshop by using adsorptive cathodic stripping voltammetry // J. Anal. Chem. – 2006. – V. 61 – № 3. – P. 281–284.
38. Стожко Н.Ю., Инжеватова О.В. Безртутный толстопленочный графитсодержащий электрод для определения кобальта в природных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 9. – С. 949–955.
39. Chakraborty P., Chakrabarti C.L. Chemical speciation of Co, Ni, Cu, and Zn in mine effluents and effects of dilution of the effluent on release of the above metals from their metal-dissolved organic carbon (DOC) complexes // Anal. chim. acta. – 2006. – V. 571. – № 2. – P. 260–269.
40. Гурская А.А., Хаханина Т.И., Ковалева А.Ю. Мониторинг наносодержаний лития и тяжелых металлов в питьевой воде ме-

тодом инверсионной вольтамперометрии // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика. Т. 2: 13 Междунар. научно-техн. конф. студентов и аспирантов, Москва, 1–2 марта 2007: Тез. докл. – М., 2007. – С. 224–226.

41. Farghaly O.A. A novel method for determination of magnesium in urine and water samples with mercury film-plated carbon paste electrode // Talanta. – 2004. – V. 63. – № 2. – P. 497–501.
42. Ковальский К.А. Экспресс-определение ионов Mn (2+) в водах методом инверсионной вольтамперометрии // ЭМА-2004: 6 Всеросс. конф. по электрохимическим методам анализа с международным участием, Уфа, 23–27 мая 2004. – Уфа, 2004. – С. 73–74.
43. Стожко Н.Ю., Инжеватова О.В., Колядина Л.И., Липунова Г.Н. Толстопленочный графитсодержащий электрод, модифицированный формазаном, для определения марганца в природных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. – № 2. – С. 187–192.
44. Тарасова В.А. Вольтамперометрическое определение таллия (1+) на механически обновляемом Bi-графитовом электроде // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 2. – С. 175–178.
45. Ndungu K., Hurst M.P., Bruland K.W. Comparison of copper speciation in estuarine water measured using analytical voltammetry and supported liquid membrane techniques // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – V. 39. – № 9. – P. 3166–3175.
46. Biscombe A., Nimmo M., Gledhill M., Achterberg E.P. An automated monitor to determine trace metal particle/dissolved interactions in natural waters // Anal. chim. acta. – 2004. – V. 521. – № 1. – P. 69–76.
47. Locatelli C. Overlapping voltammetric peaks – an analytical procedure for simultaneous determination of trace metals. Application to food and environmental matrices // Anal. and Bioanal. Chem. – 2005. – V. 381. – № 5. – P. 1073–1081.
48. Zarei K., Atabati M., Ilkhani H. Catalytic adsorptive stripping voltammetry determination of ultra trace amount of molybdenum using factorial design for optimization // Talanta. – 2006. – V. 69. – № 4. – P. 816–821.
49. Jugade R., Joshi A.P. Trace determination of Mo (VI) by adsorptive cathodic stripping voltammetry // Acta chim. sloven. – 2005. – V. 52. – № 2. – P. 145–148.
50. Chanudet V., Filella M., Quentel F. Application of a simple voltammetric method to the determination of refractory organic substances in freshwaters // Anal. chim. acta. – 2006. – V. 569. – № 1–2. – P. 244–249.
51. Геворгян А.М., Артыков А.Т. Анализ речных природных вод и образцов сталей на содержание хрома и молибдена методом инверсионной вольтамперометрии // Узбекский химический журнал. – 2006. – № 4. – С. 39–43.
52. Mu T., Ding Y., Wu Q., Ma H. Determination of trace molybdenum (VI) by oscillographic potentiometric catalyzing kinetic method of simplex optimization // J. Shanghai Univ. – 2004. – V. 8. – № 3. – P. 360–363.
53. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Десятов В.А., Слепченко Г.Б. Достижения в вольтамперометрическом определении мышьяка в водах и пищевых продуктах // ЭМА – 2004: 6 Всеросс. конф. по электрохим. мет. анализа, Уфа, 23–27 мая 2004. – Уфа, 2004. – С. 181–183.
