

Сучасні тенденції розвитку аналітичної хімії селену та арсену (Огляд)

С. Л. Линник, О. А. Запорожець

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01033 Київ, Україна; e-mail: bilokon_sv@univ.kiev.ua

Надійшла: 14 квітня 2008 / Прийнята до друку: 11 червня 2008

Проведено аналіз даних літератури щодо електрохімічних, атомно-абсорбційних, мас-спектрометричних, люмінесцентних і кінетичних методів визначення селену та арсену у об'єктах різних типів, а також їх поєднання із методами концентрування та розділення. Основну увагу приділено спектрофотометричним, комбінованим, а також візуальним тест-методам аналізу, як простим у виконанні та доступним для більшості вітчизняних лабораторій.

S.L. Linnik, O.A. Zaporozhets. Modern trends of selenium and arsenic analytical chemistry development – *The analysis of literary data about electrochemical, atomic-absorption, mass-spectrometric, luminescent and kinetic methods of arsenic and selenium determination in different object, also combining of their with concentration and separation methods, was completed. The main attention was given to the spectrophotometric, hyphenated and visual test-methods due to their simplicity and accesibling for majority of home laboratories.*

Ключові слова: арсен · селен · інверсійна вольтамперометрія · спектроскопічні методи
Keywords: arsenic · selenium · stripping voltammetry · spectrtoscopic methods

Методи визначення мікрокількостей селену

Селен належить до елементів подвійної дії на живі організми. В невеликих кількостях він необхідний для нормального росту та розвитку організмів, підтримання гомеостазу, а при відносно високих концентраціях виявляє токсичну та канцерогенну дію [1]. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я вміст Se у питній воді не повинен перевищувати 0,01 мг/л [2]. Така ж концентрація Se вважається критерієм якості питної води в Україні, у Німеччині ж, наприклад, цей показник у 10 разів нижчий [3]. В останні роки у продажу з'являється все більше вітамінів, біодобавок та фармпрепаратів, що містять селен, і, відповідно, зростає кількість публікацій, присвячених біологічній ролі та важливості цього елемента для підтримання нормального функціонування людського організму. Доведено [4, 5], що сполуки селену – ефективні антиоксиданти і захищають клітинні мембрани від окиснювального руйнування, запобігають утворенню вільних радикалів, знижують токсичність деяких важких металів (зокрема, меркурію та кадмію) тощо. Є дані [4, 6] щодо здатності селену підвищувати імунітет людини і навіть запобігати розвитку ракових захворювань. Зменшення

необхідного вмісту цього елемента в організмі та продуктах харчування призводить до селенодефіцитних захворювань. Споживання продуктів харчування з високим вмістом Se може викликати ендемічні захворювання, спричинені пригнічуючою дією селену на окисно-відновні ферменти, порушенням синтезу метіоніну і росту опорно-покровних тканин, зміною структури протеїнів та розвитком анемії [7]. При надходженні до організму селен, насамперед, накопичується у нігтях та волоссі. Оскільки цей елемент є аналогом сірки, він здатний заміщувати її у сірковмісних амінокислотах, що входять до складу деяких ферментів, забезпечуючи їхню високу ферментативну активність. Водночас заміщення SH-групи деяких ферментів на SeH-групу призводить до зниження їхньої дегідрогеназної активності та інгібування дихання клітин [8].

Джерелами забруднення навколишнього середовища селеном є вентиляційні викиди та каналізаційні стоки різноманітних підприємств, автотранспорт та сільськогосподарське виробництво [4].

В природних об'єктах селен міститься в неорганічних (елементарний селен, селенід, селеніт та селенат) та органічних формах (метильовані сполуки, селеноамінокислоти, селенопротеїни та їхні похідні) [9]. В

природних водах у рівновазі можуть перебувати лише Se , SeO_3^{2-} , HSeO_3^- та SeO_4^{2-} [10]. Потрапляючи до водойми, селен, подібно до ртуті, накопичується в живих організмах і передається харчовим ланцюгом. Про це свідчить той факт, що вміст Se у риби може у 2000 разів перевищувати його концентрацію у воді водойми, з якої її було вилучено [1]. Із забрудненого ґрунту Se активно поглинається рослинністю та може накопичуватись в організмі тварин, які її споживають [11]. До організму людини селен потрапляє, здебільшого, з питною водою та продуктами харчування як рослинного, так і тваринного походження.

За рішенням Європейської економічної комісії ООН (комітет екологічної політики) Se разом з групою важких металів (Hg , Pb , Cd , Cr , Mn , Ni , Co , V , Cu , Fe , Zn , Sb) та деяких металоїдів (As) віднесено до найбільш небезпечних елементів і, відповідно, пріоритетних для спостереження та контролю [12]. З огляду на це, а також враховуючи біохімічні властивості селену та його роль у функціонуванні організму, є очевидним, що контроль за вмістом Se в об'єктах навколишнього середовища, продуктах харчування, біодобавках та фармпрепаратах є надзвичайно важливою проблемою сучасної аналітичної хімії.

Для визначення селену у різноманітних об'єктах найчастіше у сучасних лабораторіях використовують методи атомної абсорбції (ААС) та мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (МС-ІЗП), що характеризуються високою чутливістю, однак потребують використання обладнання високої вартості. При визначенні різних форм селену ці методи поєднують з попереднім хроматографічним розділенням. Досить поширеними також є електрохімічні методи, зокрема інверсійна вольтамперометрія (ІВА), що придатна для серійних аналізів на вміст селену, однак характеризується невисокою точністю. Не менш важливими для вітчизняних лабораторій є спектрофотометричні (СФ) та флуориметричні методи, які прості та недорогі у виконанні, а разом з тим досить вибіркові. Для підвищення чутливості цих методик часто застосовують різні прийоми концентрування, останнім часом рідинну екстракцію витісняють сорбційні методи з використанням твердих носіїв різної природи.

Електрохімічні методи ґрунтуються на відновленні неорганічного Se(IV) на різних типах електродів [13], найбільш поширеним є використання ІВА. Для цього використовують ртутні, ртутно-крапельні та ртутно-плівкові електроди [13, 14, 15–19]. З метою підвищення чутливості визначення селену часто застосовують добавки солей Cu(II) , Ag(I) та Rh(III) . Методики характеризуються високою чутливістю:

межа виявлення (МВ) сягає 0,04–0,5 мкг/л (без добавок) та 0,5–2,0 нг/л (з використанням добавок). Недоліком таких методик є необхідність використання високотоксичних сполук ртуті. Широко використовують також золоті плівкові та золоті об'ємні [13, 20–24], а також мідні, платинові та срібні електроди [23]. Такі методики екобезпечніші, однак їх собівартість вища за рахунок використання благородних металів. Крім того, підготовка золотих електродів значно ускладнюється необхідністю механічної обробки та електрохімічної активації поверхні [25]. Добрі характеристики мають модифіковані та немодифіковані графітові електроди. Вони досить прості у виготовленні, компактні, дешеві, характеризуються досить високою відтворюваністю і не потребують попередньої підготовки перед початком аналізу [25–27]. Для визначення селену методом адсорбційної інверсійної вольтамперометрії запропоновано керамічний композиційний електрод, отриманий методами золь-гель та „screen-printed” технологій [27]. Електрод додатково модифікували о-діаминами та солями тетразолію. Методика характеризується високою чутливістю, МВ Se(IV) становить 0,02 мкг/л після 90 с концентрування на електроді, однак речовини, що використовуються як модифікатори, мають високу токсичність.

Досить поширене попереднє переведення селену у форму піазселенолів з подальшим їх детектуванням електрохімічними методами. Такий прийом використовують у поєднанні з диференційною імпульсною полярографією, диференційною імпульсною вольтамперометрією, катодною та адсорбційною інверсійною вольтамперометрією чи диференційною імпульсною катодною ІВА. Чутливість визначення селену цими методами сягає 0,010–0,4 мкг/л [25].

Одним з основних недоліків електрохімічних методів є їхня недостатня вибірковість. Одним із способів усунення заважаючого впливу органічних домішок є їх руйнування за допомогою УФ-фотолізу. За таких умов можливе визначення лише загального вмісту селену внаслідок одночасного відновлення усіх його форм до Se(IV) [28–30]. Усунення впливу сторонніх іонів та інших компонентів матриці досягається шляхом використання іонообмінних колонок різних типів (наприклад, Amberlite IRA-400, Chelex-100, Chelex-100 у формі Fe(III) тощо) [13]. Попереднє концентрування сполук селену на таких колонках дозволяє підвищити чутливість методу і не впливає на роздільне визначення співіснуючих форм Se .

Використання методу ІВА дозволяє підвищити чутливість визначення селену порівняно з класичними полярографічними методиками завдяки наявності стадії попереднього концентрування елементу. Зага-

лом електрохімічні методи визначення селену зарекомендували себе як прості та високочутливі, однак їх точність та вибірковість невисока, а використання досить дорогих золотих чи платинових електродів збільшує собівартість аналізу.

Спектроскопічні методи визначення селену. Найбільша кількість публікацій присвячена методам ААС та МС-ІЗП, зокрема у поєднанні з вискоефективною рідинною хроматографією.

Метод *мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою* зазвичай використовується у поєднанні з різними методами розділення. Для визначення співіснуючих форм селену ефективними є комбіновані методи з використанням різних видів хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням аналітичного сигналу [13, 31, 32]. Для розділення селеновмісних молекул у розчині успішно застосовується вискоефективна рідинна хроматографія (аніонообмінні, обернено-фазові та ситові колонки) [7, 31]. Поєднання різних видів рідинної хроматографії з МС-ІЗП дає можливість визначати неорганічні та різні органічні форми селену з абсолютною МВ 100 та 100–200 пг відповідно [13]. При використанні газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням методом ізотопного розбавлення досягається МВ 0,02 мкг/л [33]. Застосування електротермічного випаровування проби при МС-ІЗП визначенні Se знижує межу виявлення до пікограмового рівня [34].

Відоме поєднання методу капілярного зонного електрофорезу з МС-ІЗП детектуванням селену [32]. Діапазон визначуваних концентрацій Se становить 10–50 мкг/л.

Ці методи високочутливі та завдяки автоматизації дозволяють виконувати мультиелементний аналіз багатьох об'єктів з отриманням надійних результатів.

До недоліків МС-ІЗП можна віднести посилення аналітичного сигналу, спричинене ізотопами інших елементів або частинами молекулярних іонів у плазмі, посилення або пригнічення сигналу, пов'язані із складом матриці, а також заважаючий вплив поліатомних хлоровмісних іонів, що часто ускладнює виконання аналізу та обмежує застосування МС-ІЗП [13]. Крім того, висока вартість обладнання та його обслуговування істотно стримує широке впровадження методу у практику лабораторій з невеликим бюджетом.

Для визначення селену методом *атомно-абсорбційної спектроскопії* використовують резонансні лінії при 196,1; 204,0 і 206,3 нм [14]. Основним недоліком даного методу є значний рівень шумів, що ускладнюють реєстрацію аналітичного сигналу. Для підвищення співвідношення сигнал/шум

використовують різні аналітичні прийоми. Досить поширені способи, що ґрунтуються на переведенні селену в леткі гідриди. З цією метою використовують борогідрид натрію, а також електрохімічні комірки з різними типами електродів [35]. Спосіб атомізації істотно впливає на чутливість визначення селену. Атомізацію гідридів здійснюють за допомогою полум'я, кварцевого та графітового атомізаторів [13, 14, 35]. Використання графітового атомізатора дещо знижує чутливість визначення Se порівняно зі способом, що передбачає застосування кварцевого атомізатора, однак забезпечує кращу відтворюваність результатів аналізу. МВ у полуменовому варіанті становить 2 мкг/л в той час як електротермічний спосіб атомізації забезпечує можливість детектування Se на рівні 0,6 мкг/л [14]. Використання ААС як методу детектування у проточно-інжекційному аналізі у поєднанні зі стадією „он-лайн” концентрування шляхом співосадження Se(IV) з гідроксидом лантану дозволяє знизити МВ до 0,005 мкг/л [36].

З метою підвищення чутливості та усунення втрат селену при ААС визначенні використовують матричні модифікатори (перетворювачі основи) [14]. В роботах [37, 38] було досліджено вплив металів платинової групи (Pd, Pt, Rh, Ru та Ir) на поведінку селену в графітовій печі при електротермічному атомно-абсорбційному (ЕТААС) його визначенні. Показано, що втрати селену на стадії піролізу пропорційні температурі плавлення платинового металу, який використовували як хімічний модифікатор. Встановлено, що добавка нікелю сприяє зниженню леткості селену на стадії озолення проби і запобігає утворенню фосфатів, що підвищують рівень фонових сигналів. Водночас проходження на поверхні нікелю реакції за участю селену призводить до затримки в часі аналітичного сигналу останнього [14]. Як модифікатори застосовують також нітрати купруму, магнію та нікелю, а також рідкісноземельні елементи. Автори [37] дійшли висновку, що більш ефективним є використання родію нітрату.

Іншим способом підвищення чутливості визначення селену є його попереднє концентрування. Найпростішим варіантом може бути концентрування елемента на внутрішній поверхні атомізатора, вкритій плівкою стибію, цирконію чи паладію [14]. Найчастіше концентрування здійснюють методом рідинної екстракції його комплексів органічними розчинниками. Однак при аналізі органічних екстрактів погіршується відтворюваність результатів, а також підсилюється, порівняно з водними розчинами, заважаючий вплив сторонніх речовин [14]. В роботі [39] запропоновано спосіб екстракційного концентрування селену у формі 2,2'-дибромдигексилселендиброміду,

який є продуктом взаємодії оксидибромиду селену з гексеном-1. Як зазначають автори, перевага розробленої екстракційно-атомно-абсорбційної методики полягає у високій вибірковості та ефективності використаного екстрагента, що дозволяє досягнути значного абсолютного концентрування селену та усунути вплив компонентів матриці на його визначення.

Запропоновано метод відокремлення і концентрування селену при аналізі біологічних об'єктів шляхом його відгонки у формі оксиду селену(IV), що ґрунтується на спалюванні проби в струмені кисню та водяної пари [40]. Для підсилення сигналу Se використовували також вловлювання селеноводню за допомогою кварцевої трубки, що охолоджується сумішшю сухого льоду і пропанолу. Спосіб має значні переваги у стабільності та ефективності вловлювання гідридів порівняно з покриттям із паладію. Підвищити чутливість визначення вдається також шляхом збагачення киснем газу, що пропускають крізь генератор гідридів [14, 37, 41].

Для роздільного визначення різних форм селену у природних водах ефективними є комбіновані методики, що поєднують ААС детектування Se з попереднім хроматографічним розділенням його форм. Так, для визначення Se(IV), Se(VI) і Se(Me)₃⁺ запропоновано хроматографічне їхнє розділення з подальшою екстракцією дитизоном у хлороформі у поєднанні з детектуванням методом ЕТААС [14]. Поєднання мікроколункової іонної хроматографії з методом ЕТААС у варіанті Зеємана використано для аналізу ультрамалих фракцій. Для різних сполук селену МВ складає 2,8–4,1 нг/л [14].

Аналіз даних літератури свідчить, що метод ААС є одним із найбільш поширених методів визначення селену в різноманітних об'єктах. Втім, досить висока чутливість, точність і вибірковість аналізу досягається шляхом відносно складної пробопідготовки, що вимагає, зокрема, переведення аналіту в форму гідриду чи оксиду.

Серед найбільш чутливих та вибіркових методів визначення селену чільне місце належить *каталіметрії*, що базується на властивості селену виступати каталізатором чи інгібітором у окисно-відновних реакціях різних типів. Каталітичну дію, як правило, проявляють сполуки Se(IV).

