

А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н.Чеботарев, Т.Н.Мозолевская, А.С. Журавлев

ГИДРИДНЫЙ И НЕПЛАМЕННЫЙ ВАРИАНТЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Проведено сравнение аналитических характеристик гидридного и электротермического вариантов атомно-абсорбционного определения в различных природных водах мышьяка и селена. Показано, что в отличие от электротермического правильность результатов анализа гидридного варианта метода в значительной мере зависит от степени окисления определяемых элементов, что требует их предварительного восстановления. Помехи при электротермическом определении мышьяка и селена, обусловленные присутствием сульфатов и хлоридов, устраняли, испаряя исследуемые растворы с платформы Львова в присутствии палладий-магниевого модификатора матрицы.

ВВЕДЕНИЕ. Определение мышьяка (As) и селена (Se) является важной и актуальной задачей, которая обусловлена, с одной стороны, их высокой токсичностью, а с другой, важной биогенной ролью. Оба элемента распространены в окружающей среде весьма неравномерно, формируя так называемые “геохимические провинции”, а диапазон их концентраций в природных водах составляет от 0.0001 до 10 мг·дм⁻³ [1]. Для определения As и Se в различных природных водах международные стандарты рекомендуют электротермический (ЭТ) [2, 3] и гидридный (ГВ) [4, 5] варианты атомно-абсорбционного (ААС) метода.

Характеристическая концентрация (концентрация элемента, соответствующая 1 %-му поглощению света) ГВ ААС определения As составляет 0.08, а Se — 0.33 мкг·дм⁻³ [6]. При этом, как правило, помехи, обусловленные присутствием в водах хлоридов и сульфатов, отсутствуют. Тем не менее в случае анализа вод, содержащих переходные металлы-комплексообразователи, другие гидридообразующие элементы, окислители/восстановители, а также As и Se в форме различных химических соединений, необходима предварительная подготовка проб [6].

Характеристическая концентрация ЭТ ААС оп-

© А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н.Чеботарев, Т.Н.Мозолевская, А.С. Журавлев , 2011

ределения As и Se составляет 1.1 и 3.5 мкг·дм⁻³ соответственно [7], а помехи, характерные для ГВ-метода незначительны. Однако присутствие в водах ≥ 1 г·дм⁻³ Cl⁻ и SO₄²⁻ вызывает некомпенсируемое неселективное поглощение света и потери As и Se на стадии предварительной термической обработки (ПТО) анализируемых растворов и на начальном этапе их атомизации [7]. Для устранения или снижения указанных помех предлагается использовать концепцию STPF-техники (Stabilised Temperature Platform Furnace) [8] или ее отдельные элементы: испарение растворов с платформы Львова [9], различные модификаторы матрицы (ММ), в том числе на основе Pd [10], Зеемановскую коррекцию фона [11], поперечный нагрев печи атомизатора [3] и др.

Данная работа посвящена сравнительной оценке аналитических характеристик и возможностей ЭТ и ГВ ААС определения As и Se в природных водах умеренной минерализации (Σ), то есть с суммарным содержанием растворенных солей до 1—2 г·дм⁻³.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр Shimadzu AA 6800 с приставкой генератора гидридов Shimadzu HVG-1 и непламенный атомизатор GFA-EX7. Аналитические линии As и Se — 193.7 и 196.0 нм соответственно, ширина щели монохроматора — 0.5 мм. Источником первичного излучения служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛПК. При ЭТ варианте ААС метода анализируемые растворы (10 мкл) испаряли с платформы Львова, встроенной в электротермическую графитовую трубчатую печь с пиролитическим покрытием. В случае ГВ атомизатором служила Т-образная кварцевая трубка в пламени ацетилен—воздух. Расход ацетилена составлял 2 дм³·мин⁻¹. Градуировочные (калибровочные) растворы As(V) и Se(VI) готовили последовательным разбавлением в 10—100 раз бидистиллированной водой соответствующих исходных стандартных образцов производства фирмы Merck, а растворы As(III) и Se(IV) — из Государственных стандартных образцов раствора металла ГСОМ (производство СКТЬ ФХИ им. А.В. Богатского, Одесса). “Защитным” газом при ЭТ и “несущим” при ГВ служил аргон марки ос.ч. Расход “защитного” газа составлял 200, а “несущего” — 70 см³·мин⁻¹. Все вспомогательные реактивы: иодид калия (KI), аскорбиновая кислота (Asc), борогидрид натрия (NaBH₄), гидроксид натрия