54. Августинович О.В., Наумова Л.Б., Хустенко Л.А., Шелковников В.В. Использование ионообменного разделения при определении мышьяка в природных объектах методом ИВА // 7 конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», Новосибирск, 11–16 окт. 2004. Т. 2: Тез. докл. – Новосибирск, 2004. – С. 217.
55. Скупневский С.В. О возможности вольтамперометрического контроля мышьяка в железосодержащих промстоках // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72. – № 8. – С. 13–15.
56. Song Y., Swain G.M. Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode // Anal. chim. acta. – 2007. – V. 593. – № 1. – P. 7–12.
57. Заичко А.В., Иванова Е.Е., Носкова Г.Н. Экспресс-определение As (5+) и As (3+) в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 1. – С. 19–23.
58. He Y., Zheng Y., Ramnaraine M., Locke D.C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples // Anal. chim. acta. – 2004. – V. 511. – № 1. – P. 55–61.
59. Vandenhecke J., Waeles M., Riso R.D., Le C.P. A stripping chronopotentiometric (SCP) method with a gold film electrode for determining inorganic arsenic species in seawater // Anal. and Bioanal. Chem. – 2007. – V. 388. – № 4. – P. 929–937.
60. Mashhadizadeh M.H., Sheikhshoaie I., Saeid-Nia S. Nickel (II)-selective membrane potentiometric sensor using a recently synthesized Schiff base as neutral carrier // Sens. and Actuators. B. – 2003. – V. 94. – № 3. – P. 241–246.
61. Locatelli C. Simultaneous square wave stripping voltammetric determination of platinum group metals (PGMs) and lead at trace and ultratrace concentration level: Applicatiion to surface water // Anal. chim. acta. – 2006. – V. 557. – № 1–2. – P. 70–77.
62. Melucci D., Locatelli C. Platinum (II), palladium (II), rhodium (III) and lead (II) voltammetric determination in sites differently influenced by vehicle traffic // Ann. chim. – 2007. – V. 97. – № 5–6. – P. 373–384.
63. Panta Y.M., Qian S., Cheney M.A. Stripping analysis of mercury (II) ionic solutions under magneto-hydrodynamic convection // J. Colloid and Interface Sci. – 2008. – V. 317. – № 1. – P. 175–182.
64. Хустенко Л.А., Ларина Л.Н., Назаров Б.Ф. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 3. – С. 297–302.
65. Zejli H., Izaoumen N., Bouchta D., Kaoutit M.El., Temsamani K.R. Electrochemically aided solid phase micro-extraction of mercury (II) at a poly (3-methylthiophene) modified gold electrode // Anal. Lett. – 2004. – V. 37. – № 8. – P. 1737–1754.
66. Ribeiro F., Neto M.M., Rocha M.M., Fonseca I.E. Voltammetric studies on the electrochemical determination of methylmercury in chloride medium at carbon microelectrodes // Anal. chim. acta. – 2006. – V. 579. – № 2. – P. 227–234.
67. Zhang J., Yuan Z. Definition quantities of lead in pure water with application a scratch-printing of electrodes // Chin. J. Anal. Chem. – 2006. – V. 34. – № 1. – P. 47–51.
68. Ермаков С.С., Чекменёва Е.Н., Москвин Л.Н. Комбинированный безэталонный электрохимический метод определения свинца в водных растворах // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 1. – С. 89–94.
69. Isvoranu M., Pleniceanu M., Spinu C. Studies on a Pb^{2+}-selective electrode with macrocyclic liquid membrane. Potentiometric determination of Pb^{2+} ions // International Conference «Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)» devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12–18, 2005: Book of Abstracts. – Kyiv, 2005. – P. 318.
70. Strelec M., Cacho F., Manova A., Hlubikova S., Beinrohr E. Calibrationless detemination of lead in waste water samples by flow-

through stripping chronopotentiometry // Chem. anal. – 2007. – V. 52. – № 3. – P. 377–385.