Відома каталітична дія селену на реакцію окиснення фенілгідразину чи фенілгідразин-*л*-сульфокислоти хлоратом. Індикаторною речовиною при спектрофотометричному детектуванні аналітичного відгуку є азобарвник, що утворюється при взаємодії хроматропової кислоти (у випадку фенілгідразину) з 1-нафтолом, 1-нафтоламіном або м-фенілендіаміном (в інших випадках) [14, 42, 43]. Методика характери-

зується невисокою вибірковістю щодо окисників, а також Cu(II), Se(IV), V(V) та Cr(VI), що також каталізують дану реакцію. У варіанті проточно-інжекційного визначення 0,2–6 мкг/л Se(IV) використовують каталітичну реакцію *л*-гідразинбензолсульфофосфокислоти з N-(1-нафтил)етилендіаміном. Як активатор Se(IV) та відновник Se(VI) до Se(IV) застосовують бромід-іон [44].

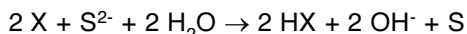
Систему гідразинсульфат – бромат (хлорат) використано для визначення селену в присутності ванадію [45] і телуру [46]. Швидкість реакції визначали, слідкуючи за зміною забарвлення барвника пунцового S внаслідок його взаємодії з продуктом каталітичної реакції.

Відомий кінетичний метод визначення селену, де як індикаторна використовується окисно-відновна реакція між нітрат-іонами та етилендіамінтетраацетатом Fe(II) з утворенням забарвленого нітрозильного комплексу [47]. Перш за все метод приваблює своєю вибірковістю, доступністю реагентів та стійкістю розчинів впродовж тривалого часу. В варіантах одноканальної та двоканальної проточно-інжекційної системи МВ становить 0,01 та 0,02 мг Se/л відповідно [48]. Ще більшої чутливості досягли автори [49] шляхом удосконалення одноканальної системи та зміни послідовності введення реагентів (МВ=2 мкг/л). У роботі [50] запропоновано для підвищення чутливості реакції на стадії утворення азотистої кислоти вводити суміш ароматичних амінів для утворення більш інтенсивно забарвленої азосполуки. Проведено ряд досліджень з використанням різних сполук, найкращі результати показало введення в реакцію суміші 4-нітроаніліну гідрохлориду та N-діетил-(N-нафтил)етилендіаміну оксалату (МВ становить 0,1 мкг/л). Основним недоліком використання такої системи є токсичність використаних амінів.

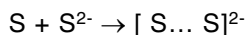
Розроблено методику кінетичного визначення селену, що ґрунтується на його інгібіторній дії в реакції гіпофосфіту з піроніном G, яку каталізує Pd(II) [51]. Визначення Se можливе в інтервалі концентрацій 0,033–0,50 мг/л. Однак методика, як і більшість модифікацій каталітичних методик, маловибіркова. Досить чутливими є методи, що базуються на інгібуючій дії селену в реакціях окиснення пероксидом водню деяких барвників (нільського блакитного, метилового жовтого тощо) [14, 52, 53]. Для підвищення чутливості та селективності методик в реакційну суміш додають органічні розчинники. Найбільший інгібіторний ефект Se спостерігається при додаванні етанолу.

Однією з найбільш чутливих індикаторних реакцій є реакція відновлення барвників (X) метилового синього [14, 54–57], метилового фіолетового [58],

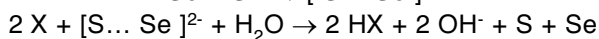
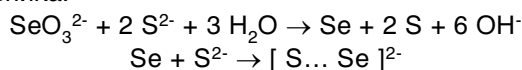
нільського блакитного, бриліантового крезилового синього, галоціаніну [14, 59, 60], тіоніну [61], максилонного блакитного [62], толуїдинового синього [63], індигокарміну [64] тощо сульфідом або сірковмісними реагентами [54, 56, 57, 64], що відбувається за схемою:



В ході реакції за умов надлишку сульфід-іонів відбувається розчинення сірки з утворенням полісульфідів:



У присутності Se(IV), що відновлюється сульфідом до елементарного селену, утворюється селеносульфід, що є більш реакційно здатним, ніж сульфід-іон, і, відповідно, прискорює реакцію відновлення барвника:



Утворені сірка та селен повторно розчиняються у надлишку сульфиду з утворенням полі- та селеносульфиду відповідно, тому для ефективного каталізу достатньо мікрокількостей Se(IV). Для запобігання утворення полісульфиду (зниження „фону”) деякі автори рекомендують додавати сульфід натрію, який, реагуючи з сіркою, утворює розчинний тіо-сульфат [54].

Серед барвників для цієї системи найчастіше використовується метиленовий синій (МС) при рН 10 [14, 54–57]. Метод має низку недоліків, яких намагались позбутися різними способами. Зокрема, низку стабільність холостого розчину усували додаванням у реакційну суміш формальдегіду [55]. Виявлено, що, крім цього, формальдегід зменшує індукційний період реакції відновлення МС, а також підвищує чутливість визначення Se [54]. Через низку відтворюваність результатів, обумовлену тим, що відновлення МС у розчині відбувається неоднорідно по всьому об'єму, автори [55] використовували візуальну реєстрацію аналітичного сигналу. Пізніше було зроблено висновок, що форма кінетичних кривих відновлення метиленового синього свідчить про неможливість використання традиційних кінетичних методів (тангенсів, фіксованого часу та фіксованої концентрації) для визначення селену, оскільки збільшення концентрації Se(IV) не впливає на кут нахилу кінетичних кривих, а лише зменшує індукційний період реакції. Тому автори [54] при визначенні селену використали для побудови градуовального графіка (ГГ) напівлогарифмічну залежність тривалості індукційного періоду від концентрації Se(IV). Для усунення заважаючого впливу металів, що здатні реагувати з сульфідом, при аналізі природних вод на

вміст селену рекомендовано додавання до реакційної суміші ЕДТА та триетаноламіну. В роботах [56, 57] досліджено оптимальні умови каталітичної реакції відновлення метиленового синього у присутності Se(IV) іншими сірковмісними реагентами, такими, як тіоацетамід, тіосечовина, дитіофосфати, дитіокарбамінати, рубеановоднева кислота, тіояблучна кислота, цистеїн, 2,3-димеркаптопропансульфонат натрію (унітіол) та димеркаптопропіонова кислота. Найкращі результати отримані при використанні рубеановодневої кислоти ($C_{\min}=0,16$ мкг/л), тіояблучної кислоти ($C_{\min}=0,35$ мкг/л) та 2,3-димеркаптопропіонової кислоти ($C_{\min}=0,8$ мкг/л). Методики характеризуються високою чутливістю, добре відтворювані та достатньо вибіркові, однак потребують відокремлення іонів Cu(II), наприклад, екстракцією діетилдитіофосфорною кислотою з хлороформом. Це, в свою чергу, значно знижує експресність та впливає на екобезпечність аналізу. Заміна сульфиду натрію, водні розчини якого досить нестійкі, більш стабільними реагентами значно спрощує техніку виконання аналізу. Однак, слід зазначити, що деякі використані у роботі речовини (дитіокарбамінати, тіоацетамід, унітіол тощо) є більш токсичними порівняно з сульфідом.

На відміну від метиленового синього, водні розчини метилового фіолетового [58] досить стійкі впродовж тривалого часу, реакція з сульфідом відбувається при рН 8 по всьому об'єму і не потребує введення інших реагентів-стабілізаторів, окрім боратного буферного розчину. При визначенні селену методом фіксованого часу МВ становить 42 мкг/л, ГГ лінійний в інтервалі концентрацій Se(IV) 80–1800 мкг/л. Для усунення заважаючого впливу катіонів, що здатні утворювати нерозчинні сульфідиди, досліджуваний розчин пропускали крізь катіонообмінну смолу Lewatite S-1080 фірми Merck з подальшим елююванням водою. Методика успішно апробована при аналізі водопровідної води методом „введено-знайдено” та шампуню проти лупи. Висока вибірковість реакції дозволяє визначати Se(IV) у присутності Se(VI), що робить можливим роздільне визначення різних неорганічних форм селену.

Отже, методики, що базуються на реакціях цього типу, досить чутливі, однак мають ряд недоліків, пов'язаних з невисокою відтворюваністю результатів, обумовлену складністю перебігу каталітичних реакцій у розчині.

Достатньо чутливим та простим у виконанні є *флуориметричний метод*. Екстракційно-флуориметричний метод, задекларований як державний стандарт для визначення селену у питній воді [65], базується на взаємодії селеніт-іона з 2,3-діаміно-

нафталіном у кислому середовищі з утворенням 4,5-бензопіазселенолу, гексановий екстракт якого випромінює при $\lambda_{\max}=520$ нм. Чутливість методу становить 0,1 мкг/л при об'ємі проби 100 мл. Як розчинники використовують також толуол та циклогексан [66–68]. Метод високочутливий, однак потребує тривалої пробопідготовки, наявності добре очищених реактивів та суворого дотримання оптимальних умов, оскільки можливе утворення побічних продуктів, що також мають флуоресцентні властивості.

Серед реагентів використовують також 2,3-діамінобензидин, 2,3-діамінонафталін та деякі його бромта хлорпохідні [13, 65, 66, 69, 70]. Причиною основного обмеження застосування 2,3-діамінонафталіну є те, що до його складу входять дві активні аміногрупи, що чутливі до дії світла та кисню повітря [69]. Використання з цією метою 2,3-діаміно-1,4-дибромнафталіну та 2,3-діаміно-1,4-дихлорнафталіну зменшує цей вплив, тим самим сприяючи підвищенню чутливості та експресності методу. У випадку використання 2,3-діаміно-1,4-дибромнафталіну досягається МВ 0,98 мкг Se(IV)/л [69].

Суттєвим недоліком методу є необхідність використання токсичних органічних розчинників. Альтернативою екстракції органічними розчинниками є застосування субміцелярного середовища. Запропоновано методику проточно-інжекційного флуориметричного визначення селену у питних водах з використанням 2,3-діамінонафталіну [70]. Визначення селену здійснювали у присутності додецилсульфату натрію з добавкою β -циклодекстрину. МВ Se становить 0,3 мкг/л, лінійність ГГ зберігається в межах концентрацій Se(IV) 1–500 мкг/л. На тому ж принципі базується флуориметричне визначення селену у волоссі та плазмі крові [71].

Відомий інший підхід для флуориметричного визначення селену, в основі якого лежить окисно-відновна реакція Se(IV) з реагентом, окиснена форма якого здатна до флуоресценції. Один з таких реагентів (2-(α -піридил)тіохінальдінамід) було використано у проточно-інжекційному варіанті при визначенні селену у природних водах, продуктах харчування та деяких біологічних зразках [72]. Методика достатньо експресна завдяки автоматизації аналізу, але малочутлива: лінійність ГГ спостерігається в межах концентрацій Se(IV) та Se(VI) відповідно 0,01–2,2 та 0,1–2,4 мг/л.

В основі *екстракційно-спектрофотометричних* (ЕСФ) методик визначення селену лежить реакція взаємодії Se(IV) з о-діаминами, зокрема 3,3'-діамінобензидином [66, 73–75], з утворенням жовтих піазселенолів ($\lambda_{\max}=340$ –480 нм), які добре екстрагуються органічними розчинниками. Для продукту реакції селеніт-іона з 3,3'-діамінобензидином у водному та

толуольному розчинах характерні два максимуми у спектрі світлопоглинання, при 340 та 420 нм. Інтенсивність та положення смуг поглинання залежать від природи розчинника та кислотності середовища. Недоліком методу є те, що піазселенол кількісно утворюється в кислому середовищі (рН 0,9–1,1), а ефективно екстрагується при рН ≥ 5 –6 [14, 73, 75]. Як фотометричні реагенти, використовують також такі о-діаміни, як 2,3-діамінонафталін (один з найбільш стійких реагентів), 1,2-діамінобензол, о-фенілендіамін та його похідні, 2,3-діамінофеназин, 1,8-діамінонафталін та 3,4-діамінобензойну кислоту [14, 66, 73–76]. Одним з основних недоліків методу є висока токсичність згаданих реагентів, зокрема їх канцерогенні властивості. Також до недоліків цих методик слід віднести довготривалість аналізу, зумовлену малою швидкістю реакції утворення піазселенолу, а також невисоку стійкість реагентів до дії світла, кисню повітря та інших окисників.

З сірковмісними органічними речовинами селен утворює досить стійкі забарвлені сполуки, що екстрагуються органічними розчинниками. Найбільш чутливою є реакція з 1,4-дифенілтіосемікарбазидом [14, 66, 73–75, 77, 78]. Чутливість визначення селену становить 0,4 мг/л [77]. Для визначення селену використовують також 1-фенілтіосемікарбазид [79]. Бутанолхлороформні екстракти сполуки селену з 1-фенілтіосемікарбазидом підкоряються закону Бера при 380–400 нм у межах концентрацій від 1,0 до 20 мг/л. Визначенню заважають Cu(II) та V(V).

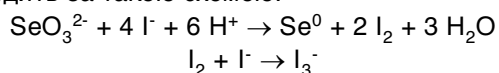
Для ЕСФ визначення $\geq 0,02$ мг/л Se також використовують дитизон [74, 75]. До недоліків методу слід віднести низьку вибірковість. Крім дитизону, для ЕСФ визначення селену використовують також такі сірковмісні реагенти, як вісмутол(II), тіогліколева кислота, 2-меркаптобензімідазол, діетилдитіокарбамат і 2-меркаптобензтіазол [66, 73–75].

ЕСФ визначення селену за допомогою 2-(*n*-нітрофеніл)-3,5-дифенілтетразолію хлориду передбачає попереднє переведення Se у гідрид з подальшою газовою екстракцією останнього у водний розчин реагента. В результаті взаємодії селеноводню з 2-(*n*-нітрофеніл)-3,5-дифенілтетразолієм утворюється інтенсивно забарвлений нерозчинний у воді формазан, який екстрагується ізоаміловим спиртом. Запропонована методика дає можливість визначати від 10 до 120 мкг/л селену, МВ, розрахована за 3s-критерієм, становить 2 мкг/л [80]. Основним її недоліком є відгонка селену у формі токсичного селеноводню та необхідність багаторазової екстракції, що, в свою чергу, суттєво збільшує тривалість процедури аналізу.

В основу багатьох методик ЕСФ визначення селену покладено також реакції окиснення-відновлення.

1,1'-Дифенілгідрозин у кислому водному середовищі окиснюється селеном(IV) з утворенням продукту, забарвленого в червоно-фіолетовий колір, який ефективно екстрагується хлороформом [81]. Чутливість методики становить 0,05 мкг Se/проба.

Широкого застосування набули методи, що базуються на взаємодії Se(IV) з йодид-іонами у кислому середовищі. В присутності надлишку йодиду реакція проходить за такою схемою:



Концентрація йоду, що утворюється в результаті реакції, пропорційна вмісту селену у досліджуваному зразку. Для детектування аналітичного сигналу СФ та ЕСФ методами використовують різноманітні способи. Найчастіше вимірюють світлопоглинання іонного асоціату, який утворюється при додаванні до розчину трийодиду основних барвників: (2-[1-(5-диметиламінофурил-2)-вініл-2]-1,3,3-триметил-3N-індолію, 2-[1-(5-диметиламінотієніл-2)-вініл-2]-1,3,3-триметил-3N-індолію, N,N'-диметиліндодикарбоціаніну, блакитного основного бірюзового, бриліантового зеленого, зеленого кислотного, малахітового зеленого, кристалічного фіолетового, родаміну Б, родаміну С, родаміну Ж, основного метиленового блакитного та ін.) [73, 82, 83]. Найбільш ефективними в цьому випадку виявилися (2-[1-(5-диметиламінофурил-2)-вініл-2]-1,3,3-триметил-3N-індолію та N,N'-диметиліндодикарбоціанін. Чутливість визначення Se з цими реагентами становить 0,01 мг/л [82]. У методиці ЕСФ визначення селену у напівпровідникових тонких плівках з вмістом As й Te, застосовано реакцію 2-(4-диметиламіностирил)-1,3,3-триметил-2,3-дигідроіндолу з йодом у присутності бромід-іонів. Забарвлений комплекс кількісно екстрагується бензолом та толуолом [84].

Автори [85] запропонували фотометрувати екстракт йоду в олеїновій кислоті. Метод досить експресний та простий у виконанні, однак недостатньо чутливий. Лінійність ГГ зберігається в межах концентрацій селену 5–120 мг/л.

