

УДК 543.425

КОСВЕННОЕ ПРОТОЧНОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТА В РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИЯ

Н. М. Сорокина, С. В. Новикова, И. А. Ковалев Г. И. Цизин

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия косвенного проточного определения нитратов в растворах при использовании реакции окисления металлического индия с последующим атомно-абсорбционным определением элемента в растворе. Предел обнаружения нитрата составил $3 \cdot 10^{-6}$ М; относительное стандартное отклонение при определении $5 \cdot 10^{-5}$ М нитрата не превышало 0,02; производительность анализа 120 определений в час. Определению $5 \cdot 10^{-4}$ М нитрата не мешают следующие кратные количества ионов (М): NH_4^+ (1000); Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- (100); Ca^{2+} , PO_4^{3-} , ЭДТА (10). Сравнимые с нитратом количества NO_2^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} завышают результаты определения.

В последние десятилетия существенно возрос объем использования нитратов в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Однако известно, что эти соединения, а также образующиеся в результате их восстановления нитриты токсичны, поэтому необходимо контролировать их содержание в водах, почвах, продуктах растительного и животного происхождения. Предельно допустимое содержание нитратов в питьевых водах составляет 45 мг/л, в овощах и фруктах – 60–1400 мг/кг [1].

Обычно нитраты определяют в растворах хроматографическими, потенциометрическими и спектрофотометрическими методами. В последнее время предпочтение отдают хроматографическим методам с кондуктометрическим [2, 3] и спектрофотометрическим [4, 5] детектированием. Однако эти методы недостаточно экспрессны и селективны – определению нитрата мешают большие количества хлорида, а также присутствие фосфата, сульфата и других многозарядных анионов. Существенно более экспрессны, но также недостаточно селективны потенциометрические методы. Например, при использовании нитрат-селективного электрода определению мешают большие количества хлорида и аминокислот [6]. Спектрофотометрические методы определения нитрата отличаются избирательностью, однако они трудоемки и длительны. Нитрат обычно восстанавливают в нитрит, который переводят в окрашенные соединения по реакциям азо-сочетания или нитрозирования. В качестве восстановителей используют металлы (мелкоизмельченные цинк и кадмий, кадмиевые колонки-редукторы, омедненный кадмий), а также гидразин в щелочной среде [1, 7, 8].

Таким образом, наиболее распространенные методы определения нитрата обладают существенными недостатками, и разработка новых методов является актуальной задачей. Один из возможных путей решения проблемы – использование атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в косвенном варианте, так как эта методика характеризуется высокой чувствительностью, селективностью и воспроизводимостью определения, а кроме того, достаточно просто осуществляется автоматизация анализа.

Косвенные атомно-абсорбционные методы определения нитрата известны. Определяемые формы (ионы металлов) обычно получают проведением реакций образования нерастворимых или гидрофобных комплексных соединений, а также реакций окисления–восстановления. В состав гидрофобных комплексных соединений кроме нитрата входят, например, фенантролины меди(I) и серебра(I). Так, нитрат осаждали в виде труднорастворимого нитрата бис-(1,9-диметилфенантролин)серебра(I) [9]. Концентрацию нитрата в растворе рассчитывали по уменьшению содержания серебра. Принципиальным ограничением этого метода в области низких концентраций нитрата являлась растворимость соединения и необходимость регистрации малых изменений больших величин поглощения. Другой предложенный метод основан на экстракции ионного ассоциата бис-(1,9-диметилфенантролин)меди(I) с нитратом кислородсодержащими растворителями (например, метилизобутилкетон) с последующим определением меди в экстракте [10]. В отличие от метода, основанного на осаждении малорастворимой соли серебра, количество меди, извлекаемое в органическую фазу, прямо пропорционально концентрации нитрата в растворе. Поэтому такой вариант определения характеризовался более низким пределом обнаружения. Отмечена высокая избирательность определения нитрата в присутствии основных макрокомпонентов растворов. Несколько большее влияние оказывали гидрофобные анионы, в том числе хлорид. К недостаткам этого метода, как и других, основанных на экстракционных процессах, относятся использование токсичных органических растворителей, а также невысокая производительность анализа, обусловленная необходимостью разделения фаз.