71. Батуева Д.М., Имсырова А.Ф., Алексеева И.А. Определение содержания селена в различных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Актуальные проблемы адекватного питания в эндемичных регионах: Матер. Всеросс. науч. конф., Улан-Удэ, 10–12 окт. 2002. – Улан-Удэ, 2002. – С. 8–10.
72. Bertolino F.A., Torriero A.A.J., Salinas E., Olsina R., Martinez L.D., Raba J. Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon // Anal. chim. acta. – 2006. – V. 572. – № 1. – P. 32–38.
73. Ferri T., Frasconi M. Determination of Se (IV) and Se (VI) in Italian mineral waters // Ann. chim. – 2006. – V. 96. – № 11–12. – P. 647–656.
74. Пикула Н.П., Филичкина О.Г., Слепченко Г.Б., Куртенкова О.В., Щукина Т.И. Методики вольтамперометрического определения серебра в водах с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725 // ЭМА – 2004: 6 Всеросс. конф. по электрохим. мет. анализа, Уфа, 23–27 мая 2004. – Уфа, 2004. – С. 220–221.
75. Вохрышева Л.Е., Шумская Н.Г., Ханзл П.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение таллия в водах // 7 конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», Новосибирск, 11–16 окт. 2004. Т. 2: Тез. докл. – Новосибирск, 2004. – С. 132.
76. Kozina S.A., Kushchevska N.F. Concentration and determination of thalium traces in water by stripping voltammetry // International Conference «Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)» devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12–18, 2005: Book of Abstracts. – Kyiv, 2005. – C. 209.
77. Козина С.А. Концентрирование микроколичеств таллия соосаждением на коллекторе с последующим инверсионным вольтамперометрическим определением // Химия и технол. воды. – 2005. – Т. 27. – № 4. – С. 357–363.
78. Соколов М.А. Алексеева Н.А., Шишкина Е.А. Особенности вольтамперометрического определения таллия в водных средах // 6 Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 263.
79. Krasnodebska O., Stryjewska E., Golimowski J. Voltammetric determination of thallium and lead in sediment samples // Chem. anal. – 2005. – V. 50. – № 4. – P. 807–810.
80. Черкасов И.А., Красный Д.В., Хаханина Т.И., Ковалева А.Ю. Ионометрический экспресс-контроль фтора в воде// Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: 13 Междун. науч.-тех. конф. студ. и асп. – г. Москва, 1–2 марта 2007. Тез. докл. – М., 2007. – Т. 3. – С. 269–270.
81. Bobrowski A., Dominik J., Niewiara E., Szaliska E., Vignati D., Zarbski J. Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration // Talanta. – 2004. – V. 63. – № 4. – P. 1003–1012.
82. Ganjali M., Emami M., Salavati-Niasari M., Yousefi M. Determination of trace amounts of Cr (III) in presence of Cr (VI) by a novel potentiometric membrane sensor base on a new tridentate S,N,O Schiff's base // Anal. Lett. – 2003. – V. 36. – № 13. – P. 2735–2747.
83. Каминская О.В., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Совместное вольтамперометрическое определение нитритов и нитратов в водах // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 11. – С. 1206–1212.
84. Wiyaratn W., Somasundrum M., Surareungchai W. Voltammetric sensor for general purpose organohalide detection at picogram per liter concentrations based on a simple collector-generator method // Anal. Chem. – 2004. – V. 76. – № 3. – P. 859–862.
85. Jiang Y.N., Luo H.Q., Li N.B. Determination of nitrite with a nanogold modified glassy carbon electrode by cyclic voltammetry // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 2007. – V. 87. – № 4. – P. 295–306.
86. Safavi A., Maleki N., Shahbaazi H.R. Indirect determination of cyanide ion and hydrogen cyanide by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode// Anal. chim. acta. – 2004. – V. 503. – № 2. – P. 213–221.
87. Villagran C., Banks C.E., Hardacre C., Compton R.G. Electroanalytical determination of trace chloride in room-temperature ionic liquids // Anal. Chem. – 2004. – V. 76. – № 7. – P. 1998–2003.
88. Santos E., Montenegro M.C., Couto C., Araujo A.N., Pimentel F.M., Da S.V. Sequential injection analysis of chloride and nitrate in waters with improved accuracy using potentiometric detection // Talanta. – 2004. – V. 63. – № 3. – P. 721–727.
89. Москвин А.Л., Мозжухин А.В., Телегина Е.В. Потенциометрическое определение содержания хлорид-ионов в воде оз. Байкал // Аналитика России: Матер. 2 Всеросс. конф. по аналитической химии (к юбилею акад. Ю.А. Золотова), Краснодар, 7–12 окт. 2007. – Краснодар, 2007. – С. 365.
90. Вилков Н.Я., Воронина Н.В., Матвеев В.Н., Калашников Е.В., Бубнов И.А. Совершенствование методики и средств потенциометрического определения хлорид-ионов в водных средах АЭС// Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Вып. 4.: Матер. 3 научно-техн. совещ. «Атомэнергоаналитика-2005». – г. Санкт-Петербург, 20–22 сент. 2005: Сб. научн. тр. – СПб., 2006. – С. 69–71.
91. Ion I., Ion A.C., Barbu L. Potentiometric determination of fluoride in groundwaters // Rev. roum. chim. – 2005. – V. 50. – № 5. – P. 407–412.
92. Yeager J.L., Miller M.D., Ramanujachary K.V. Determination of total fluoride content in electroslag refining fluxes using a fluoride ion-selective electrode // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – № 13. – P. 4525–4529.
93. Ion A.C. Potentiometric determination of monobazic phosphate ($H_2PO_4^-$) in mineral waters // Rev. roum. chim. – 2005. – V. 50. – № 3. – P. 219–223.
94. Рутковене В., Гражулявичене В., Чесонене Л., Куста А. Определение концентрации нитратов при анализе природных вод // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 11. – С. 1895–1899.
95. Ванчикова Е.В., Кондратенок Б.М. Систематические погрешности измерения содержания гидрокарбонат-ионов в природных водах потенциометрическим методом // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72. – № 5. – С. 9–11.
96. Темерев С.В., Бриль Т.А. Количественное определение фенолов в поверхностных водах экстракционно-фотометрическим и вольтамперометрическим методами // Известия АГУ. – 2006. – № 3. – С. 29–32.
97. Mena M.L., Carralero V., Gonzalez-Cortes A., Yanez-Sedeno P., Pingarron J.M. Bioelectrochemical evaluation of the total phenols content in olive oil mill wastewaters using a tyrosinase-calloidal gold-graphite-teflon biosensor // Int. J. Environ. and Anal. Chem. – 2007. – V. 87. – № 1. – P. 57–65.
98. Харитонова Л.А., Никулина А.В., Коренман Я.И., Лозовенко Д.И. Экстракционно-потенциометрическое определение азотсодержащих фенолов в очищенных сточных водах // 6 Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006». – г. Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 285.
99. Zhang H., Liang S., Liu S. Determination of nitrobenzene by differential pulse voltammetry and its application in wastewater analysis // Anal. and Bioanal. Chem. – 2007. – V. 387. – № 4. – P. 1511–1516.