Для детектування йоду *спектрофотометричним методом* використовують також реакцію з крохмалем. У такий спосіб можна визначати 0,2–1,2 мг Se/л [86].

Інший підхід ґрунтується на окисненні утворенням йодом барвників варіаційного блакитного, розчин якого в результаті реакції забарвлюється у фіолетовий колір [87], або тіоніну, що при окисненні знебарвлюється [88]. Лінійність ГГ зберігається в межах концентрацій Se 0,2–2 та 0,1–0,5 мг/л відповідно.

СФ методики визначення селену є досить простими у виконанні, однак обмежуються невисокою чутливістю та вибірковістю, тому передбачають зас-

тосування методів попереднього концентрування. Майже усі відомі методики, за винятком тих, що базуються на використанні окисно-відновних реакцій, є екстракційними. Використання токсичних органічних розчинників робить такий аналіз екологічно небезпечним.

Отже, більшість фотометричних та флуориметричних методик вимагають використання токсичних реагентів і органічних розчинників. Крім того, методи потребують суворого дотримання умов проведення реакцій, оскільки існує висока ймовірність утворення побічних продуктів, що знижують чутливість визначення селену і погіршують відтворюваність результатів аналізу.

Значно чутливішими, екобезпечнішими, а часто і вибірковішими є комбіновані, зокрема *сорбційно-спектроскопічні методи*. Процедура розділення та концентрування на твердому носії досить проста, експресна та екобезпечна, що вигідно відрізняє метод від традиційної екстракції органічними розчинниками. Ефективним методом концентрування, що часто застосовують при ААС визначенні Se, є твердофазна екстракція. З цією метою використовують активованій оксид алюмінію [89], діоксид титану [90], іонообмінні смоли [91]. Використання для концентрування неорганічних сполук селену мікроколони з активованим оксидом алюмінію дозволило досягти МВ 0,80 мкг Se(VI)/мл та 49 нг Se(IV)/мл. Концентрування селеніту та селенату на сорбенті відбувалося за іонообмінним механізмом, після чого селен елюювали розчином аміаку різної концентрації для розділення Se(IV) та Se(VI). Детектування проводили методом ЕТААС з ефектом Зеємана [89]. В іншій роботі концентрування сполук селену проводили на діоксиді титану, після чого водну суспензію використовували для ЕТААС визначення загального вмісту сполук селену. Роздільне визначення Se(IV) та Se(VI) базувалось на співосажденні Se(IV) з плюмбуму піролідиндітіокарбаматом з подальшим розчиненням осаду в HNO₃ та детектуванням вмісту Se(IV) методом ЕТААС [90]. Для визначення неорганічних та органічних форм селену в озерній воді методом ЕТААС було використано амонію піролідиндітіокарбамат, сполуку якого з Se(IV) концентрували на іонообміннику XAD-18 з подальшим ЕТААС визначенням після елюювання метиловим спиртом [91]. Розроблено метод визначення селенометіоніну та селеносечовини в екологічних пробах з використанням твердофазної екстракції цих сполук за допомогою бактеріальних клітин *Pseudomonas puticla* з наступним визначенням селену в відділеній біомасі методом ЕТААС. Метод дозволяє визначити вказані сполуки з МВ 1,5 нг/мл [14].

Для сорбційно-флуориметричного визначення селену використовують реакцію Se(IV) з 2,3-діамінонафталіном, утворений 4,5-бензпіазселенол вилучають пінополіуретанами (ППУ) [92, 93]. МВ селену становить 0,1 мкг/л. Методика використана для визначення Se у піщаних ґрунтах [92], природних водах та біоактивних добавках [93]. Цю ж реакцію використовують для тест-визначення селену, забарвлення толуольного екстракту продукту реакції порівнюють візуально зі стандартами [94].

Сорбційно-кінетичне визначення селену включає попереднє концентрування Se, відновленого аскорбіновою кислотою або гідразином до елементарного стану, на активованому вугіллі [95]. Для детектування аналітичного відгуку використовують реакцію бромату з метиловим оранжевим, каталізатором у якій виступає Se(IV), який утворюється при елююванні з твердої поверхні розчином бромату у сірчаній кислоті. Метод дозволяє визначати селен у природних водах в інтервалі концентрацій 0,02–20 мкг/л, однак необхідність елюювання проби, а також відновлення неорганічного селену до елементарного стану з подальшим його окисненням до Se(IV) у жорстких умовах значно ускладнює процедуру аналізу.

Останнім часом все більшої популярності набувають методи *твердофазної каталіметрії*, в основі яких лежать каталітичні реакції на межі розділу фаз „розчин–сорбент”. Такі методи зарекомендували себе як чутливі, прості у виконанні, доступні та екобезпечні. Вони поєднують у собі одночасне концентрування та визначення аналіту безпосередньо на поверхні твердої фази, тим самим значно спрощуючи іноді багатостадійну (як, наприклад, у випадку екстракції чи хроматографічного розділення з подальшим елююванням у розчин) процедуру аналізу. Методи привабливі також з точки зору можливості створення *тест-систем* [96, 97]. Для визначення селену запропоновано дві тест-системи на основі каталітичної реакції імпрегнованих на аніонообмінній смолі індигокарміну та метиленового синього сульфідом з чутливістю 0,05 та 0,005 мкг/проба відповідно [64]. Чутливість методик обмежена через власне поглинання аніонообмінника у видимій ділянці спектру. Більш перспективними у цьому плані є твердофазні реагенти (ТР) на основі кремнеземів, які вигідно відрізняються від інших сорбентів хорошими кінетичними характеристиками, відсутністю власного світлопоглинання в широкому спектральному діапазоні та стійкістю у широкому інтервалі рН [98]. В роботі [99] запропоновано тест-метод визначення Se(IV) з використанням каталітичної реакції відновлення сульфідом індигокарміну, іммобілізованого на кремнеземі, попередньо модифікованому четвертинною

амонійною сіллю (ЧАС). Методика характеризується високою чутливістю (МВ становить 2 нг/проба (10 мкг/л)), а також досить експресна (час одного елементовизначення не перевищує 1–2 хв). Методику застосовано для аналізу вітамінів та біодобавки.

Порівняльну характеристику методів визначення селену наведено у табл.1. Видно, що методи ААС характеризуються високою чутливістю, але передбачають переведення селену у токсичну гідридну форму. ІВА-методики є чутливими, але малоточними. Більш доступними та простими у виконанні є флуориметричні та СФ методи, які у поєднанні з різними методами концентрування дозволяють досягти задовільної чутливості для визначення селену у різних об'єктах. Основним недоліком традиційного способу концентрування за допомогою екстракції органічними розчинниками є необхідність використання токсичних речовин. Більш перспективними у цьому плані є методи сорбційного концентрування, які поєднують екологічну безпечність з високими коефіцієнтами концентрування. Ліпше зарекомендували себе кінетичні методи визначення селену з СФ детектуванням, що базуються на каталітичній дії Se(IV) у реакціях різних типів. Такі методики є доступними, простими у виконанні, а також характеризуються вищою чутливістю та експресністю порівняно з СФ методами. Комбіновані сорбційно-кінетичні методики, окрім усіх переваг кінетичних методів, характеризуються кращою відтворюваністю та дають можливість розробки тест-систем, що особливо актуально у випадку необхідності проведення аналізу поза межами стаціонарної лабораторії. Твердофазні реагенти, що використовуються у згаданих тест-системах, стабільні впродовж тривалого часу, зручні у транспортуванні та використанні.

Методи визначення мікрокількостей арсену

На відміну від селену, сполуки арсену значно токсичніші і, потрапляючи до живого організму, вражають практично усі його системи [100–102]. Токсичність арсену істотно залежить від форми існування в об'єкті [103]. Так, його неорганічні сполуки більш токсичні, ніж органічні [104, 105], а As(III) токсичніший, ніж As(V) [103, 104]. Найбільш відомими сполуками арсену, з якими найчастіше має справу людина в процесі своєї життєдіяльності, є арсенати, арсеніти, метиларсонові та метиларсенатні кислоти, арсенобетаїн та арсенохолін, а також арсеновмісні сахариди [104]. Арсенобетаїн та арсенохолін нетоксичні. Водночас монометил- та диметиларсенатна кислоти є біотрансформантами неорганічного арсену і вважаються високотоксичними речовинами. Потрапляючи до

Таблиця 1. Порівняльна характеристика методів визначення селену.

Метод визначення	Реагент (умови проведення)	Сорбент / екстрагент	МВ, мкг/л (нг/проба)	Заважаючий вплив (кратні кількості)	Об'єкт	Література
1	2	3	4	5	6	7
ІВА (золотий електрод)	–	–	0,1	×	×	[13]
ІВА (ртутно-плівковий електрод)	Добавка Cu(II)	–	0,04	Не заважають Mg(II), Cr(III), I ⁻ (1000); In(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) (100); цетил-триметиламонію броміду і Тритону X-100 (10); As(III), натрію додецилсульфату (2); Fe(II), Cu(II) (1)	Морська вода, сіль Мертвого моря	[16]
ІВА (ртутний капаючий електрод)	(Добавка Cu(II))	–	0,002	×	×	[13]
ІВА (ртутний капаючий електрод)	(Добавка Rh(III))	–	0,0005	×	×	[13]
ІВА (керамічний композиційний електрод, модифікований 2,3-діамінонафталіном)	–	–	0,02	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Природні та мінеральні води	[27]
ААС (ISO 9965)	NaBH ₄ (Генерація гідридів)	–	1	Mg ²⁺ , Al ³⁺ , La ³⁺ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , Cr ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	Всі типи вод	[2]
ПААС	(Генерація гідридів)	–	2	×	Природні води	[14]
ЕТААС	(Генерація гідридів)	–	0,6	×	Природні води	[14]
ААС (Проточно-інжекційна система)	(Генерація гідридів)	–	0,005	×	Природні води	[14]
Кінетичний (СФ*)	Фенілгідрозин- <i>p</i> -сульфо кислота + 1-нафтиламін (або <i>m</i> -фенілєндіамін) + ClO ₃	–	4	Te(IV), Ce(IV), Fe(II, III), Cu(II), Cr(III, VI), V(V)	–	[42, 43]

продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
Кінетичний (СФ*)	<i>l</i> -гідразин-бензол-сульфо-кислота + N-(1-нафтил)-етилендіамін (фотоокиснювальна взаємодія)	–	0,1	Не заважають до 10 г/л Al(III), Ba(II), Bi(III), Ca(II), Co(II), K(I), Mg(II), Na(I), NH ₄ ⁺ , Ni(II), Pb(II), Sn(II, IV), Sr(II), Zn(II), Br ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ , цитрат, HCOO ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ ; до 5 г/л W(VI); до 1 г/л Ag(I), Cd(II), Hg(II), Mn(II), Te(IV); до 0,5 г/л As(V), Ce(III), Ce(IV), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mo(VI), Ti(IV), NO ₂ ; до 0,1 г/л Cu(II), V(V), I ⁻ ; до 0,05 г/л As(III), Cr(VI), V(IV)	Природні води	[44]
Кінетичний (СФ*) (Проточно-інжекційна система)	Fe(II) + ЕДТА + NaNO ₃	–	2	Cu(II), Fe(II, III)	Морська вода	[49]
Кінетичний (СФ*)	Fe(II) + ЕДТА + NaNO ₃ + 4-нітроанілін + N-діетил-(N-нафтил)-етилендіаміну	–	0,1	Не заважають Al, Ca, Fe(III), Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, In, Ga, Tl(I), Cr(III), Te(IV) (500–1000); заважають окисники та відновники	Водопровідна та природні води	[50]
Кінетичний (СФ*)	Метиленовий синій + S ²⁻	–	15	Mn(II), Fe(II, III), As(III, V), Sb(III, V), Sn(II, IV), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Cr(III), Bi(III), Ag(I), Hg(I, II), Pb(II), Tl(I), CN ⁻ , IO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Пташиний корм, водопровідна та мінеральні води	[54]
Кінетичний (СФ*)	Метиленовий синій + унітіол	–	4	Cu(II)	×	[56]
Кінетичний (СФ*)	Метиленовий синій + 2,3-димеркаптопропіонова кислота	–	0,8	Заважають Cu(II), Te(VI); не заважають Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), Zn(II) (100); Co(II), As(III), Hg(II), Fe(III), Te(IV) (10)	Природні води	[57]
Кінетичний (СФ*)	Метилловий фіолетовий + S ²⁻	–	42	Не заважають Li ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , CO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , WO ₄ ²⁻ (1000); Ba ²⁺ , MoO ₄ ²⁻ , Se(VI), Te(IV) (400); Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pd ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ (300); S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , SCN ⁻ (100); Fe ³⁺ , Ce ³⁺ , SO ₃ ²⁻ (10)	Водопровідна вода, шампунь проти лупи	[58]
Кінетичний (СФ*)	Нільський блакитний + S ²⁻	–	6	–	Модельні розчини	[59]

продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
Кінетичний (СФ*)	Галоціанін + S ²⁻	–	2	Не заважають до 10 г/л Ca(II), Mg(II), Th(IV), NH ₄ ⁺ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , I ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ ; до 0,5 г/л Pb(II), In(III), Fe(II), V(III), Pd(II), Al(III), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), La(III), Cu(II); до 0,1 г/л Co(II), Rh(III), Zr(IV), Ce(III), Cr(III), Sr(II), Ba(II), As(III); до 1 мг/л V(V)	Шампунь проти лупи	[60]
Кінетичний (СФ*)	Максилоновий блакитний + S ²⁻	–	0,2	SO ₃ ²⁻ , IO ₄ ⁻ , IO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ Bi(III), Sn(II), CrO ₄ ²⁻ , V(V), Mo(VI), As(III), Sb(III)	Природні води, фармпредпарати, шампунь проти лупи, Na ₂ S ₂ O ₅	[62]
Кінетичний (СФ*)	Толуїдиновий синій + S ²⁻	–	0,40	Не заважають Li(I), K(I), NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , I ⁻ (1000); Zn(II), Th(IV), Ba(II), Ca(II), Mg(II), W(VI), Mo(VI), Al(III) (400); Ag(I), Pb(II), Cu(II), Hg(II), Fe(III) (10)	Моделльні розчини	[63]
Флуориметричний (проточно-інжекційна система)	2-(α-Піридил)тіохінальдінамід	–	1 (для Se(IV)), 10 (для Se(VI))	Не заважають до 5 г/л C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ ; до 2 г/л K ⁺ ; до 1 мг/л CH ₃ COO ⁻ , лужні метали, NaN ₃ , CO ₃ ²⁻ , цитрат, Cl ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , F ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ ; до 0,1 г/л NH ₄ ⁺ , Br ⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , Al(III), Cr(III), Co(II), Cu(II), La, Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Zn; до 0,05 г/л Sb(V), As(III), Be, Ca, Ce(III, IV), Fe(II, III), Mg, Hg(II), Ag(I), Sn(II, IV), W(VI), U(VI), V(V)	Донні відклади, чай, сплави, природні води, ґрунти, харчові продукти, людське волосся	[72]
Екстракційно-флуориметричний (ГОСТ 19413–89)	2,3-Діамінонафталін	Гексан	0,1	×	Питна вода	[65]
Флуориметричний (міцелярна екстракція)	2,3-Діаміно-1,4-дібромнафталін	Цетилтриметиламонію хлорид	0,98	Не заважають Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺	–	[69]
Флуориметричний (субміцелярне середовище)	2,3-Діамінонафталін (проточно-інжекційна система)	Натрію додецилсульфат + β-циклодекстрин	0,3	–	Питні води	[70]
СФ	KI+крохмаль	–	200	Окисники та відновники	Води, ґрунт, рослини, людське волосся	[86]

продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
СФ	KI+варіаміновий блакитний	–	30	Окисники та відновники	Води, ґрунт, рослини, людське волосся, косметика, фармпрепарати	[87]
СФ	KI+тіонін	–	10	Окисники та відновники	Води, ґрунт, рослини, людське волосся, косметика, фармпрепарати	[88]
ЕСФ	3,3'-Діамінобензидин	Толуол	100	Окисники, відновники, Ti(III, IV), Sn(II, IV), Zr, V(V), Au(III), PO ₄ ³⁻ , WO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , Cu(I, II), Fe(II, III)	Сплави, сталі, H ₂ SO ₄ , HCl, води, металічні Te, Pb і Cu	[75]
ЕСФ	1,4-Дифенілтіосемікарбазид	Хлороформ	400	Не заважає Te(IV), заважають Cu, Au, Pt, Pd, Rh, Cd, Ag, Hg	Руда, молібденовий концентрат, металічні Cu і Pb, S	[77]
ЕСФ	1-Фенілтіосемікарбазид	Бутанол-хлороформ (1:4)	1000	Cu(II), VO ₄ ³⁻	Кек Se–As, сульфідний шлікер, флотоконцентрат	[79]
ЕСФ	Дитизон	CCl ₄	20	Te, Ag, Cu, Hg, Au, окисники, W, Nb, Ta, Bi, Sn	Руди	[161]
ЕСФ	2-(<i>n</i> -нітрофеніл)-3,5-дифенілтетразолію хлорид	1-й етап: NaBH ₄ , газова екстракція азотом; 2-й етап: ізоаміловий спирт	2	×	Природна вода	[75]
ЕСФ	1,1'- Дифенілгідразин	Хлороформ	(50)	Cu, Fe, V, W	×	[81]
ЕСФ	KI+ДФВТІ**	Толуол	10		×	[82]
ЕСФ	KI+ДТВТІ***	Бензол	10	Hg, Bi, In, Pb, Cu(II), Ag	×	[82]
ЕСФ	KI+N,N'-диметиліндодикарбоціанін	Толуол	10	Не заважають Te (200); Ge(IV), Pb(II) (50); Cu(II) (40); Fe(III) (35); Bi(III) (32); In(III) (20); Ag(I) (14); As(V) (10)	Напівпровідникові плівки	[82]
ЕСФ	KI	Олеїнова кислота	2,5	Не заважають Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Bi ³⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ , ЕДТА, C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ (30); Cr ⁶⁺ , Ce ⁶⁺ (5); SO ₃ ²⁻ , IO ⁻ (1)	Алкогільні напої, морські та стічні води	[85]

продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
Сорбційно-кінетичний (СФ*)	BrO_3^- + метиловий оранжевий	Активоване вугілля	0,012	Не заважають Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , As(III) , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , SCN^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , As(V) , BrO_3^{3-} , Sb(V) , Pd^{2+} , NO_3^- (5000); заважають Hg(II) (100); Te(IV) , V(V) , Sb(III) (250); селенорганічні сполуки	Природні води	[95]
Сорбційно-флуориметричний	2,3-Діамінонафталін	ППУ	0,1	Не заважають Sb(III) (2000); Pb(IV) (1500); SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (1400); Cr(III) , NO_3^- , Cl^- (1300); Cd(II) , Co(II) , Ni(II) , Hg(II) , Al(III) , Cr(III) , Fe(II) , F^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (1000); ClO^- (900); Pb(II) , Fe(III) , As(V) , Br^- (750); Cu(II) (600); Cu(I) , Mn(II) , Te(IV) , Sn(IV) (500); Sn(II) (300); NO_2^- (10); гумінові к-ти до 1 мкг/мл	Піщаний ґрунт, природні води, харчові добавки	[92, 93]
Тест	Діамінобензидин	Толуол		×	Питні води	[94]
Тест	Індигокармін + S^{2-}	Прошитий іонообмінник	(50)	×	×	[64]
Тест	Метиленовий синій + S^{2-}	Прошитий іонообмінник	(5)	×	×	[64]
Тест	Індигокармін + S^{2-}	Кремнезем, модифікований ЧАС	10 (2)	Не заважають Na^+ , K^+ , NH_4^+ (10000), Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Zn^{2+} (1000), Cu^{2+} (200), Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (5)	Вітаміни та біодобавка	[99]

Примітки: *СФ-детектування аналітичного сигналу; **2-[1-(5-диметиламінофурил-2)-вініл-2]-1,3,3-триметил-3N-індолій; ***2-[1-(5-диметил-амінотієніл-2)-вініл-2]-1,3,3-триметил-3N-індолій; "x" – інформація не вказана.

організму людини, арсенати конкурують з аналогічними за будовою фосфатами, негативно впливаючи на реакцію утворення аденозинтрифосфату, що викликає руйнування клітин організму [104]. Відомо, що арсен є антиметаболітом фосфору, селену та йоду. Він здатний накопичуватись у щитовидній залозі, спричиняючи ендемічний зоб. Смертельна доза цього елемента для людини становить 0,1–0,3 г [8]. Деякі автори відносять As(V) до генотоксичних речовин, що безпосередньо впливають на ДНК [3]. Цікаво, що в малих дозах арсен використовується з лікувальною метою (ГДК для лікувальних мінеральних вод становить 0,7–2,0 мг As/л) [1].

Препарати на основі арсену (As_2O_3 , K_3AsO_3) призначають хворим на анемію, а також при виснаженні організму та ознаках знервованості [8].

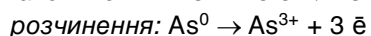
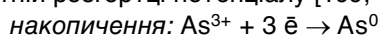
Основними джерелами надходження As до об'єктів довкілля є промислове виробництво та використання пестицидів [98, 104]. До організму людини сполуки арсену можуть потрапляти з питною водою, харчовими продуктами, деякими напоями, наприклад, з пивом (внаслідок використання арсеномісних добрив при вирощуванні зернових) тощо [98]. В природних водах арсен міститься переважно у формі арсенату та арсеніту [106]. Сполуки As(V) стабільні у водах з високим окисно-відновним потенціалом, а в

слабко відновних умовах переважають арсеніти. Окиснення арсеніту до арсенату при характерних для природних вод значеннях рН відбувається повільно. У воді водойм, що зазнають антропогенного впливу, концентрація арсену коливається в межах 1–20 мкг/л, в той час як у воді не забруднених прісних водойм його вміст, здебільшого, не перевищує 1 мкг/л. Для вод відкритого океану характерний дещо вищий середній вміст As (2–3 мкг/л) [98]. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я, вміст арсену у питній воді не повинен перевищувати 10 мкг As/л [104, 107], однак у деяких країнах його ГДК становить 50 мкг As/л [98, 108]. Слід зазначити, що діючі нормативи регламентують лише загальний вміст арсену, в той час як токсичність елемента, як уже зазначалося, суттєво залежить від форми його знаходження в досліджуваному об'єкті. Це свідчить про необхідність розробки надійних методів визначення не лише загального вмісту арсену у різноманітних об'єктах, але і різних його співіснуючих форм.

Для визначення арсену у природних об'єктах застосовуються МС-ІЗП, ААС, СФ, електрохімічні, а також комбіновані методи.

Серед електрохімічних методів визначення As найбільш поширеним є метод ІВА. Для катодного, анодного та адсорбційного ІВА-визначення арсену використовують різні типи електродів, зокрема ртутні (краплинний ртутний [109, 110], ртутно-плівковий [111]), золоті [109, 112, 113], графітові [114], золотографітові [113, 115], срібні [116] та ін.

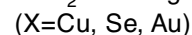
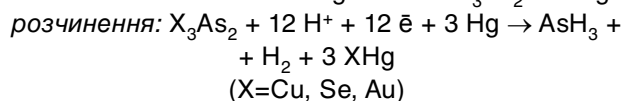
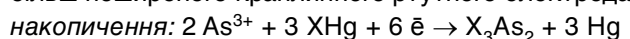
Анодне ІВА-визначення арсену ґрунтується на накопиченні металічного As на поверхні електрода у слабкокислому середовищі внаслідок електрохімічного відновлення As(III) та подальшому його розчиненні при зворотній розгортці потенціалу [109, 115]:



Одним з кращих електродів для анодного ІВА-визначення As вважається золотий, а також такі його модифікації, як золото-плівковий та поворотний золотий дисковий електроди [109]. Можливе визначення різних форм арсену, зокрема, арсеніту та арсенату після хімічного відновлення останнього перед вимірюванням, з використанням золотого мікроелектрода (МВ арсеніту становить 0,05 мкг/л). Метод застосовано для аналізу природних вод у польових умовах [112, 117]. При використанні золотографітового електрода потенціал накопичення As менш від'ємний порівняно із золотим електродом, що дозволяє зменшити заважаючий вплив більш електронегативних елементів (Cu, Cd, Pb) при визначенні As. В роботі [113] показано можливість визначення $\geq 0,007$ мкг/л As(III) у присутності 30-кратного надлишку Cu(II).

Як правило, методики анодного ІВА-визначення As вимагають досить тривалої та трудомісткої операції переведення усіх форм арсену у As(III) [115, 118], що зумовлено необхідністю усунення заважаючого впливу компонентів матриці, насамперед кисню та деяких металів. Вплив кисню усувають також шляхом додавання $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (хімічний спосіб) [119], або використанням золото-графітового електрода при його обертанні у диференційно-імпульсному режимі [120]. Заважаючий вплив електронегативних металів усувають додаванням Трилону Б [119], іонів Cu(II), Fe(III) та відновників – за допомогою відгонки арсену у формі AsCl_3 [120]. Цей прийом дає можливість позбутися необхідності відгонки більш токсичного AsH_3 , що часто використовують замість довготривалої мінералізації матриці.

Визначення арсену методом катодної ІВА передбачає накопичення As(III) на електроді (найчастіше у формі інтерметалічних сполук з Cu, Se або Au) з подальшим його відновленням до AsH_3 , під час якого реєструють вольтамперограму [109]. Нижче наведено схему перебігу електрохімічних процесів при катодному ІВА-визначенні As з використанням найбільш поширеного краплинного ртутного електрода:



Запропоновано методику визначення неорганічних форм арсену методом диференційно-імпульсної катодної ІВА у присутності Cu та Se в солянокислому середовищі з використанням ртутного електрода [121]. МВ арсену становить 0,5 мкг/л, лінійність ГГ зберігається в межах концентрацій As 4,5–180 мкг/л. Метод апробовано при визначенні вмісту As(III) та As(V) у природних водах. При проведенні визначення As аналогічним методом у середовищі маннітол-сірчана кислота досягнуто такої ж чутливості (МВ=0,52 мкг/л) [110].

Визначення As методом ІВА характеризується високою чутливістю, однак низькою точністю (відносна похибка аналізу досягає 15–45 %), що обмежує його використання. Крім того, в більшості випадків пробопідготовка передбачає відгонку арсену у формі токсичних AsH_3 чи AsCl_3 . Ця операція є також причиною низької точності аналізу внаслідок можливості втрати арсену. При використанні методу катодної ІВА небезпечний для організму AsH_3 утворюється безпосередньо під час електрохімічної реакції.

Більш екобезпечними є методики електрохімічного визначення арсену у формі гетерополікомплексів (ГПК), які, на відміну від гідриду арсену, нетоксичні. Електрохімічне визначення арсену у формі

ГПК можливе у кількох варіантах: пряме електрохімічне детектування, використання хімічних реакцій множення, попереднє адсорбційне накопичення ГПК на поверхні електродів та поєднання з проточно-інжекційними системами аналізу [122]. Чутливість вольтамперометричного визначення As, P, Si та Ge лежить в межах 0,1–1 мкг/мл [122]. Методика визначення As у присутності фосфору у сталях та металічному Sb базується на електрохімічному відновленні різнолігандного $\text{AsMoW}_{11}\text{O}_{40}^{3-}$ [123]. Відомий метод непрямого екстракційно-полярографічного визначення арсену за молібденом, що входить до складу арсеномолібдатного ГПК [66, 124]. Визначенню As заважають фосфат-іони та цирконій.

Загалом електрохімічні методи характеризуються достатньою чутливістю для визначення арсену у природних об'єктах на рівні та нижче ГДК. Одним з основних їх недоліків, за винятком методик з використанням ГПК, є токсичність AsH_3 , що утворюється або безпосередньо в ході електрохімічної реакції, або під час пробопідготовки. Метод ІВА широко застосовується для визначення різних форм арсену у об'єктах довкілля та харчових продуктах, однак характеризується невисокою точністю.

Серед спектроскопічних методів визначення арсену значне місце посідають ААС та МС-ІЗП як високочутливі та експресні методи, що дозволяють проводити серійні аналізи об'єктів на вміст арсену. МС-ІЗП метод визначення арсену має ряд суттєвих переваг перед іншими методами, насамперед це низька МВ, а також можливість мультиелементного аналізу, що дозволяє визначати As одночасно з багатьма іншими елементами. Цим обумовлено різке зростання кількості публікацій, присвячених застосуванню МС-ІЗП методу для визначення арсену. Найчастіше у МС-ІЗП методиках застосовують аргонovu плазму. Основною проблемою при аналізі об'єктів на вміст As є заважаючий вплив хлору, що міститься у зразку, зумовлений утворенням $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, що має таку ж масу, як і ізотоп ^{75}As [104, 109]. Для запобігання цього впливу використовують введення проби методом електротермічного випаровування. До того ж, цей прийом дозволяє підвищити чутливість та зменшити необхідний об'єм проби [109]. Заважаючий вплив хлоридів усувають шляхом поєднання хроматографічного розділення з МС-ІЗП детектуванням [125].

Найчастіше в літературі зустрічаються комбіновані методики визначення арсену, в яких МС-ІЗП детектування поєднується з високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ) у різних її модифікаціях (іонообмінна [126–129], іон-парна [130–134], міцелярна [104] тощо). МВ арсену комбінованими методами становить 0,02–0,06 мкг/л [135, 136].

Для підвищення аналітичного відгуку застосовують також хімічні модифікатори, зокрема суміш нітратів нікелю та паладію, що забезпечують кращу форму та лінійність піків при мультиелементному аналізі [109, 137].

Збільшення ефективності іонізації проби при МС-ІЗП визначенні дуже малих концентрацій арсену у зразках досягається за рахунок попередньої генерації гідридів [109]. При визначенні органічних сполук As таке поєднання разом з використанням рідинно-хроматографічного розділення речовин дозволило досягти МВ 2,3–18 нг/л [138].

Незважаючи на деякі недоліки (матричний ефект та поліатомні інтерференції [139]), метод МС-ІЗП вважається одним з найбільш ефективних для визначення арсену. Однак, основним обмеженням широкого впровадження цього методу в аналітичну практику, зокрема, екоаналітичного моніторингу, є висока вартість самого обладнання та його обслуговування, що негативно впливає на собівартість аналізу.

Значна частина публікацій присвячена визначенню арсену та його форм у різноманітних об'єктах методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Це пов'язано насамперед з досить високою чутливістю і вибірковістю методу. Однак, більшість методик ААС визначення As передбачають його переведення у високотоксичну гідридну форму. Найбільш поширений спосіб отримання гідридів – застосування тетрагідроборату натрію чи калію [109]. Зокрема, методика визначення вмісту арсену у природних водах за міжнародним стандартом ISO 11969 полягає у переведенні сполук As у AsH_3 за допомогою NaBH_4 з подальшим його термічним розкладанням в атомізаторі [2]. Лінійність ГГ зберігається в межах концентрацій арсену 1–10 мкг/л. Визначення As у різних ступенях окиснення ґрунтується на відновленні їх тетрагідроборатом при різних рН розчину [109].

У випадку визначення арсенорганічних сполук переведення у гідридну форму здійснюють термохімічно [140], або за допомогою додаткової мікрохвильової [141–143], УФ- [144, 145] чи УЗ-обробки [146].

Методики визначення арсену методом *полуменевої* ААС (ПААС) мають ряд недоліків, зокрема невисоку чутливість (без попереднього концентрування МВ=1,0 мг/л) та високі фонові шуми [147]. Підвищення ефективності атомізації проби, а отже, і чутливості визначення досягається шляхом прямого введення розчину в атомізатор (полуменево-інжекційна техніка) [148]. Нижча МВ арсену досягається при застосуванні ААС з *електротермічною атомізацією проби* з використанням графітового атомізатора. ЕТААС характеризується також кращою вибір-

ковістю порівняно із полуменевою завдяки можливості видалення частини компонентів матриці безпосередньо в ході аналізу [146, 148, 149].