(NaOH), хлористоводородная (HCl) и азотная (HNO₃) кислоты были марки ос.ч. или suprapure. В качестве ММ исследовали раствор смеси (1:2) Pd(NO₃)₂ и Mg(NO₃)₂ (производство фирмы Merck, марки suprapure), в котором концентрация Pd и Mg составляла 1 и 2 г·дм⁻³ соответственно. Выбор указанного ММ обусловлен его универсальностью и высокой эффективностью при решении сложных аналитических задач в ЭТ ААС. Компенсацию неселективного поглощения света осуществляли с помощью дейтериевого корректора фона.

При определении As и Se по ГВ ААС методу руководствовались рекомендациями стандартов [4, 5]. В связи с тем, что скорость и полнота превращения указанных элементов в гидриды зависит от степени окисления элементов, их предварительно восстанавливали с помощью смеси KI с Asc и HCl до As(III) и Se(IV) соответственно. Для этого при определении As к 50 мл исследуемой пробы добавляли 2 мл смеси 3 М раствора KI и 1.75 М раствора Asc и оставляли стоять на 2 ч при комнатной температуре. При определении Se к 50 мл пробы добавляли 30 мл 1 М раствора HCl, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. После восстановления As(V) и Se(VI) до As(III) и Se(IV) для перевода их в форму соответствующих гидридов — AsH₃ и SeH₄ пользовались 0.4 %-м (масса/объем) раствором NaBH₄ в среде 0.5 %-го (масса/объем) раствора NaOH и 5 М HCl при их смешивании в реакционной колонке генератора гидридов HVG-1. Анализируемый образец вводили в колонку со скоростью 3.2, а перечисленные выше реагенты — 1.2 см³·мин⁻¹.

В связи с тем, что скорость превращения As(V) и Se(VI) в AsH₃ и SeH₄ меньше, чем As(III) и Se(IV), степень окисления этих элементов в растворе оказывает существенное влияние на величину их атомного поглощения, а соответственно, и на чувствительность определений (рис. 1).

Предварительное восстановление элементов с помощью смеси KI с Asc (для As(V)) и HCl (для Se(VI)) позволяет существенно уменьшить влияние степени их окисления на результаты ГВ ААС определений (рис. 2).

Тем не менее, как отмечено в работе [13], для ряда гидридообразующих элементов — Hg, Te и Bi, помехи, обусловленные присутствием в растворах KI настолько значительны, что для последующих определений рекомендуется работать с реакционными емкостями, кюветой, магистральными трубами и сепаратором, которые не подвер-

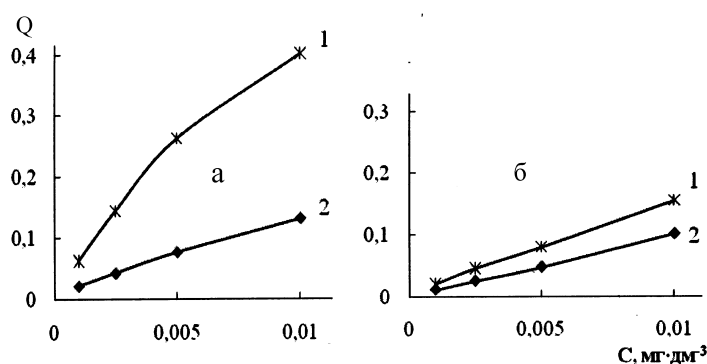


Рис. 1. Градуировочные графики ГВ ААС определения As (а) и Se (б), в том числе As(III) (1), As(V) (2) и Se(IV) (1), Se(VI) (2), в отсутствие редвосстановителей.