100. Гришечкина М.В., Зайцев Н.К., Павлюк А.В., Федулов Д.М. Вольтамперометрическое определение метанола и диэтиленгликоля в сточных водах предприятий газовой промышленности // Всеросс. научн. конф. «Электроаналитика-2005», Екатеринбург, 23–27 мая 2005: Тез. докл. – Екатеринбург, 2005. – С. 81.
101. Шахабудинов А.Ш., Зейналов Р.З. Использование стеклянного водородного и платинового электродов для определения содержания некоторых органических растворителей в воде // Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 298.
102. Zhao C., Pan Y., Su Y., Zhang Z., Guo Z., Sun L. Determination of EDTA species in water by square-wave voltammetry using a chitosan-coated glassy carbon electrode// Water Res. – 2003. – V. 37. – № 17. – P. 4270–4274.
103. Maleki N., Absalan G., Safavi A., Farjami E. Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode // Anal. chim. acta. – 2007. – V. 581. – № 1. – P. 37–41.
104. Dos Santos L.B, Abate G., Masini J.C. Determination of atrazine using square wave voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) // Talanta. – 2004. – V. 62. – № 4. – P. 667–674.
105. Oudou H.C., Alonso R.M., Bruun Hansen H.C. Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water// Anal. chim. acta. – 2004. – V. 523. – № 1. – P. 69–74.
106. Dos Santos LB., Masini J.C. Square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry automated by sequential injection analysis Potentialities and limitations exemplified by the determination of methyl parathion in water samples // Anal. chim. acta. – 2008. – V. 606. – № 2. – P. 209–216.
107. Mackie D.S. Van den Berg C.M., Readman J.W. Determination of pyrithione in natural waters by cathodic stripping voltammetry // Anal. chim. acta. – 2004. – V. 511. – № 1. – P. 47–53.
108. Ambrosi A., Antiochia R., Campanella L., Dragone R., Lavagnini I. Electrochemical determination of pharmaceuticals in spiked water samples // J. Hazardous Mater. – 2005. – V. 122. – № 3. – P. 219–225.
109. Vega D., Agui L., Gonzalez-Cortes A., Yanez-Sedeno P., Pingarron J.M. Voltammetry and amperometric detection of tetracyclines at multi-wall carbon nanotube modified electrodes // Anal. and Bioanal. Chem. – 2007. – V. 389. – № 3. – P. 951–958.
110. El-Shahawi M.S., Bahaffi S.O., El-Mogy T. Analysis of domperidone in pharmaceutical formulations and wastewater by differential pulse voltammetry at a glassy-carbon electrode // Anal. and Bioanal. Chem. – 2007. – V. 387. – № 2. – P. 719–725.
111. Barek J., Kaderabkova M., Moreira J.C., Zima J. Extraction-voltammetric determination of nanomolar concentrations of 9-nitroanthracene // Chem. anal. – 2005. – V. 50. – № 1. – P. 37–46.
112. Михайлова О.П., Стась И.Е. Использование высокочастотного электромагнитного поля при анализе природных вод методом инверсионной вольтамперометрии // 6 Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 210.
113. Пат. 2291418 РФ. МПК[7] G01N 27/26. Способ определения лигнинных веществ в сточных водах сульфатцеллюлозного производства / К.Г. Боголицын, А.А. Абросимова, А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов. Заявлено 11.04.2005; Опубл. 10.01.2007. – Бюл. № 28.
114. Пат. 2305832 РФ. МПК[7] G01N 31/16 (2006.01), G01N 27/26 (2006.01). Способ раздельного определения триптофана и тирозина в водном растворе / Н.Я.Мокшина, С.И. Нифталиев, О.А. Пахомова. Заявлено 22.02.2006; Опубл. 10.09.2007. – Бюл. № 04.