Для визначення окремих форм арсену ААС детектування комбінують із попереднім хроматографічним розділенням. Так, авторами [150] розроблено методику ЕТААС визначення арсеніту, арсенату, монометиларсенату і диметиларсеніту після попереднього розділення методом високоефективної рідинної хроматографії. МВ різних форм становить 0,05–0,07 мг/л.

Однією з ефективних аналітичних форм при визначенні арсену методом ААС є окиснені чи відновлені ГПК. Визначення арсену у формі ГПК методом ААС проводять двома способами: за атомним поглинанням As, що входить до складу ГПК та непрямим (так званим ампліфікаційним) методом, що базується на вимірюванні атомного поглинання молібдену. Вища чутливість непрямого визначення пов'язана з більшим вмістом атомів Мо у молекулі ГПК порівняно з As [124]. Основним недоліком такого визначення є низька вибірковість у присутності елементів, здатних до утворення ГПК, підвищити яку вдається шляхом екстракційного розділення цих елементів [66, 151], що значно ускладнює процедуру аналізу.

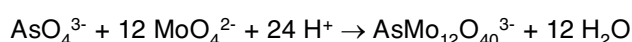
Використання твердофазної екстракції як методу концентрування та розділення сполук арсену при їх визначенні ААС методом дозволяє досягти високої чутливості завдяки високим коефіцієнтам концентрування. Однак, як правило, цей підхід передбачає елюювання аналіту з поверхні сорбенту, що ускладнює процедуру аналізу.

Важливими з точки зору простоти виконання, низької собівартості аналізу та можливості визначення співіснуючих форм арсену є *спектрофотометричні методи*. Методика визначення As за допомогою діетилдитіокарбамату срібла (ДДТК) (ДСТУ 3754–98) [2, 152–154] полягає у відновленні сполук арсену воднем до AsH_3 , який далі взаємодіє з піридиновим розчином ДДТК з утворенням червоного золю срібла. Діапазон визначуваних концентрацій арсену становить 0,001–0,1 мг/л. Методика передбачає залучення висококваліфікованого персоналу, використання високотоксичних речовин, а також необхідність утилізації використаних розчинів для запобігання забруднення довкілля [2, 66, 124].

Інший спосіб СФ визначення As базується на взаємодії гідриду арсену з солями тетразолію у водно-органічному середовищі [155–157]. Методика досить чутлива (МВ=0,1 мкг/л), однак, крім відгонки токсичного AsH_3 , передбачає використання не менш токсичних реагентів (солі тетразолію) та органічних розчинників, необхідних для проведення реакції (диметилсульфоксид, бутанол та ін.).

Найпоширенішою аналітичною формою арсену є окиснені та відновлені гетерополікомплекси. ГПК – це координаційні сполуки, які є похідними арсенатної кислоти, де кисень частково або повністю замінено на полімерні частки оксоаніонів вольфраму, молібдену, ванадію, ніобію чи танталу [158, 123]. Для арсену характерне утворення ГПК зі структурою Кеггіна загального складу $\text{AsM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (M=Mo, W, V тощо) [123, 159]. Такі комплекси мають тетраедричне оксигенове оточення центрального атома, лігандну сферу якого утворюють 12 октаєдрів MO_6 , які об'єднані ребрами у чотири триплети M_3O_{13} .

ГПК утворюються у водних розчинах, що містять мономерні оксоаніони та гетероатоми, при $\text{pH} < 2$:



Гетерополікислоти добре розчинні у воді та кисневмісних органічних розчинниках, в лужному середовищі вони руйнуються.

Одна з найважливіших властивостей ГПК структури Кеггіна – це здатність до зворотного окиснення-відновлення, що широко використовується в аналізі. В результаті відновлення утворюються змішановалентні сполуки, так звані „сині” ГПК, що мають інтенсивно-синє забарвлення. Їх склад залежить від умов реакції та природи відновника [123]:



Структура гетерополікислот при відновленні, як правило, не змінюється [160].

Спектрофотометричне визначення As ґрунтується на переведенні його сполук у форму ГПК з подальшим їхнім фотометруванням. Детектування As можливе як в УФ- та видимій області у формі „жовтих” ГПК, так і у видимій частині спектру після їх відновлення до „синіх” ГПК [161, 162]. Одним з недоліків використання „жовтих” ГПК є високе значення „фонового” сигналу, що спричинене поглинанням в ультрафіолеті солей феруму та надлишку вільного молібдату, який необхідний для кількісного утворення ГПК. Крім того, нижчий молярний коефіцієнт поглинання обумовлює те, що чутливість визначення As у формі жовтого молібдоарсенату (400 нм) приблизно у 5 разів менша порівняно із методикою з використанням відновленого молібдоарсенату (700–800 нм) [74]. Саме тому найчастіше для визначення As використовують відновлені форми гетерополікислот. Як відновники використовують гідрозин, SnCl_2 , аскорбінову кислоту, гідрохінон, FeSO_4 , диметиламід тощо [74, 124, 162]. Кращими відновниками вважаються гідрозин та аскорбінова

кислота. Однак чутливість спектрофотометричних методик не достатня для визначення As у природних об'єктах при його вмісті на рівні ГДК. Так, для питної води ГДК становить 10 мкг As/л [107], а мінімально визначувана концентрація As у формі відновленого молібдоарсенатного ГПК в 10 разів вища [124].

Реакція відновлення гетерополісполук арсену за звичайних умов відбувається дуже повільно, що потребує додаткового нагрівання досліджуваних розчинів. Відомо, що у присутності іонів таких елементів, як Bi, Sb, Ti та Zr відновлення молібдоарсенату значно прискорюється і відбувається навіть при кімнатній температурі [124], що позбавляє необхідності додаткових операцій нагрівання та охолодження розчинів. Доведено [107], що при цьому утворюються так звані змішані ГПК, які набагато легше відновлюються до відповідних молібденових „синей” та характеризуються дещо вищими молярними коефіцієнтами поглинання, що, в свою чергу, сприяє підвищенню чутливості визначення As. Однак, збільшення чутливості за рахунок використання як аналітичної форми змішаних ГПК, зокрема молібдодистибієвоарсенатного [124, 163] та молібдованадієво-арсенатного [124, 164], не є достатнім для використання їх для визначення арсену при його вмісті на рівні ГДК. Так, у випадку застосування молібдодистибієвоарсенатної гетерополікислоти вдалося знизити МВ у 2,5 рази (40 мкг/л) [163]. В зв'язку з цим виникає необхідність проведення попереднього концентрування ГПК.

Для концентрування ГПК використовують методи екстракції кисневмісними розчинниками [74, 122, 124, 165] або міцелярної екстракції розчинами неіоногенних ПАР [166]. МВ арсену при вилученні молібдоарсенату бутанолом становить 7,5 мкг/л [165], а у випадку міцелярної екстракції молібдованадієвоарсенатного ГПК – 23 мкг/л [166].

У роботі [167] запропоновано ЕСФ метод визначення As за допомогою реакції молібдоарсенатного ГПК з тіокетоном Міхлера (тетраметил-4,4'-діамінотіобензофеноном). Мінімально визначувана концентрація арсену становить 0,003 мг/л, ГГ лінійний в межах концентрацій As 8–120 мкг/л. Одним з основних недоліків методики є незадовільна експресність, пов'язана з малою швидкістю окиснення тіокетону Міхлера молібдоарсенатом, і вибірковість щодо окисників.

Відомо, що гетерополіаніони утворюють з амонійними основами малорозчинні іонні асоціати [122, 168–170]. В основі ще одного способу концентрування ГПК лежить їх екстракція розчинами амінів у органічних розчинниках. Екстракти цих сполук характеризуються незначним гіпсохромним зсувом максимуму світлопоглинання та дещо вищими молярними коефіцієнтами світлопоглинання. Такий спосіб

дає змогу дещо підвищити чутливість визначення арсену та певною мірою зменшити заважаючий вплив сторонніх іонів [122, 124].

Для підвищення чутливості спектрофотометричного визначення As у формі ГПК використовують здатність гетерополіаніонів утворювати іонні асоціати з основними барвниками [124, 171, 172]. Утворені іонні асоціати мають значно вищі молярні коефіцієнти світлопоглинання порівняно із ГПК та добре екстрагуються органічними розчинниками. Однак ці методи не дуже поширені в аналітичній практиці через малу вибірковість. Аналогічні іонні асоціати барвники утворюють з іншими аніонами, присутніми в розчині. Методики характеризуються меншою точністю порівняно із методикою, що базується на безпосередньому фотометруванні арсену у формі молібдоарсенату.

Підвищити чутливість та вибірковість спектроскопічних методів визначення арсену, не погіршуючи екологічну безпечність методики, можна шляхом застосування *твердофазної екстракції*. Детектування методом ААС здійснюють, як правило, після елюювання аналіту. В роботі [173] для концентрування As(III) використовували патрони ДІАПАК, наповнені сорбентом C_{18} , як комплексоутворюючий реагент було застосовано дипропілдітіофосфат калію. Визначення As проводили після елюювання метанолом. Для твердофазної екстракції As(V) у формі молібдоарсенату запропоновано використовувати мембранні фільтри, що модифіковані гідрофобними речовинами [174]. Елюювання арсену з поверхні фільтрів здійснювали сірчаною кислотою або органічним розчинником. МВ арсену методом ЕТААС становить 0,04 мкг/л. При ААС визначенні неорганічних форм As у присутності Se та Sb в природних водах для твердофазної екстракції сполук арсену використали діоксид титану [175].

Комбіновані сорбційно-спектроскопічні методи передбачають спектроскопічне детектування аналітичного відгуку безпосередньо у фазі концентрату (сорбенту). Ефективним виявилось концентрування арсену у формі гідриду на сорбентах, що містять паладій, з подальшим введенням водної суспензії сорбентів у графітову піч для ЕТААС [176]. В якості сорбентів було досліджено карбонізоване рисове лушпиння (неорганічна основа – SiO_2), ентеросорбент СУМС-1 (неорганічна основа – Al_2O_3) та активоване вугілля. У випадку використання активованого вугілля досягнуто МВ 0,012 мкг/л.

Для сорбційного концентрування арсену у формі ГПК використовують різноманітні тверді матриці: паперові фільтри [177], нітроцелюлозні та целюлозно-естерні мембранні фільтри [122, 174], активоване вугілля [178], аніонообмінники [179, 180], смоли C_{18} [181], пінополіуретани [182, 183] та кремнеземи [184, 185].

Останні вигідно відрізняються від органічних матриць відсутністю світлопоглинання у видимій області спектру та вищими коефіцієнтами концентрування [98].

Розроблено методику концентрування молібдоарсенатного ГПК на активованому вугіллі з подальшим ААС визначенням безпосередньо у фазі сорбенту [178]. МВ у даному випадку становить 4 мкг/л.

Відомо, що ГПК є сильними кислотами і в розчині існують у формі аніонів [123]. Тому для їх вилучення пропонують аніонообмінники на основі ЧАС, закріплених на носіях різних типів. У роботі [174] для сорбції молібдоарсенатного ГПК запропоновано використовувати змішаний целюлозно-естерний мембранний фільтр, модифікований ЧАС. Концентрат розчиняють у тетраметиламонію гідроксиді і визначають вміст арсену методом ЕТААС. У такому варіанті фосфат-іони при концентрації $\leq 0,3$ мг/л не заважають визначенню As. МВ становить 0,04 мкг As/л. Авторами [184] здійснено спробу вилучення молібдоарсенатного ГПК кремнеземом з ковалентно закріпленими на його поверхні групами четвертинної амонійної основи. Однак використання такого сорбенту, на думку авторів, не призвело до бажаних результатів, оскільки сорбція ГПК на поверхні модифікованого у такий спосіб кремнезему виявилась ефективною лише у дуже вузькому інтервалі рН, а подальше підвищення концентрації H_2SO_4 , необхідної для кількісного утворення ГПК, призводило до конкурентної сорбції сульфат-іонів на поверхні сорбенту. Іммобілізацією четвертинних амонійних груп на поверхні кремнезему шляхом адсорбції ЧАС вдалося отримати аніонообмінник, ефективний щодо великих аніонів, а також суттєво спростити процедуру модифікації сорбенту. В роботах [186–189] запропоновані адсорбенти на основі кремнеземів, модифікованих ЧАС, для вилучення великих неорганічних та органічних аніонів різної природи. Отримані у такий спосіб аніонообмінники стійкі у широкому інтервалі рН, мають хороші кінетичні характеристики та за адсорбційними властивостями не поступаються ковалентно модифікованим кремнеземам. Водночас суттєвою їх перевагою є простий і дешевий спосіб модифікації. Такий сорбент було застосовано для вилучення молібдоарсенатного та молібдостибієвоарсенатного ГПК з подальшим їх детектуванням СФ методом безпосередньо у фазі концентрату [185]. МВ при використанні як аналітичної форми простого та змішаного стибійвмісного ГПК становить 6 та 4 мкг/л відповідно. Методики прості у виконанні та характеризуються задовільною точністю і відтворюваністю.

Завдяки високому молярному коефіцієнту поглинання відновлених форм ГПК їх сорбція на твердих

носіях може бути використана для розробки *тест-методик* визначення арсену з візуальним детектуванням аналітичного сигналу у фазі сорбенту. Це особливо актуально для напівкількісного визначення арсену в об'єктах довкілля при проведенні екомоніторингу на місці відбору проби. Так, для тест-визначення арсену можуть бути використані запропоновані у роботі [185] сорбенти на основі модифікованих ЧАС кремнеземів, забарвлення яких залежить від концентрації ГПК у розчині.

Колориметричний метод Гутцайта, відомий в аналітичній практиці колишнього СРСР як арбітражний для тест-визначення мікрокількостей арсену у харчових продуктах, використовується й досі [66, 124, 152, 190, 191]. Метод базується на взаємодії арсену з хлоридом або бромідом ртуті чи аргентуму, імпрегнованими на фільтрувальному папері, та подальшим візуальним порівнянням утвореної забарвленої плями зі шкалою, виготовленою в аналогічний спосіб з використанням стандартних розчинів арсену. Метод дозволяє визначати 0,1 мкг As/проба, а в деяких його модифікаціях – 0,001 мкг As/проба. Замість фільтрувального паперу використовують також алюмогель, силікагель та фарфоровий порошок [192]. Серед недоліків методу слід назвати його низьку відтворюваність та невисоку точність (похибка становить 15–35%) [66]. Авторам [193] вдалося покращити метрологічні характеристики методу завдяки удосконаленню конструкції приладу для визначення арсену та заміни візуального детектування аналітичного сигналу на комп'ютерну обробку результатів за допомогою програми "Adobe Photoshop". У такому варіанті метод дозволяє визначати 0,05–0,6 мкг As у пробі об'ємом 2 мл з відносним стандартним відхиленням $\leq 0,1$ (МВ=0,01 мг/л).

Для тест-визначення арсену у мінералах використовують реакцію AsH_3 , який утворюється при нагріванні проби з форміатом натрію, з $AgNO_3$ на фільтрувальному папері, внаслідок чого спостерігається утворення металічного срібла [94]. Інший тест передбачає реакцію AsH_3 з хлоридом золота, в результаті якої відбувається утворення сірофіолетового золю Au. Реакції заважають SbH_3 , PH_3 , H_2S , H_2Se та меркаптани [94]. Однак основним недоліком існуючих тест-методів, як і більшості вище згаданих спектрофотометричних методів, є необхідність переведення сполук арсену у токсичний арсин.

Порівняльну характеристику методів визначення арсену наведено у табл. 2. Видно, що найвищою чутливістю характеризуються методи ІВА та ААС. Втім, основні їх недоліки – необхідність переведення арсену у форму AsH_3 та низька точність у випадку ІВА (15–45%). Серед СФ методів визначення арсену

найпоширенішими є методи, що базуються на переведенні арсену у форму ГПК. Найбільш чутливими, вибірковими і водночас простими та екологічно безпечними серед них є комбіновані сорбційно-спектроскопичні методи, що поєднують СФ детектування сигналу з попереднім сорбційним концентруванням.