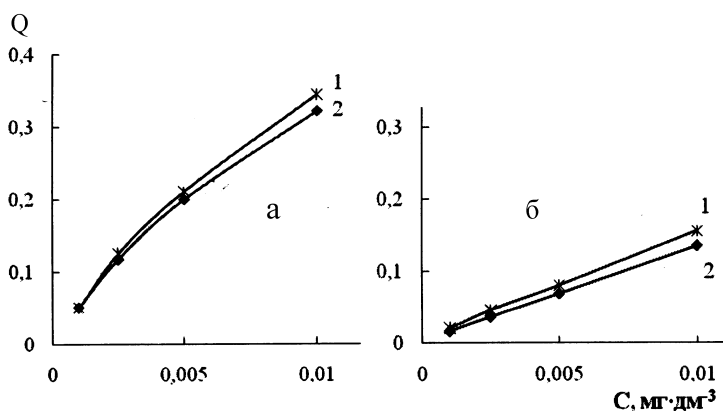


Рис. 2. Градуировочные графики ГВ ААС определения As (а) и Se (б), в том числе As(III) (1), As(V) (2), в присутствии смеси KI и AsC и Se(IV) (1), Se(VI) (2) в присутствии HCl.

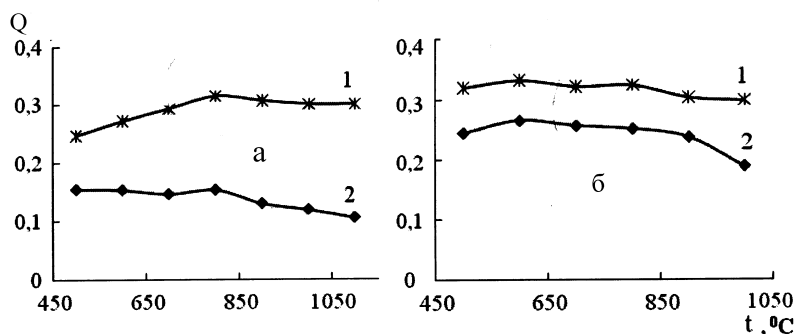


Рис. 3. Влияние температуры печи на стадии озоления (t , °C) на абсорбционность (Q) атомов As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1) и без него (2).

гались его воздействию.

Установлено, что при использовании KI в ГВ ААС определения As чувствительность последующего определения Se значительно уменьшает-

ся. Таким образом, процедура предварительного восстановления As(V) и Se(VI) с помощью указанного реагента вызывает определенные сложности для последующего определения других гидридообразующих элементов. Кроме того, вероятность нахождения As и Se в некоторых природных водах в виде различных комплексных соединений, в том числе с органическими лигандами, а также в виде коллоидных частиц, обуславливает необходимость предварительного разложения проб и уравнивания кислотности анализируемых растворов и стандартных образцов [13].

При выполнении ЭТ ААС определения в водах As и Se, согласно рекомендациям стандартов [2, 3], для достижения наибольшей чувствительности и устранения возможных влияний в каждом конкретном случае операционные параметры следует оптимизировать. В данном случае микроколичества определяемых элементов ($2.5 \cdot 10^{-10}$ г As и $5 \cdot 10^{-10}$ г Se) испаряли с платформы Львова, регистрируя соответствующие абсолютные (Q) и относительные (Q/Q_0) значения поглощательной способности (абсорбционности) их атомов, где Q и Q_0 — абсорбционность в присутствии и отсутствие мешающего компонента и/или ММ соответственно. При работе с ММ в печь вносили $1 \cdot 10^{-5}$ г $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $2 \cdot 10^{-5}$ г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Показано, что испарение As и Se с платформы Львова в присутствии указанного ММ позволяет повысить чувствительность определений, а также температуру печи на стадии озоления до $900\text{--}1000$ °C (рис. 3). Таким образом, частично, а в ряде случаев полностью можно удалить из нее некоторые основные компоненты анализируемых вод, в частности карбонаты, хлориды и сульфаты, температура разложения и/или кипения которых меньше или близка к указанной величине.

Известно [14], что Cl^- и SO_4^{2-} -

ионы, присутствующие в природных водах, обуславливают появление помех при ЭТ ААС определении различных элементов, в том числе As и Se.