115. Миляев Ю.Ф., Семенова Е.В. Инверсионное вольтамперометрическое определение мезапама // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 5. – С. 524–527.
116. Пат. 2305834 РФ. МПК[7] G01N 31/16 (2006.01), G01N 27/26 (2006.01). Способ определения аланина в водном растворе / Н.Я. Мокшина, С.И. Нифталиев, О.А. Пахомова. Заявлено 27.06.2006; Опубл. 10.09.2007. – Бюл. № 04.
117. Коренман Я.И., Харитонова Л.А., Никулина А.В., Сонина Н.В., Загородних Г.С. Экстракционно-потенциометрическое определение фенолов в водных средах // Химия и технол. воды. – 2006. – Т. 28. – № 3. – С. 274–279.
118. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Дерябина В.И. К вопросу электрохимического определения форм селена в природных объектах, пищевых продуктах, биологически активных добавках // Всеросс. научн. конф. с международным участием «Электроаналитика-2005», Екатеринбург, 23–27 мая 2005: Тез. докл. – Екатеринбург, 2005. – С. 42.
119. Bruggink C., Van Rossum W.J.M., Spijkerman E., Van Beelen E.S.E. Iodide analysis by anion-exchange chromatography and pulsed amperometric detection in surface water and adsorbable organic iodide // J. Chromatogr. A. – 2007. – V. 1144. – № 2. – P. 170–174.
120. Мирошникова Е.Г., Малахова Н.А., Брайнина Х.З., Легоньков В.В., Максимов Ю.Г., Волконский А.Е. Системы для внелабораторного инверсионно-вольтамперометрического анализа // Всеросс. научн. конф. с международным участием «Электроаналитика-2005», Екатеринбург, 23–27 мая 2005: Тез. докл. – Екатеринбург, 2005. – С. 105.
121. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Электрохимические сенсоры для инверсионно-вольтамперометрического определения сурьмы (3+) // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 10. – С. 1097–1103.
122. Савицкая Н.И., Курилов П.И. Использование вольтамперометрических анализаторов «ИВА» в судовых химических лабораториях для определения содержания тяжелых металлов в водной толще мирового океана. 20-ти летний опыт сотрудничества между НИПИокеангеофизика и УрГЭУ // Всеросс. научн. конф. с международным участием «Электроаналитика-2005», Екатеринбург, 23–27 мая 2005: Тез. докл. – Екатеринбург, 2005. – С. 23.
123. Боровиков Г.А., Монастырская В.И., Илиева Л.Х. Автоматизированный электрохимический экомониторинг свинцово-цинкового производства // 6 Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 92.
124. Заявка 1020040 Германия. МПК[7] G01N 27/49. Voltammetrisches Verfahren / J. Rennau, B. Sandt, W. Kirstein. Заявл. 05.04.2004; Опубл. 03.11.2005. – Бюл. № 10.
125. Christison T.T., Rohrer J.S. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection // J. Chromatogr. A. – 2007. – V. 1155. – № 1. – P. 31–39.
126. Chicharro M., Moreno M., Bermejo E., Ongay S., Zapardiel A. Determination of amitrole and urazole in water samples by capillary zone electrophoresis using simultaneous UV and amperometrical detection // J. Chromatogr. A. – 2005. – V. 1099. – № 1–2. – P. 191–197.
127. Udnan Y., McKelvie I.D., Grace M.R., Jakmunee J., Grudpan K. Evaluation of on-line preconcentration and flow-injection amperometry for phosphate determination in fresh and marine water // Talanta. – 2005. – V. 66. – № 2. – P. 461–466.