Висновки

Аналіз даних літератури показав, що найбільш чутливими методами визначення Se і As є ЕТААС та МС-ІЗП. Однак вартість аналізу цими методами за рахунок залучення дорогого обладнання і висококваліфікованого персоналу не задовільняє вимогам щодо екологічного моніторингу та контролю якості харчових продуктів і фармпрепаратів. До того ж, методики у більшості випадків передбачають переведення елементів у високотоксичні гідриди. Прямі ЕТААС та МС-ІЗП методи непридатні для проведення аналізу співіснуючих форм елементів, що суттєво обмежує їх використання для екоаналітичного моніторингу.

Одним із широко вживаних методів визначення арсену та селену є ІВА. Втім, точність визначення

цих елементів методом ІВА зазвичай низька через суттєвий вплив матриці, використання катодної ІВА при визначенні арсену супроводжується утворенням токсичного гідриду.

Чутливість спектрофотометричних методів недостатня для визначення As та Se у природних об'єктах на рівні ГДК, що потребує попереднього їх концентрування. Як правило, для концентрування використовують традиційний метод рідинної екстракції. Екстракційно-спектрофотометричні методики за чутливістю задовольняють вимогам визначення елементів при їх вмісті вище ГДК, однак їх основним недоліком є застосування токсичних органічних розчинників.

З цієї точки зору у випадку селену високочутливими і екологічно безпечнішими є кінетичні методи. Здатність Se(IV) каталізувати чи інгібувати деякі окисно-відновні реакції покладена в основу багатьох чутливих каталітичних методик визначення селену у різних об'єктах. Особливий інтерес представляє система з використанням каталітичних реакцій відновлення сульфідом чи сірковмісними реагентами барвників різних типів. Застосування в

Таблиця 2. Порівняльна характеристика методів визначення арсену.

Метод визначення	Реагент (умови проведення)	Сорбент / екстрагент	МВ, мкг/л (нг/проба)	Заважаючий вплив (кратні кількості)	Об'єкт	Література
1	2	3	4	5	6	7
ІВА (МВВ 12-4921) (золото-графітовий електрод)	–	–	10	Fe (150), Cu (50) (інший вплив усувається шляхом мінералізації за допомогою Mg(NO ₃) ₂ , HNO ₃ +H ₂ O ₂ та H ₂ SO ₄ +N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ , трилону Б)	Питні і мінеральні води, алкогольні і безалкогольні напої	[115]
ІВА (МВВ 081/12-0094-03) (золотий електрод)	–	–	1	Органічні речовини та ПАР (усувається шляхом мінералізації за допомогою Mg(NO ₃) ₂ , HNO ₃ +H ₂ O ₂ та H ₂ SO ₄ +N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ , трилону Б)	Природні, питні та очищені сточні води	[118]
ІВА (золотий мікроелектрод)	–	–	0,05	Cu, Hg, Pb	Природні води	[112, 117]
ІВА (ртутний електрод)	–	–	0,5	Fe(II), Mn, PO ₄ ³⁻	Природні води	[121]
ААС (ISO 11969)	NaBH ₄ Генерація гідридів	–	1	Органічні речовини, Cu, Sb, Se, NO ₃ ⁻	Питні, ґрунтові та поверхневі води	[2]
ААС	Генерація гідридів	–	0,5	×	×	[109]

продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
ААС (проточно-інжекційна система)	Генерація гідридів	–	0,037	Перехідні метали	×	[109]
СФ	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	–	100	$\text{SiO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{GeO}_3^{2-}$	Сплави, руди, реактиви, нафтопродукти, біологічні матеріали	[124]
СФ	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Sb(III)} +$ аскорбінова кислота	–	40	×	Морська вода, водорості, донні відклади	[163]
СФ	$\text{VO}_3^- + \text{MoO}_4^{2-}$	Неонол (міцелярна екстракція)	23	$\text{Fe(III)}, \text{Cr(VI)}, \text{Sb(III)}, \text{Bi(III)}, \text{Ti(IV)}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{GeO}_3^{2-}, \text{F}^-$	Сталі	[166]
ЕСФ (ISO 6595)	Піридиновий розчин діетилдитіокарбамату срібла (після відгонки AsH_3)	–	1	Заважає Sb, не заважають до 5 мг/л Cr, Co, Mo, Ni, Hg, Ag, Pt	Природні і сточні води	[2]
ЕСФ	Солі тетразолію (після відгонки AsH_3)	Бутанол-1, диметилсульфоксид	0,1	Sb, S	Водні середовища	[156]
ЕСФ	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Бутанол	7,5	$\text{SiO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{GeO}_3^{2-}$	Сталі, сплави, реактиви, мінерали, нафтопродукти, морські води, біологічні матеріали	[165]
ЕСФ	$\text{MoO}_4^{2-} +$ тіокетон Міхлера	Хлороформ (екстракція у формі комплексу As з діетилдитіокарбамінатом)	3	Не заважають Fe(III) (150), Cu(II), Ni(II), Cd(II) (200), Co(II) (250), Zn(II), Bi(II), Pb(II) (500), заважають окисники	Водопровідна і мінеральна води	[167]
ЕСФ	$\text{MoO}_4^{2-} +$ кристалічний фіолетовий	Пропілацетат (флотація, розчинення утвореної плівки в ацетоні)	50	×	×	[172]
ЕСФ	$\text{MoO}_4^{2-} +$ малахітовий зелений	Пропілацетат (флотація, розчинення утвореної плівки в ацетоні)	20	×	×	[172]

1	2	3	4	5	6	7
ЕСФ	MoO_4^{2-} + бутилпродамін	Диметиловий ефір (флотація, розчинення плівки в суміші диметилового ефір:ацетон 1:1)	3	×	×	[172]
Сорбційно-ЕТААС	(Генерація гідридів)	C_{18} Sep-Pak	0,1	×	Питні води	[35]
Сорбційно-ЕТААС	(Генерація гідридів, модифікатор – $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)	Целюлозно-естерний мембранний фільтр (сорбція у формі іонного асоціату молібдоарсенату з тетрафенілфосфонію бромідом)	0,04	Не заважають до 5 мг/л $\text{Al}(\text{III})$; до 2 моль/л $\text{Na}(\text{I})$; до 1 моль/л SO_4^{2-} ; до 0,1 моль/л $\text{K}(\text{I})$; до 0,3 мг/л PO_4^{3-} ; заважають $\text{Mg}(\text{II})$, додецилсульфат	Річкові та морські води	[174]
Сорбційно-ЕТААС	NaBH_4 (модифікатор – PdCl_2)	Активоване вугілля	0,012 (0,028)	×	Природні води	[176]
ССФ	MoO_4^{2-} + $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Аніонообмінні смоли	10	×	×	[179]
ССФ	MoO_4^{2-} + аскорбінова кислота	Волокнистий сорбент, наповнений аніоном АВ-17	4	Не заважають $\text{Sn} (5)$, Pb , $\text{Ba} (20)$, $\text{Bi} (50)$, SiO_3^{2-} , NO_3^- , $\text{Cl}^- (500)$, заважають PO_4^{3-}	Слабомінералізовані води	[180]
ССФ	MoO_4^{2-} + відновник	ППУ	10	×	×	[183]
ССФ	MoO_4^{2-} + $\text{Sb}(\text{III})$ + аскорбінова кислота	Кремнезем, модифікований ЧАС	4	Не заважають K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Mg}^{2+} (1 \cdot 10^6)$, $\text{Zn}^{2+} (1 \cdot 10^5)$, $\text{Cu}^{2+} (1 \cdot 10^4)$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} (500)$, Fe^{3+} , SiO_3^{2-} , Cl^- , $\text{F}^- (100)$, $\text{PO}_4^{3-} (1)$	×	[185]
Сорбційно-хемілюмінесцентний	VO_3^- + MoO_4^{2-}	Фільтрувальний папір	0,02	PO_4^{3-}	Річкові, мінеральні та водопровідні води	[177]
Сорбційно-рентгенофлуоресцентний	MoO_4^{2-} + відновник	Ацетильовані фільтри	10 ($1 \cdot 10^3$)	PO_4^{3-} , Pb	Водопровідна вода	[184]
Колориметричний (ГОСТ 23268.14–78)	HgCl_2 (після відгонки AsH_3)	Фільтрувальний папір	1 (100)	×	Мінеральні питні лікувальні, лікувально-столові та природні столові води	[190]

1	2	3	4	5	6	7
Колориметричний	HgBr ₂ (після відгонки AsH ₃)	Фільтрувальний папір	10 (50)	Не заважають (кратні кількості): SO ₄ ²⁻ (10000), NO ₃ ⁻ (5000), Mg ²⁺ (500), Na ⁺ , Ca ²⁺ , PO ₄ ³⁻ (300), Cl ⁻ , Al ³⁺ (100), Fe ³⁺ (30)	×	[193]
Тест (ГОСТ 10485–75)	HgBr ₂ (після відгонки AsH ₃)	Фільтрувальний папір	(1·10 ³)	×	Реактиви	[152]
Тест	HCOONa + AgNO ₃ (після відгонки AsH ₃)	Фільтрувальний папір		×	Мінерали	[94]
Тест	AuCl ₃ (після відгонки AsH ₃)		5	SbH ₃ , PH ₃ , H ₂ S, H ₂ Se, меркаптани	×	[94]

Примітка: “×” – інформація не вказана.

таких системах барвників, іммобілізованих на поверхні сорбентів, дозволило поліпшити метрологічні характеристики методик тест-визначення селену.

Останнім часом все більшої популярності набувають комбіновані спектроскопічні методи із застосуванням модифікованих сорбентів різних типів. На відміну від екстракційних, такі методики не потребують використання токсичних органічних розчинників. Для визначення As та Se запропоновано низку методів, що включають попереднє концентрування елементів на твердих носіях з подальшим їх детектуванням методом ААС. Недоліком таких методик є необхідність у більшості випадків елювання аналіту з поверхні сорбента перед визначенням, що негативно впливає на метрологічні характеристики методики. Ця проблема вирішується при поєднанні сорбційного концентрування з СФ детектуванням аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату. Крім того, такий спосіб дає можливість використовувати візуальне детектування аналітичного відгуку, що є важливим при розробці тест-методик визначення елементів. У випадку арсену однією з кращих аналітичних форм є інтенсивно забарвлені ГПК. Поєднання сорбційного концентрування арсенатних ГПК на твердих носіях з їх подальшим спектрофотометричним детектуванням безпосередньо у фазі концентрату виявилось перспективним прийомом щодо підвищення чутливості та вибірковості визначення As порівняно із СФ та ЕСФ визначенням. Кращими з точки зору відсутності поглинання матриці у видимій області спектру, високих коефіцієнтів концентрування, задовільних кінетичних характеристик та стійкості у широкому інтервалі рН є кремнеземи, модифіковані

ЧАС. Поєднання сорбційного концентрування арсенатних ГПК на таких сорбентах зі спектрофотометричним або візуальним детектуванням аналітичного сигналу виявилось досить ефективним для визначення мікрокількостей арсену.

Література

1. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
2. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
3. *Сніжко С.І.* Оцінка та прогнозування якості природних вод. – К.: Ніка-Центр, 2001. – 264 с.
4. *Перепелиця О.П.* Екохімія та ендоекологія елементів: Довідник з екологічного захисту. – К.: Екохім, 2004. – 736 с.
5. *Зубкова С.Т.* Селен и здоровье человека // *Діабет і життя.* – 1998. – № 2. – С. 50–52.
6. *Хьюз М.Н.* Неорганическая химия биологических процессов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 416 с.
7. *Sager M.* Selenium in agriculture, food, and nutrition // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – 78, № 1. – P. 111–133.
8. *Слесарев В.И.* Химия: Основы химии живого. – СПб: Химиздат, 2005. – 784 с.
9. *Pyrzycka K.* Determination of Selenium Species in Environmental Samples // *Microchim. Acta.* – 2002. – 140. – P. 55–62.
10. *Milne J.V.* The Uptake and Metabolism of Inorganic Selenium Species. // *W.T. Frankenberger, Jr. and R.A. Engberg (eds.), Environmental Chemistry of Selenium.* – New York, Marcel Dekker, 1998. – P. 459–478.
11. *Hamilton S.J.* Review of Selenium toxicity in the aquatic food chain // *Sci. Total Environ.* – 2004. – Vol. 326. – P. 1–31.
12. *Исидоров В.А.* Экологическая химия. – СПб.: Химиздат, 2001. – 304 с.
13. *D'Ulivo A.* Determination of Selenium and Tellurium in Environmental samples // *Analyst.* – 1997. – 122. – P. 117–144.