Исследования показали (рис. 4), что количес-

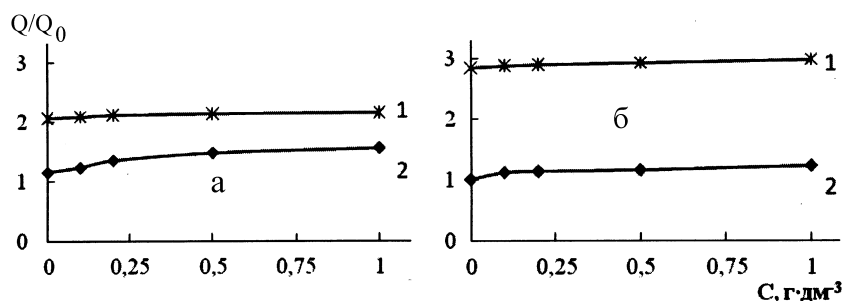


Рис.4. Влияние Cl^- -ионов на относительную величину абсорбционности (Q/Q_0) атомов As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1) и без него (2).

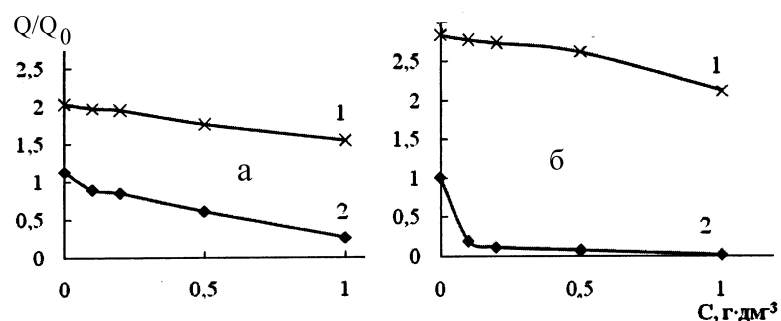


Рис. 5. Влияние SO_4^{2-} -ионов на относительную величину абсорбционности (Q/Q_0) атомов As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1) и без него (2).

ство Cl^- -ионов до $1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ не оказывает значимого влияния на абсорбционность атомов As и Se, причем, независимо от способа их испарения — непосредственно с платформы Львова или с платформы Львова в присутствии ММ. В данном случае при концентрации $\text{Cl}^- \sim 0.4\text{—}0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ неселективное поглощение света удается учесть с помощью дейтериевого корректора фона; при больших концентрациях Cl^- -ионов сходимость результатов измерений абсорбционности атомов элементов, характеризуемая величиной относительного стандартного отклонения (S_r), значительно ухудшается. Таким образом, ЭТ ААС определение As и Se в природных водах, содержащих $>1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Cl^- , усложнено из-за некомпенсируемого неселективного поглощения света.

В отличие от Cl^- даже небольшие количества ($\geq 0.1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) SO_4^{2-} -ионов оказывают существенное влияние на результаты ЭТ ААС определения As и Se (рис. 5). Так, при содержании в растворах $\geq 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ SO_4^{2-} в отсутствие ММ относительная величина абсорбционности атомов (Q/Q_0) As уменьшается \sim в 2, а Se \sim в 10

раз. Использование ММ позволяет существенно устранить указанные помехи.

Установлено, что при испарении растворов с платформы Львова в присутствии ММ влияние карбонатов (CO_3^{2-}) и гидрокарбонатов (HCO_3^-) отсутствует, поскольку при температуре $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ они разлагаются и удаляются из атомизатора на стадии предварительной термической обработки (ПТО). Влияние смеси Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в соотношениях 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:5 на результаты ЭТ ААС определения As и Se незначительно отличается от индивидуального влияния перечисленных веществ.

В оптимизированных условиях (табл. 1) рассматривали основную аналитическую зависимость абсорбционности (Q) атомов As и Se от их концентрации (C , $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) (рис. 6).

Оценку метрологических характеристик ГВ и ЭТ ААС методов выполняли в ЦХБЛ ОАО “ИНФОКСводоканал”, на кафедре аналитической химии и в Центре экомониторинга ОНУ

им. И.И. Мечникова, в том числе по результатам программы профессионального тестирования. Последнюю проводили в рамках межлабораторных сличительных испытаний по проекту “Техническая помощь в планировании менеджмента нижнего Днестра”, руководствуясь положениями стандарта [15]. В данном случае пользовались тестовы-

Т а б л и ц а 1

Операционные параметры ЭТ ААС определения As и Se при испарении с платформы Львова в присутствии ММ