128. Qi J., Li Z., Song W., Xu H. The using of new carbon paste electrode modified by tetrahydroxyanthraquinone: FIA determination of Cr(6+) in water // Chin. J. Anal. Chem. – 2004. – V. 32. – № 11. – P. 1455–1458.

129. Amine A., Palleschi G. Phosphate, mitrate, and sulfate biosensors // Anal. Lett. – 2004. – V. 37. – № 1. – P. 1–19.

130. Michel C., Ouerd A., Battaglia-Brunet F., Guigues N., Grasa J.-P., Bruschi M., Ignatiadis I. Cr (VI) quantification using an amperometric enzyme-based sensor: Interference and physical and chemical factors controlling the biosensor response in ground waters // Biosens. and Bioelectron. – 2006. – V. 22. – № 2. – P. 285–290.

131. Соловьева Л.В., Макарова Е.В., Алексеева Н.Н. Определение растворенного в воде кислорода в бассейне с оборотной системой водоснабжения при выращивании аквакультур // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. 15 Росс. студ. науч. конф., посвященной 85-летию Уральского гос. ун-та им. А.М. Горького, Екатеринбург, 19–22 апр. 2005. – Екатеринбург, 2005. – С. 79–80.

132. Fisicaro P., Adriaens A., Ferrara E., Prenesti E. Assessment of the uncertainty budget for the amperometric measurement of dissolved oxygen // Anal. chim. acta. – 2007. – V. 597. – № 1. – P. 75–81.

133. Delvaux M., Walcarius A., Demoustier-Champagne S. Electrocatalytic H_2O_2 amperometric detection using gold nanotube electrode ensembles // Anal. chim. acta. – 2004. – V. 525. – № 2. – P. 221–230.

134. Пат. 7087150 США. МПК[8] G01N 27/404. Chloramine amperometric sensor / C.D. Feng. Заявл. 03.05.2002; Опубл. 08.08.2006, Бюл. № 10.

135. Chicharro M., Moreno M., Bermejo E., Ongay S., Zapardiel A. Determination of amitrole and urazole in water samples by capillary zone electrophoresis using simultaneous UV and amperometrical detection // J. Chromatogr. A. – 2005. – V. 1099. – № 1–2. – P. 191–197.

136. Пат. 7132041 США. МПК[7] G01N 27/26. Methods of determining the concentration of an analyte in a fluid test sample / Y. Deng, A. Chu, Заявл. 02.02.2004; Опубл. 07.11.2006. – Бюл. № 10.