14. *Гарифзянов А.Р., Будников Г.К., Торопова В.Ф., Гайнутдинова Д.Ф.* Аналитический контроль содержания селена в природных водах // Заводская лаборатория. – 2001. – 67, № 1. – С. 3–15.
15. *Ковалева С.В., Гладышев В.П., Рубинская Т.Б.* Вольтамперометрическое определение селеносульфат-ионов на ртутно-пленочном электроде // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 1. – С. 80–84.
16. *Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Еременко Е.А., Дедов А.Г.* Определение селена(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 1. – С. 85–91.
17. *Ferri T., Sangiorgio P.* Determination of selenium speciation in river waters by adsorption on iron(III)-Chelex-100 resin and differential pulse cathodic stripping voltammetry // Anal. Chim. Acta. – 1996. – 321, № 2–3. – P. 185–193.
18. *Lange, van den Berg C.M.G.* Determination of selenium by catalytic cathodic stripping voltammetry // Anal. Chim. Acta. – 2000. – 418, № 1. – P. 33–42.
19. *Adelolu S.B., Jagner D., Renman L.* Cathodic stripping potentiometric determination of selenium in biological and environmental materials on a combined electrode with a rotating sample platform // Anal. Chim. Acta. – 1997. – 338, № 3. – P. 199–207.
20. *Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Пикула Н.П.* Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. – 1999. – 65, № 2. – С. 3–6.
21. *Филичкина О. Г., Земан Л. П., Захарова Э. А., Пичугина В. М., Слелченко Г. Б., Пикула Н. П., Мордвинова Н. М., Патрушева С. Е.* Контроль за содержанием примесей мигрирующих токсичных металлов в игрушках методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. – 1999. – 65, № 2. – С. 8–11.
22. *Pereira C.S., Gonzaga F.B., Guarit'a-Santos A.M., Souza De J.R.* Determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry using gold electrodes made from recordable CDs // Talanta. – 2006. – 69. – P. 877–881.
23. *Zuman P., Somer G.* Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid and its use in analysis // Talanta. – 2000. – 51, № 4. – P. 645–665.
24. *Bryce P.W., Irguierdo A., Lague de Kastro M.D.* Flow-injection anodic stripping voltammetry at a gold electrode for selenium(IV) determination // Anal. Chim. Acta. – 1995. – 308, № 1–3. – P. 96–101.
25. *Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В., Малахова Н.А.* Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 4. – С. 421–428.
26. *Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В.* Сенсор для определения электроположительных элементов // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 10. – С. 1116–1121.
27. *Стожко Н.Ю., Моросанова Е.И., Колядина Л.И., Фомина С.В.* Керамический композиционный электрод для определения селена(IV) методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 2. – С. 170–178.
28. *van den Berghe C. M. G., Khan S. H.* Determination of selenium in sea water by adsorptive cathodic stripping voltammetry // Anal. Chim. Acta. – 1990. – 231. – P. 221–229.
29. *Mattsson G., Nyholm L., Olin Å., Örnemark U.* Determination of selenium in freshwaters by cathodic stripping voltammetry after UV irradiation // Talanta. – 1995. – 42, № 6. – P. 817–825.
30. *Gil E. P., Ostapczuk P.* Potentiometric stripping determination of mercury(II), selenium(IV), copper(II) and lead(II) at a gold film electrode in water samples // Anal. Chim. Acta. – 1994. – 293, № 1–2. – P. 55–65.
31. *Uden P.C.* Modern trends in the speciation of selenium by hyphenated techniques // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 373. – P. 422–431.
32. *Uden P.C., Boakye H.T., Kahakachchi C., Tyson J.F.* Selective detection and identification of Se containing compounds – review and recent developments // J. Chromatogr. A. – 2004. – 1050. – P. 85–93.
33. *Gallus S. M., Heumann K. G.* Development of a gas chromatography inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry system for accurate determination of volatile element species. Part 1. selenium speciation // J. Anal. At. Spectrom. – 1996. – 11. – P. 887–892.
34. *Boonen S., Vanhaecke F., Moens L., Dams R.* Direct determination of Se and As in solid certified reference materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. – 1996. – 51, № 2. P. 271–278.
35. *Evans E. H., Dawson J.B., Fisher A., Hill S.J., Price W.J., Smith Clare M.M., Sutton K.L., Tyson J.F.* Atomic Spectrometry Update. Advances in atomic emission, absorption, and fluorescence spectrometry, and related techniques // J. Anal. At. Spectrom. – 2001. – 16. – P. 672–711.
36. *Nielsen S., Sloth J.J., Hansen E.H.* Determination of Ultra-trace Amounts of Selenium(IV) by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry with On-line Preconcentration by Co-precipitation with Lanthanum Hydroxide Part II. On-line Addition of Co-precipitating Agent // Analyst. – 1996. – 121. P. 31–35.
37. *Волынский А.Б., Тихомиров С.В.* Сравнительная эффективность соединений платиновых металлов в качестве химических модификаторов при определении селена методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Журн. аналит. химии. – 1998. – 53, № 8. – С. 819–823.
38. *Volynsky A.B., Krivan V.* Behaviour of Selenium(IV) in a Transversely Heated Graphite Atomizer for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry in the Presence of Platinum Metals as Chemical Modifiers // Journ. Anal. At. Spectrom. – 1997. – 12 – P. 333–340.
39. *Торгов В.Г., Демидова М.Г., Косолапов А.Д.* Экстракционно-абсорбционный метод определения селена в водах, растениях и почвах // Журн. аналит. химии. – 1998. – 53, № 9. – С. 964–969.
40. *Избаш О.А., Данилин Е.С., Карпов Ю.А., Ширяева О.А.* Атомно-абсорбционное определение селена в биообъектах с предварительным выделением в газовую фазу методом отгонки // Журн. аналит. химии. – 1999. – 54, № 5. – С. 487–490.
41. *Избаш О.А., Карпов Ю.А., Плетенева Т.В., Ширяева О.А.* Определение селена при биомониторинге // Заводская лаборатория. – 1992. – 58, № 9. – С. 3–9.
42. *Мюллер Г., Отто М., Вернер Г.* Каталитические методы в анализе следов элементов: Пер. с нем. – М.: Мир, 1983. – 200 с.
43. *Крейнгольд С.У.* Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
44. *Nakano S., Yoshii M., Kawashima T.* Flow-injection simultaneous determination of selenium(IV) and selenium(IV+VI) using photo-oxidative coupling of *p*-hydrazinobenzenesulfonic acid with *N*-(1-naphthyl)ethylenediamine // Talanta. – 2004. – 64. – P. 1266–1272.
45. *Safavi A., Sedghy H.R., Shams E.* Kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of selenium and vanadium //

- Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – 365. – P. 504–510.
46. Absalan G., Safavi A., Maesum S. Application of artificial neural networks as a technique for interference removal: kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of Se(IV) in the presence of Te(IV) // *Talanta*. – 2001. – Vol. 55. – P. 1227–1233.
47. Ефременко О.А., Краснюк И.И., Руденко Б.А., Кудрин А.Н. Кинетический метод определения селена в биологическом материале // *Журн. аналит. химии*. – 1985. – 40, № 11. – С. 2012–2016.
48. Будников Г.К., Фицев И.М., Сабитова Ф.Ф., Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф. Использование реакции комплексогена железа(II) с нитрат-ионами для кинетического определения селена(IV) методом проточно-инжекционного анализа // *Журн. аналит. химии*. – 1994. – 49, № 12. – С. 1328–1330.
49. Zhengjun G., Xinshen Z., Guohe C., Xinfeng X. Flow injection kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of Se(IV) in seawater // *Talanta*. – 2005. – Vol. 66. – P. 1012–1017.
50. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Каталитическое спектрофотометрическое определение нанограммовых количеств селена(IV) // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – 59, № 10. – С. 1038–1042.
51. Sanchez-Pedreco C., Alberio M.I., Garcia M.S., Saer A. Kinetic determination of Se, based on inhibition of the Pd(II)-catalysed reaction between pyronine G and hypophosphite // *Talanta*. – 38, № 6. – P. 677–681.
52. Milovanovic G.A., Petronijevic R.B., Cakar M.M. Kinetic determination of trace levels of selenium(IV) and total selenium by Nile Blue A/hydrogen peroxide method // *Microchim. Acta*. – 1998. – 128, № 1–2. – P. 43–48.
53. Qile Feng, Chunxhe Qeyang, Jingvan Gao. Determination of Ultra Trace Amounts of Selenium(IV) by Means of a New Reaction System - Methyl Yellow and Hydrogen Peroxide // *Anal. Lett.* – 1998. – 31, № 9. – P. 1593–1602.
54. Bernal J.L., Del Nosal M.J., Deban L., Gomes F.J., De Uria O., Estela J.M., Cerda V. Modification of the methylene blue method for spectrophotometric selenium determination // *Talanta*. – 1990. – 37, № 9. – P. 931–936.
55. West P.W., Ramakrishna T.V. A Catalytic Method for Determining Traces of Selenium // *Anal. Chem.* – 1968. – 40, № 6. – P. 966–968.
56. Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф., Будников Г.К., Гайнутдинова Д.Ф. Новые индикаторные реакции с участием серосодержащих органических соединений при определении селена кинетическим методом // *Журн. аналит. химии*. – 2001. – 56, № 5. – С. 548–551.
57. Гайнутдинова Д.Ф., Ширшова Н.В., Торопова В.Ф., Будников Г.К., Гарифзянов А.Р. Реакция 2,3-димеркаптопропионовой кислоты с метиленовым синим как индикаторная для определения селена кинетическим методом // *Журн. аналит. химии*. – 2001. – 56, № 6. – С. 634–636.
58. Афхами А., Мосаед Ф. Спектрофотометрическое определение селена по каталитической реакции метилового фиолетового с сульфидом // *Журн. аналит. химии*. – 1999. – 54, № 12. – С. 1268–1271.
59. Гарифзянов А.Р., Будников Г.К., Торопова В.Ф., Гайнутдинова Д.Ф. Кинетический метод определения селена с использованием реакции восстановления нильского голубого сульфид-ионами // *Журн. аналит. химии*. – 2000. – 55, № 7. – С. 750–753.
60. Ensafi A.A., Dehaghi G.B. Kinetic-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Selenium with Catalytic Reduction of Gallocyanine by Sulfide // *Anal. Lett.* – 1995. – 28, № 2. – P. 335–347.
61. Mousawi M.F., Chiasvand A.R., Jahanshahi A.R. Flow injection spectrophotometric determination of trace amounts of selenium // *Talanta*. – 1998. – Vol. 46, № 5. – P. 1011–1017.
62. Gürkan R., Akçay M. Kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of selenium based on the catalytic reduction of maxilon blue-SG by sulfide // *Microchem. J.* – 2003. – 75. – P. 39–49.
63. Khajehsharifi H., Mousavi M.F., Ghasemi J., Shamsipur M. Kinetic spectrophotometric method for simultaneous determination of selenium and tellurium using partial least squares calibration // *Anal. Chim. Acta*. – 2004. – 512. – P. 369–373.
64. Girdinic V., Luterotti S., Stefanini-Oresic L. Analytical Profile of the Resin Spot Test. – Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1990. – P. 12.
65. ГОСТ 19413–89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена. – Взамен ГОСТ 19413–81; Введ. 01.07.90. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.
66. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
67. Rodriguez Rodriguez E.M., Alaejos M.S., Romero C.D. Comparison of mineralization methods for fluorimetric determination of selenium in milks. // *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*. – 1997. – 204. – P. 425–428.
68. Nakaguchi Y., Hiraki K., Tamari Y., Fukunaga Y., Nishikawa Y., Shigematsu T. Fluorometric Determination of Inorganic Selenium(IV), Selenium(VI) and Organic Selenium in Natural Waters. // *Anal. Sci.* – 1985. – 1. – P. 247–252.
69. Warashina T., Hoshino H., Yotsuyanagi T. Successive Determinations of Platinum(II) and Selenium(IV) with 1,4-Dibromo-2,3-diaminonaphthalene in Aqueous Micellar Solutions // *Anal. Sci.* – 2001. – 17. – P. 859–863.
70. Pedro J., Andrade F., Magnia D., Tudino M., Bonivardi A. On-line submicellar enhanced fluorometric determination of Se(IV) with 2,3-diaminonaphthalene // *Anal. Chim. Acta*. – 2004. – 516. – P. 229–236.
71. Sun Y., Li H. Determination of trace selenium in human plasma and hair with ternary inclusion compound-fluorescent spectrophotometry // *Analyst*. – 2000. – 125. – P. 2326–2329.
72. Ahmed M. J., Stalikas C. D., Veltsistas P. G., Tzouvara-Karayanni S. M., Karayannis M. I. Simultaneous Spectrofluorimetric Determination of Selenium(IV) and (VI) by Flow Injection Analysis. // *Analyst*. – 1997. – 122. – P. 221–226.
73. Бусев А.И. Фотометрические методы определения микроэлементов // *Методы определения микроэлементов в природных объектах. Проблемы аналитической химии*, Т. 3. – М.: Наука, 1976. – С. 7–45.
74. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. – М.: Химия, 1974. – 360с.
75. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. – М.: Наука, 1971. – 251 с.
76. Дедков Ю.М., Мусатов А.В. Исследование химизма цветных реакций селена(IV) с о-арилендиаминами // *Журн. аналит. химии*. – 2007. – 62, № 3. – С. 250–257.
77. Сушкова С.Г., Мурашова В.И. 1,4-Дифенилтиосемикарбазид как реагент на селен // *Журн. аналит. химии*. – 1966. – 21, № 12. – С. 1475–1480.
78. Мурашова В.И., Сушкова С.Г., Бакунина Л.И. Определение селена и теллура в сульфидной руде // *Заводская лаборатория*. – 1967. – 33, № 3. – С. 280–282.
79. Бусев А.И., Хоанг Минь Тяу. 1-Фенилтиосемикарбазид как реагент на селен // *Журн. аналит. химии*. – 1963. – 18, № 11. – С. 1371–1374.
80. Москвин Л.Н., Булатов А.В., Руденко Е.А., Наволоцкий Д.В., Колдобский Г.И. Фотометрическое определение микроконцентраций селена в водных средах // *Журн. аналит. химии*.

- 2006. – 61, № 1. – С. 29–32.
81. *Мурашова В.И., Сушкова С.Г.* Экстракционно-фотометрический метод определения малых количеств селена с помощью 1,1'-дифенилгидразина // Журн. аналит. химии. – 1964. – 19, № 12. – С. 1503–1507.
 82. *Балог Й.С., Андрух В.А., Мушкало И.Л., Терек Й.* Экстракционно-фотометрическое определение селена(IV) N,N'-диметил-индодикарбоцианином // Укр.хим.журн. – 2000. – 66, № 1. – С.46–49.
 83. *Shaoru L., Guangming Z., Zhigui H.* A highly sensitive colour reaction for Se(IV) with the iodide-rhodamine B-PVA system // Talanta. – 1990. – 37, № 7. – P. 749–752.
 84. *Andruch V., Balogh I.S., Florian K., Matherny M.* 2-(4-Dimethylaminostyryl)-1,3,3-trimethyl-2,3-dihydroindole as a New Reagent for the Extractive Spectrophotometric Determination of Selenium // Anal. Sci. – 2000. – 16. – P. 973–974.
 85. *Mostafa G.A.El-H., Ghazy S.El-S.* Indirect Spectrophotometric Determination of Small Amounts of Selenium(IV) and Arsenic(V) by Simple Extraction Using Flotation Columns // Anal. Sci. – 2001. – 17. – P. 1189–1193.
 86. *Narayana B., Mathew M., Bhat N.G., Sreekumar N.V.* Spectrophotometric Determination of Selenium Using Potassium Iodide and Starch as Reagents // Microchim. Acta. – 2003. – 141. – P. 175–178.
 87. *Revanasiddappa H.D., Kiran Kumar T.N.* A Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Selenium // Anal. Sci. – 2001. – 17. – P. 1309–1312.
 88. *Revanasiddappa H.D., Kiran Kumar T.N.* Spectrophotometric determination of selenium by use of thionin // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 374. – P. 1121–1124.
 89. *Pyrzyska K., Drzewicz P., Trojanowicz M.* Preconcentration and separation of inorganic selenium species on activated alumina // Anal. Chim. Acta. – 1998. – 363. – P. 141–146.
 90. *Zhang L., Morita Y., Sakuragawa A., Isozaki A.* Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology // Talanta. – 2007. – 72. – P. 723–729.
 91. *Küçükbay F.Z., Demir M.* Selenium Speciation in Karakaya Dam Lake's Water // Turk. J. Chem. – 2001. – 25. – P. 341–347.
 92. *Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Рунов В.К.* Молекулярные сорбционно-спектрокопические методы анализа. Флуориметрическое определение селена 2,3-диаминонафталином с применением пенополиуретана // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, № 4. – С. 420–422.
 93. *Пяткова Л.Н., Дмитриенко С.Г., Ульянова Е.В., Башилов А.В., Золотов Ю.А.* Сорбционно-флуориметрическое определение селена в пищевых добавках // Заводская лаборатория. – 2003. – 69, № 4. – С. 13–15.
 94. *Jungreis E.* Spot Test Analysis. Clinical, Environmental, Forensic and Geochemical Applications. – New York: John Wiley & Sons, 1985. – 315 p.
 95. *Afkhami A., Madrakian T.* Kinetic-spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon // Talanta. – 2002. – 58. – P. 311–317.
 96. *Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н., Беклемишев М.К.* Сорбционно-каталитические тест-методы // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 10. – С. 1043–1051.
 97. *Беклемишев М.К., Кирющенков Е.Н., Стоян Т.А., Долманова И.Ф.* Каталитический метод определения металлов-ингибиторов – кадмия(II), никеля(II) и цинка (II) // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 6. – С. 662–669.
 98. *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* Вода. Индикаторные системы. Под ред. Ю.М. Арского. – М.: ВНИИТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 265 с.
 99. *Запорожец О.А., Билоконь С.Л.* Визуальный тест-метод определения селена(IV) иммобилизованным на кремнеземе индигокармином // Журн. аналит. химии. – 2007. – 62, № 2. – С. 208–212.
 100. *Давыдова В.И.* Мышьяк и его соединения // В кн. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп. Под ред. В.А. Филова, А.Л. Бандман, А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1989. – С. 82–102.
 101. *Абрамова Ж.И., Черный З.Х.* Неорганические соединения мышьяка // В кн. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. III. Неорганические и элементоорганические соединения. Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – С. 214–224.
 102. *Минкина Н.А.* Органические соединения мышьяка // В кн. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. III. Неорганические и элементоорганические соединения. Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – С. 224–227.
 103. *Caroli S.* Element speciation: challenges and prospects // Microchim. J. – 1995. – 51. – P. 64–72.
 104. *B'Hymer C., Caruso J.A.* Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 2004. – 1045. – P. 1–13.
 105. *Tamaki S., Frankenberger W.T.* Environmental biochemistry of arsenic. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Ed. by G.W. Ware. – New York: Springer, 1992. – P. 79–110.
 106. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
 107. *Вода питна. Нормативні документи: Довідник: У 2 т. – Укр. та рос. мовами / За заг. ред. В.Л. Іванова. – Львів: НТЦ „Леонорм-стандарт”, 2001. – Т. 2. – 234 с.*
 108. *Алтунин В.С., Белавцева Т.М.* Контроль качества воды. Справочник. – М.: Колос, 1993. – 367 с.
 109. *Hung D.O., Nekrassova O., Compton R.G.* Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review // Talanta. – 2004. – 64. – P. 269–277.
 110. *Henze G., Wagner W., Sander S.* Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – 358. – P. 741–744.
 111. *Adeloju S.B., Young T.M., Jagner D., Batley G.E.* Constant current cathodic stripping potentiometric determination of arsenic on a mercury film electrode in the presence of copper ions. // Anal. Chim. Acta. – 1999. – 381, № 2–3. – P. 207–213.
 112. *Feeney R., Kounaves S.P.* On Site Analysis of Arsenic in Groundwater Using a Microfabricated Gold Microelectrode Array // Anal. Chem. – 2000. – 72, № 10. – P. 2222–2228.
 113. *Каменев А.И., Ляхов А.Б., Орлов С.Е.* Инверсионно-вольтамперометрическое определение мышьяка(III) и меди(II) на смешанном фоне ЭДТА и фосфорная кислота // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 2. – С. 179–186.
 114. *Темерев С.В., Кондакова И.Ю.* Определение мышьяка в поверхностных водах бассейна Оби // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 2. – С. 199–203.
 115. *МВВ 081/12-4921-01.* Методика виконання вимірювань (МВВ) „Методика кількісного хімічного аналізу проб питтьєвих і мінеральних вод, алкогольних і безалкогольних напоїв на вміст мышьяка методом інверсійної вольтамперометрії”. – Св. про атестацію № 12-