Стадия	Температура печи, $^\circ\text{C}$		Скорость нагрева, $^\circ\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$	τ , с	Расход Аг, $\text{см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$
	As	Se			
Высушивание	120	120	10	20	200
Озоление	250	250	20	15	200
Озоление	1000	900	50	25	200
Предатомизация	1000	900	—	3	0
Атомизация	2400	2400	~ 2000	2–5	0
Очистка	2700	2700	~ 2000	2	200

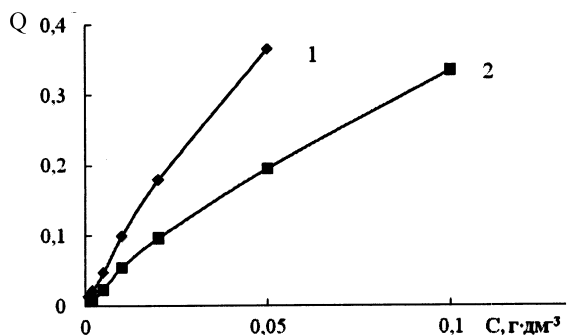


Рис. 6. Градуировочный график ЭТ ААС определения As (1) и Se (2) при их испарении с платформы Львова в присутствии ММ — смеси (1:2) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

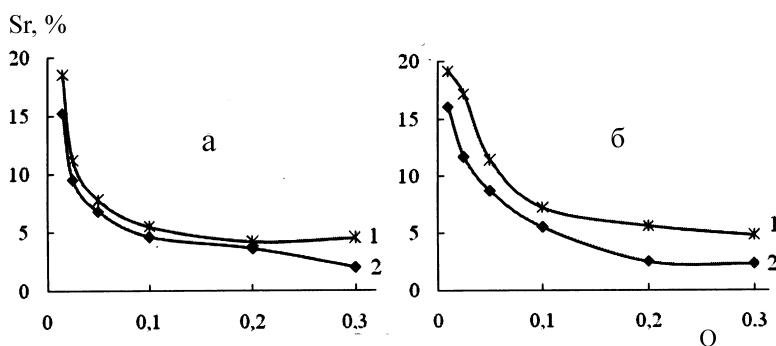


Рис. 7. Зависимость величины относительного стандартного отклонения (S_r) от абсорбционности (Q) атомов ГВ (1) и ЭТ (2) ААС определения As (а) и Se (б).

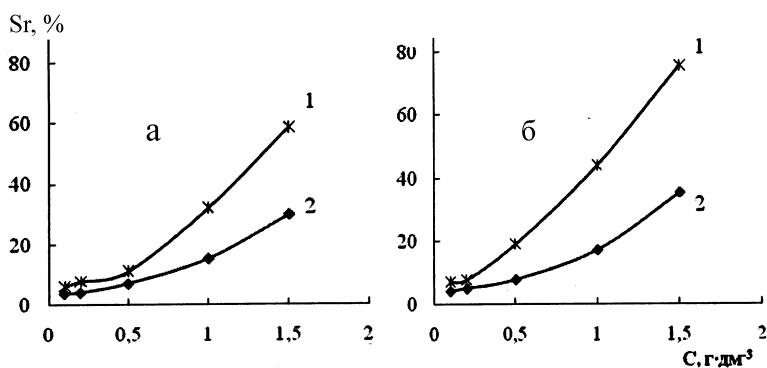


Рис. 8. Влияние Cl^- (1) и SO_4^{2-} -ионов (2) на величину относительного стандартного отклонения (S_r) результатов ЭТ ААС определений As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии ММ (концентрация As и Se — 25 и 50 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ соответственно).

ми образцами химического состава воды умеренной минерализации ($\Sigma \leq 1.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) и аттестованным содержанием (4.3 — 11.2 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ As и Se) в различных степенях их окисления (производство фирмы Aquascheck).

Правильность результатов выполняемых анализов, включающую случайную и систематическую погрешности используемых методов, понимали как степень их близости к аттестованному содержанию в тестовом образце, принятому за условно истинное. Сходимость (повторяемость) оценивали по близости результатов анализа одной и той же пробы, выполняемых по одной и той же методике (ГВ или ЭТ ААС), в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же комплекта оборудования в течение короткого промежутка времени (3 дня), а воспроизводимость — близостью результатов анализа одной и той же пробы,

выполненного по единой методике, с применением различного оборудования и разными операторами в перечисленных выше лабораториях. Правильность полученных данных оценивали по формуле: правильность = полученное значение/аттестованное значение $\cdot 100\%$.