137. Budziak D., Martendal E., Carasek E. Application of NiTi alloy coated with ZrO_2 as a new fiber for solid-phase microextraction for determination of halophenols in water samples // Anal. chim. acta. – 2007. – V. 598. – № 2. – P. 254–260.

138. Teixeira T.R., Gava S.M., Tatsuo K.L. Amperometric determination of chloroguaiacol at submicromolar levels after on-line preconcentration with molecularly imprinted polymers // Talanta. – 2006. – V. 69. – № 1. – P. 259–266.

139. Шляпунова Е.В., Тихоненков А.В., Сергеев Г.М. Проточно-инжекционное кондуктометрическое определение карбонатной щелочности питьевых вод // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – № 10. – С. 66–68.

140. Шляпунова Е.В. Проточно-инжекционная кондуктометрия карбонатной щелочности природных и питьевых вод // Аналитика России: Матер. 2 Всерос. конф. по аналит. химии с международным участием (к юбилею акад. Ю.А. Золотова), Краснодар, 7–12 окт. 2007. – Краснодар, 2007. – С. 402.

141. Куцева Н.К. Общий органический углерод-показатель содержания органических веществ в воде // Питьевая вода. – 2006. – № 6. – С. 24–26.

142. Rathore H.S., Kumar M. A new precipitation-conductometric titration technique for heavy metal ions in water // J. Indian Chem. Soc. – 2006. – V. 83. – № 7. – P. 733–734.

143. Пат. 2305831 РФ. МПК[7] G01N 31/16 (2006.01). Способ определения валина в водном растворе / Н.Я. Мокшина, С.И. Нифталиев, О.А. Пахомова; Заявл. 27.06.2006; Опубл. 10.09.2007.

144. Suedee R., Srichana T., Sangpagai C., Tunthana C., Vanichapichat P. Development of trichloroacetic acid sensor based on molecularly imprinted polymer membrane for the screening of complex mixture of haloacetic acids in drinking water // Anal. chim. acta. – 2004. – V. 504. – № 1. – P. 89–100.

145. Anh T.M., Dzyadevych S.V., Prieur N., Nguyen D.C., Pham T.D., Renault N.J., Chovelon J.-M. Detection of toxic compounds in real water samples using a conductuometric tyrosinase biosensor // Mater. Sci. and Eng. C. – 2006. – V. 26. – № 2–3. – P. 453–456.

146. Shi Y., Liu J., Cai Y., Mou S., Wen M. Definition aninons, kations and organic acids in water of oil fields a method of an ionic chromatography // Chin. J. Chromatogr. – 2004. – V. 22. – № 6. – P. 646–649.

147. Michalski R.A. comparison of direct and indirect ion chromatographic methods for the determination of bromide/bromate ions in drinking water // Chem. anal. – 2005. – V. 50. – № 3. – P. 583–591.

148. Laikhtman M., Rohrer J.S., De Borba B.M. Determination of sodium at low ng/l concentrations in simulated power plant waters by ion chromatography // J. Chromatogr. A. – 2003. – V. 995. – № 1–2. – P. 143–152.

149. Schumann D., Grasser R., Dressler R., Bruchertseifer H. Ion chromatographic analysis of aqueous iodine species by conductivity and radioactivity measurements // Radiochim. acta. – 2005. – V. 93. – № 9–10. – P. 619–621.

150. Rainelli A., Hauser P.C. Fast electrophoresis in conventional capillaries by employing a rapid injection device and contactless conductivity detection // Anal. and Bioanal. Chem. – 2005. – V. 382. – № 3. – P. 789–794.

151. Глебов А.Н., Житарь С.В., Кожевников И.В., Фомина Э.В. Адсорбционно-кулонометрический анализ фенолов вод р. Волга // 6 Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», Самара, 26–30 сент. 2006: Тез. докл. – Самара, 2006. – С. 113.

152. Глебов А.Н., Житарь С.В., Кожевников И.В., Кузьмин М.В. Сорбционно-кулонометрическое определение фенолов в водах // Аналитика России: Матер. 2 Всерос. конф. по аналитической химии с международным участием (к юбилею акад. Ю.А. Золотова), Краснодар, 7–12 окт. 2007. – Краснодар, 2007. – С. 327.

Поступила 11.12.2008 г.