- 4921 від 27.07.01, УкрЦСМ. – К.: ТОВ „Галіч”, 2001. – 28 с.
116. Чemezova K.C. О возможности определения арсенат-ионов методом инверсионной вольтамперометрии на серебряном электроде // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 4. – С. 434–437.
117. Feeney R., Kounaves S.P. Voltammetric Measurement of Arsenic in Natural Waters // *Talanta*. – 2002. – 58. – P. 5823–5831.
118. MBV 081/12-0094-03. Методика виконання вимірювань (МВВ) „Методика выполнения измерений содержания мышьяка в природной, питьевой и очищенной сточной воде методом инверсионной вольтамперометрии” – Св. про атеcтацію № 12-0094 від 11.07.03, УкрЦСМ. – К.: ТОВ „Галіч”, 2003. – 27 с.
119. Заичко А.В., Иванова Е.Е., Носкова Г.Н. Экспресс-определение As(V) и As(III) в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. – 2005. – 71, № 1. – С. 19–23.
120. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Слепченко Г.Б. Пути оптимизации вольтамперометрического определения мышьяка в пищевых продуктах // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 6. – С. 571–575.
121. 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. – 511. – P. 55–61.
122. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополиоксидов // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 9. – С. 902–920.
123. Ткач В.І., Карандєєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 184 с.
124. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. – М.: Наука, 1976. – 244 с.
125. Ritsema R., Dukan L., Navarro T.R., van Leeuwen W., Oliveira N., Wolfs P., Lebre E. Speciation of arsenic compounds in urine by LC-ICP MS // *Appl. Organomet. Chem.* – 1998. – 12, № 8–9. – P. 591–599.
126. Saverwyns S., Zhang X., Vanhaecke F., Cornelis R., Moens L., Dams R. Speciation of Six Arsenic Compounds Using High-performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Sample Introduction by Thermo-spray Nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – 12. – P. 1047–1052.
127. Suzuki K.T., Mandal B.K., Ogra Y. Speciation of arsenic in body fluids // *Talanta*. – 2002. – 58, № 1. – P. 111–119.
128. Day J.A., Montes-Bayon M.M., Vonderheide A.P., Caruso J.A. A study of method robustness for arsenic speciation in drinking water samples by anion exchange HPLC-ICP-MS // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – 373. – P. 664–668.
129. Chen Z., Akter K.F., Rahman M.M., Naidu R. Speciation of arsenic by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ammonium eluents // *J. Sep. Sci.* – 2006. – 29. – P. 2671 – 2676.
130. Thomas P., Sniatecki K. Determination of trace amounts of arsenic species in natural waters by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1995. – 10. – P. 615–618.
131. B’Hymer C., Sutton K.L., Caruso J.A. Comparison of four nebulizer-spray chamber interfaces for the high-performance liquid chromatographic separation of arsenic compounds using inductively coupled plasma mass spectrometric detection // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1998. – 13. – P. 855–858.
132. Ackley K.L., B’Hymer C., Sutton K.L., Caruso J.A. Speciation of arsenic in fish tissue using microwave-assisted extraction followed by HPLC-ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1999. – 14. – P. 845–850.
133. Le X.C., Cullen W.R., Reimer K.J. Speciation of arsenic compounds by HPLC with hydride generation atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry detection // *Talanta*. – 1994. – 41, № 4. – P. 495–502.
134. Wrobel K., Wrobel K., Parker B., Kannamkumarath S.S., Caruso J.A. Determination of As(III), As(V), monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid and arsenobetaine by HPLC-ICP-MS: analysis of reference materials, fish tissues and urine // *Talanta*. – 2002. – 58. – P. 899–907.
135. Sheppard B.S., Shen W.L., Caruso J.A., Heitkemper D.T., Fricke F.L. Elimination of the argon chloride interference on arsenic speciation in inductively coupled plasma mass spectrometry using ion chromatography // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1990. – 5. – P. 431–435.
136. Shraim A., Sekaran N.C., Anuradha C.D., Hirano S. Speciation of arsenic in tube-well water samples collected from West Bengal, India, by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry // *Appl. Organomet. Chem.* – 2002. – 16. – P. 202–209.
137. Fairman B., Catterick T. Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Aqueous Matrices by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – 12. – P. 863–866.
138. Nakazato T., Tao H. A High-Efficiency Photooxidation Reactor for Speciation of Organic Arsenicals by Liquid Chromatography-Hydride Generation-ICPMS // *Anal. Chem.* – 2006. – 78. – P. 1665–1672.
139. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. – 2007. – 73, № 1. – С. 12–22.
140. Blais J. S., Momplaisir G. M., Marshall W. D. Determination of Arsenobetaine, Arsenocholine, and Tetramethylarsonium Cations by Liquid Chromatography-Thermochemical Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1990. – 62. – P. 1161–1166.
141. Vélez D., Ybáñez N., Montoro R. Determination of Arsenobetaine in Manufactured Seafood Products by Liquid Chromatography, Microwave-assisted Oxidation and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – 12. – P. 91–96.
142. Lambie K. J., Hill S. J. Arsenic speciation in biological samples by on-line high performance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta*. – 1996. – 334. – P. 261–270.
143. Tsalev D. L., Sperling M., Welz B. On-line microwave sample pre-treatment for hydride generation and cold vapour atomic absorption spectrometry. Part 2. Chemistry and applications // *Analyst*. – 1992. – 117. – P. 1735–1741.
144. Tsalev D. L., Sperling M., Welz B. Speciation determination of arsenic in urine by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrometry with on-line ultraviolet photooxidation // *Analyst*. – 1998. – 123. – P. 1703–1710.
145. Zhang X., Cornelis R., De Kimpe J., Mees L. Arsenic speciation in serum of uraemic patients based on liquid chromatography with hydride generation atomic absorption spectrometry and on-line UV photo-oxidation digestion // *Anal. Chim. Acta*. – 1996.

- 319, № 1–2. – P. 177–185.
146. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика: Моногр. – Д.: Вид-во Дніпропетр. Ун-ту. – 2001. – 264 с.
147. Leermakers M., Baeyens W., De Gieter M., Smedts B., Meert C., De Bisschop H.C., Morabito R., Quevauviller Ph. Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation // Trends Anal. Chem. – 2006. – 25. – P. 1–10.
148. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2-х т. / Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2003. – Т. 1. – 416 с.
149. Szpunar J. Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques // Analyst. – 2000. – 125. – P. 963–988.
150. Шуваева О.В., Кошечева О.С., Бейзель Н.Ф. Определение химических форм мышьяка в водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием атомно-абсорбционной спектроскопией с электротермической атомизацией // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 11. – С. 1219–1223.
151. Simon S.J., Boltz D.F. Atomic Absorption Spectrometric Study of the Extractability of Selected Molybdoheteropolyacids // Anal. Chem. – 1975. – 47, № 11. – P. 1758–1763.
152. ГОСТ 10485–75. Реактивы. Методы определения содержания примеси мышьяка. – Взамен ГОСТ 10485–63; Введ. 01.07.76. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 9 с.
153. ДСТУ 3754–98 (ГОСТ 30621–98, ISO 2590–73, ISO 5785–78). Кислота соляна технічна. Визначення вмісту миш'яку фотометричним методом із застосуванням діетилдітіокарбамату срібла. – Введ. 01.01.2000. – К., 1999. – 5 с.
154. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П., Лебедева Е.В., Лебедева А.В. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки для спектрофотометрического определения мышьяка в пищевых продуктах // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 1. – С. 18–22.
155. Колесникова А.М., Лазарев А.И. Применение производных тетразолия для спектрофотометрического определения мышьяка // Журн. аналит. химии. – 1987. – 42, № 7. – С. 1270–1276.
156. Москвин Л.Н., Булатов А.В., Григорьев Г.Л., Колдобский Г.И. Фотометрическое определение микроконцентраций мышьяка в водных средах // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 9. – С. 955–959.
157. Москвин Л.Н., Булатов А.В., Григорьев Г.Л., Колдобский Г.И. Новый комбинированный метод предварительного концентрирования и выделения мышьяка для его проточно-инжекционного определения // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 7. – С. 715–716.
158. Цыганок Л.П. Химия гетерополикомплексов. – Днепрпетровск: ДГУ, 1980. – 72 с.
159. Добрынина Н.А. Изополи- и гетерополисоединения // Журн. неорг. химии. – 2002. – 47, № 4. – С. 577–587.
160. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Пер. с англ. под ред. Э.Н. Юрченко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 232 с.
161. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М.: Химия, 1968. – 388 с.
162. ГОСТ 4152–89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка. – Взамен ГОСТ 4152–81; Введ. 01.01.91. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 8 с.
163. Portmann J.E., Riley J.P. Determination of Arsenic in sea water, marine plants and silicate and carbonate sediments // Anal. Chim. Acta. – 1964. – 31. – P. 509–519.
164. Baghurst H.C., Norman V.J. Photometric Determination of Arsenic and Phosphorus in Copper-Base Alloys // Anal. Chem. – 1957. – 29, № 5. – P. 778–782.
165. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
166. Вишникин А.Б., Аль-Швейят М.И.А., Хлынцева С.В., Чмиленко Ф.А. Определение мышьяка в виде молибдо-ванадиевого гетерополикомплекса, модифицированного неионогенным ПАВ // Укр. хим. журн. – 2004. – 70, № 6. – С. 109–113.
167. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Определение мышьяка тиокетоном Михлера // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 8. – С. 808–811.
168. Дорохова Е.Н., Тихомирова Т.И., Черкасова О.В., Прохорова Г.В. Экстракционно-фотометрическое определение кремния и фосфора в пятиокиси ванадия с использованием триоктиламина // Журн. аналит. химии. – 1974. – 29, № 12. – С. 2014–2018.
169. Тихомирова Т.И., Казьмин П.Г., Дорохова Е.Н. Экстракция молибденованадофосфорной кислоты триоктиламином в толуоле // Журн. неорг. химии. – 1976. – 21. – С. 1417–1420.
170. Иванов Н.А. Экстракция молибдофосфорной кислоты высокомолекулярными алкиламинами // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32, № 9. – С. 1688–1693.
171. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Быховский М.Л., Шереметьев С.В. Химическое усиление сигнала и супрамолекулярный фактор при определении наноконцентраций мышьяка(V) проточным методом // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 9. – С. 994–1003.
172. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П., Бондарева Э.Г., Казьмин П.Г. Реакции гетерополиоксидов с основными красителями и их применение в анализе // Журн. аналит. химии. – 1984. – 39, № 6. – С. 965–980.
173. Малюфеева Г.И., Седых Э.М., Рожкова Л.С., Банных Л.Н. Электротермическое атомно-абсорбционное определение сурьмы и мышьяка после их концентрирования методом твердофазной экстракции // Журн. аналит. химии. – 1999. – 54, № 2. – С. 162–165.
174. Hata N., Yamada H., Kasahara I., Taguchi S. Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water // Analyst. – 1999. – 124. – P. 23–26.
175. Zhang L., Morita Y., Sakuragawa A., Isozaki A. Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology // Talanta. – 2007. – 72. – P. 723–729.
176. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Полищученко В.П. Определение мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии после концентрирования арсина на сорбентах, содержащих палладий // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 7. – С. 715–720.
177. Зуй О.В. Сорбционно-хемиллюминесцентное определение следов мышьяка в водах // Хим. и технол. воды. – 2007. – 29, № 2. – С. 160–170.
178. Kubota T., Yamaguchi T., Okutani T. Determination of arsenic content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as molybdoarsenate on activated carbon // Talanta. – 1998. – 46, № 6. – P. 1311–1319.
179. Абражеев Р.В., Зорин А.Д. Извлечение микроколичеств мышьяка из нейтральных водных растворов анионообменными смолами // Журн. аналит. химии. – 1999. – 54, № 12. – С. 1251–1253.
180. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Определение

- мышьяка(V) в виде гетерополикислоты после сорбции на волокнистом анионообменнике // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 4. – С. 355–359.
181. *Grudpan K., Worakijcharoenchai N., Sooksamiti P., Jakmune J., Christian G.D.* Flow injection spectrophotometric determination of As(III) and As(V) using molybdate reagent with solid phase extraction in-valve column // *Indian J. Chem.* – 2003. – 42 A. – P. 2939–2944.
182. *Дмитриенко С.Г., Бнчарова Л.В., Рунов В.К., Захаров В.Н., Асланов Л.А.* Сорбция гетерополикислот пенополиуретанами // Журн. физ. химии. – 1997. – 71, № 12. – С. 2227–2231.
183. *Abbas M.N., Ezz-El Din H.* Polyurethane foam thin-layer spectrophotometric determination of traces of arsenate and phosphate in natural water // *Analyt. Proceed.* – 1992. – 29. – P. 372.
184. *Тихомирова Т.И., Кузнецов М.В., Дубовик Д.Б., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* Динамическое сорбционное концентрирование мышьяка(V) в виде молибдомышьяковой гетерополикислоты // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 9. – С. 942–946.
185. *Запорожец О.А., Билоконь С.Л., Тищенко С.П.* Твердофазно-спектрофотометрическое определение мышьяка в форме восстановленных ГПК // *Экологическая химия.* – 2007. – № 2. – С. 91–98.
186. *Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Dolenko S.A., Keda T.Ye., Sukhan V.V.* Solid phase reagents for the determination of anionic surfactants in water // *Analyst.* – 1998. – 123. – P. 1583–1586.
187. *Запорожець О.А.* Взаємодія барвників аніонної природи з іммобілізованою четвертинною аміноамонієвою сіллю // *Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хімія.* – 2002. – Вип. 38. – С. 33–36.
188. *Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu., Turov V.V., Sukhan V.V.* The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface // *Colloids and Surfaces.* – 2000. – 168. – P. 103–108.
189. *Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Zinchenko N.M., Sukhan V.V.* Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 1999. – 74, № 1–4. – P. 243–254.
190. *ГОСТ 23268.14–78.* Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов мышьяка. – Введ. 01.01.80. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 7 с.
191. *ГОСТ 5512–50.* Продукты и напитки пищевые и вкусовые. Методы определения мышьяка. – Введ. 01.08.50. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 13 с.
192. *Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В.* Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. – М.: Химия, 1970. – С. 94–97.
193. *Абражеев Р.В., Зорин А.Д., Савинова Н.П., Санникова Ю.И.* Усовершенствованный прибор для определения микрограммовых количеств мышьяка по методу Гутцайта и компьютерная обработка результатов // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 3. – С. 330–333.