Одновременно с этим рассматривали зависимость величины относительного стандартного отклонения (S_r) от абсорбционности (Q) атомов As и Se при ГВ и ЭТ вариантах их ААС определения (рис. 7), а также от концентрации главных компонентов анализируемых вод: Cl^- и SO_4^{2-} -ионов (рис. 8).

В оптимизированных операционных параметрах при испарении элементов с платформы Львова в присутствии ММ — смеси $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (табл. 2) нижняя граница определяемых концентраций As и Se составляет 1.0 и 2.0 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ соответственно, а величина S_r не превышает 11 %.

Результаты сравнения аналитических характеристик ГВ и ЭТ вариантов ААС определения As и Se в природных водах умеренной минерализации ($\Sigma \leq 1\text{--}2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) приведены в табл. 2.

Полученные данные использовали при мониторинге и эколого-аналитических исследованиях качества питьевой воды в Одессе и р. Днестр в районе Беляевского водозабора ($\Sigma \leq 0.5\text{--}0.7 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$), а также минеральной воды “Кульчик” с $\Sigma \leq 2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (табл. 3).

Т а б л и ц а 2

Аналитические характеристики разных вариантов ЭТ и ГВ атомно-абсорбционного определения As и Se ($n=5, P=0.95$)

Аналитическая характеристика	ЭТ		ГВ	
	As	Se	As	Se
Характеристическая концентрация элемента, $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$	0.50	1.2	0.08	0.33
Диапазон определяемых концентраций, $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$	1–50	2–100	0.2–10	0.6–20
Сходимость, %	2.0	2.3	4.5	4.8
Воспроизводимость, %	7.1	6.4	12.1	14.2
Правильность, %	103	99	105	107
Мешающее влияние хлоридов, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	≥ 0.7 . Неселективное поглощение >0.2 единиц Q		Отсутствует	
Мешающее влияние сульфатов, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	≥ 0.5 . Неселективное поглощение >0.2 единиц Q , депрессирующий эффект		Отсутствует	
Влияние химической формы	Отсутствует		Существенно	
Влияние комплексообразователей и коллоидных частиц	Отсутствует		Существенно	

Т а б л и ц а 3

Результаты прямого ГВ и ЭТ ААС определения As и Se в некоторых природных водах ($n=3; P=0.95$)

Объект анализа	Элемент	Определено элемента ($C_{cp} \pm \Delta c$), $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$			
		ЭТ ААС*	$S_{r1}, \%$	ГВ ААС	$S_{r2}, \%$
Питьевая вода (Одесса)	As	0.79 ± 0.10	5	0.72 ± 0.18	11
	Se	0.86 ± 0.17	8	0.91 ± 0.25	11
Вода р. Днестр	As	0.92 ± 0.14	6	0.80 ± 0.18	9
	Se	1.22 ± 0.18	6	1.10 ± 0.27	10
Минеральная вода “Куяльник”	As	≤ 1.0	Не рассматривали	0.95 ± 0.16	7
	Se	≤ 2.0		0.85 ± 0.13	6

* Трехкратная инъекция пробы.

ВЫВОДЫ. Таким образом, отмечены достоинства и недостатки гидридного и электротермического вариантов атомно-абсорбционного метода определения As и Se в различных природных водах. Показано, что при использовании ГВ большое влияние на чувствительность и правильность результатов выполняемых определений оказывает степень окисления элементов. Отмечены проблемы, возникающие при использовании в качестве восстановителя иодида калия, присутствие которого в исследуемых растворах мешает последующему

определению других гидридообразующих элементов. В приведенных условиях нижняя граница определяемых концентраций As и Se ГВ ААС составляет 0.2 и $0.6 \text{ мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ соответственно.

В отличие от гидридного ЭТ вариант ААС метода, основанный на испарении анализируемых растворов с платформы Львова в присутствии ММ, менее чувствителен: нижняя граница определяемых концентраций As составляет 1.0 , а Se — $2.0 \text{ мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$. В данном случае присутствие в растворах $\geq 0.7 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Cl^- и/или $\geq 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ SO_4^{2-} приводит к помехам, обусловленным неселективным поглощением света, депрессирующему эффекту на

величину атомного поглощения и существенному ухудшению сходимости результатов измерений абсорбционности атомов As и Se.

Сравнительная оценка метрологических характеристик ГВ и ЭТ вариантов ААС метода, выполненная в рамках программы соответствующих межлабораторных сличительных испытаний, показала, что вследствие большей простоты и, следовательно, меньшего числа источников неопределенности, ЭТ вариант характеризуется лучшей сходимостью, воспроизводимостью и точностью. По-

этому ГВ ААС можно рекомендовать для определения от 0.2 и 0.6 мкг·дм⁻³ неорганического As и Se в высокоминерализованных водах ($\Sigma = 5$ г·дм⁻³), не содержащих взвешенных и коллоидных частиц, а также повышенных концентраций переходных металлов (100 мг·дм⁻³) и гидридообразующих элементов (0.1 мг·дм⁻³). Прямой ЭТ ААС вариант метода может быть использован для определения от 1.0 и 2.0 мкг·дм⁻³ общего As и Se в слабоминерализованных водах и водах умеренной минерализации ($\Sigma = 1-2$ г·дм⁻³). При этом перечисленные выше вещества, мешающие при ГВ, практически не влияют на результаты соответствующего анализа.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняння аналітичних характеристик гідридного та електротермічного варіантів атомно-абсорбційного визначення в природних водах арсену та селену. Показано, що правильність результатів гідридного варіанту методу значною мірою залежить від ступеня окиснення визначуваних елементів, що вимагає застосування попереднього відновлення. Перешкоди електротермічному варіанту визначення арсену та селену, що викликані присутністю хлоридів та сульфатів, усували, використовуючи платформу Львова в присутності паладій-магнієвого модифікатора матриці.

SUMMARY. It have been compared the analytical characteristics of hydride and electrothermal atomic absorption determination in natural waters of arsenic and selenium. Shown that a trueness result of hydride variant method is significant depends from its degree of oxidation, which requires the previous reduction. Interferences of electrothermal atomic absorption determination of arsenic and selenium, caused by chloride and sulfate ions, are eliminated using the L'vov platform at the presence of palladium/magnesium matrix modifier.

Одесский национальный университет,
им. И.И. Мечникова

1. *Виноградов А.П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. -М.: Геохимия, 1963.
2. *ISO 15586* Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace.
3. *EPA Method 200.9* Determination of Arsenic in Drinking Water Using THGA Graphite Furnace Atomic Absorption.
4. *ISO 17378-2* Water quality - Determination of arsenic Pt 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS).
5. *ISO 17379-2* Water quality — Determination of Selenium. Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS).
6. *Cervera M.L., Lopez J.C., Montoro R.* // *Microchem. J.* -1994. -**49**. -P. 20—25.
7. *Lopez J.C., Reija C., Montoro R. et al.* // *J. Anal. At. Spectrom.* -1994. -**9**. -P. 651—657.
8. *Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R.* // *At. Spectrosc.* -1982. -**2**. -P. 137—146.
9. *Львов Б.В., Пелуева Л.А., Шарнопольский А.И.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* -1977. -**27**. -С. 395—399.
10. *Tsalev D., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B.* // *Spectrochim. Acta Rev.* -1990. -**13**. -P. 225—274.
11. *De Loos-Vollebregt M.T.C., De Galan L.* // *Spectrochim Acta.* -1988. -**43B**. -P. 1147—1156.
12. *Instruction manual HVG-1 hydride vapor generator.* -Kyoto: Shimadzu Corp., 1992.
13. *Technical Report.* A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy // *Pure & Appl. Chem.* -1992. -**64**, № 2. -P. 227—244.
14. *Cassiana S. Nomura, Paulo R.M. Correia, Pedro V. Oliveira, Elisabeth Oliveira* // *J. Braz. Chem. Soc.* -2004. -**15**, № 1. -P. 75—82.
15. *ГОСТ ИСО 5725:2005.* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения.

Поступила 21.03.2011