Известны методы косвенного определения нитрата, основанные на селективном растворении индикаторного вещества за счет его окисления, и последующем определении элемента-индикатора в растворе пламенным [11, 12] или электротермическим атомно-абсорбционным методом [13]. В качестве индикаторного вещества обычно используют металлический кадмий [12, 13]. Однако

значительное растворение кадмия в отсутствие нитрата определяло высокое значение фонового сигнала и, соответственно, высокий предел обнаружения нитрата. В качестве индикаторного вещества для косвенного атомно-абсорбционного определения нитрата использовали также металлический индий [11]. Нитрат восстанавливали в потоке, причем колонку-редуктор с частицами металла присоединяли непосредственно к распылителю спектрометра. Раствор поступал в колонку за счет разрежения, создаваемого распылителем. Замена кадмия на индий позволила проводить восстановление нитрата при комнатной температуре и значительно снизить сигнал холостого опыта. Однако оптимизацию условий определения, как и систематическое исследование избирательности окисления индия нитратом в присутствии макрокомпонентов растворов не проводили. Этим, по-видимому, объясняются невысокие метрологические характеристики предложенного метода.

Целью настоящей работы было изучение условий проведения реакции окисления индия нитратом в динамических условиях и разработка косвенного проточного атомно-абсорбционного метода определения нитрата в растворах сложного состава.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Исходный раствор нитрата концентрацией 1 М готовили растворением точной навески нитрата калия («х.ч.») в дистиллированной воде. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Исходный раствор индия для градуировки спектрометра готовили растворением навески металлического индия (99,99%) в 6 М соляной кислоте («х.ч.») при нагревании. Растворением навесок соответствующих веществ («ч.д.а.») в дистиллированной воде готовили 1 М растворы NaHSO_4 , NaH_2PO_4 и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, используемые для поддержания постоянного рН и ионной силы. При восстановлении нитрата концентрация фоновых электролитов составляла 0,1 М. Требуемое значение рН устанавливали добавлением соответствующей кислоты (в ацетатный раствор вводили соляную кислоту). Микроколонки объемом 0,01–0,16 мл наполняли частицами металлического индия (99,99%) размерами менее 0,15; 0,15–0,25 и 0,25–1,00 мм.

Аппаратура. Использовали серийно выпускаемый комплекс оборудования («Кортэк», Москва), включающий атомно-абсорбционный спектрометр «Квант-АФА», проточно-инжекционный блок БПИ-01, интерфейсное устройство и IBM-совместимый компьютер. Для атомизации индия использовали пламя пропан–бутан–воздух. Источником излучения служила индиевая лампа с полым катодом. Абсорбционные сигналы регистрировали при длине волны 303,9 нм. Расход пропан–бутановой смеси составлял 0,4–0,5; воздуха – 25–30 л/мин. Для устранения неселективного поглощения использовали дейтериевый корректор.

Косвенное атомно-абсорбционное определение нитрата. При определении оптимальных условий восстановле-

ния нитрата металлическим индием и изучении стехиометрии реакции концентрацию индия определяли после пропускания раствора через колонку-редуктор в варианте «off-line». Аликвоту раствора (25 мл) прокачивали через колонку диаметром 2 и длиной 12 мм, заполненную измельченным металлическим индием (фракция 0,15–0,25 мм), со скоростью 2,4 мл/мин. Косвенное атомно-абсорбционное определение нитрата в растворах выполняли в режиме «on-line». Колонку-редуктор с металлическим индием соединяли непосредственно с распылителем спектрометра, прокачивали через колонку анализируемый раствор со скоростью 2–8 мл/мин при помощи насоса проточно-инжекционного блока и регистрировали поглощение металла-индикатора, перешедшего в раствор. Концентрацию нитрата определяли с помощью градуировочного графика.

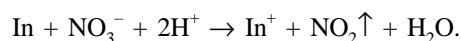
Приготовление водных вытяжек биологических объектов растительного происхождения. Водные вытяжки образцов готовили по методике [14]. Навески огурцов и капусты измельчали на пластиковой терке, добавляли равный объем деионизованной воды и встряхивали в течение 1 ч. Полученную суспензию отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента».

Результаты и обсуждение

В настоящей работе косвенное определение нитрата основано на окислении им металлического индия (индикаторного вещества) и последующем атомно-абсорбционном определении индия в растворе. Метрологические характеристики такого метода определяют следующие факторы:

- 1) стехиометрия индикаторной реакции (количество элемента, переходящее в раствор при восстановлении определенного количества нитрата);
- 2) чувствительность атомно-абсорбционного определения индия;
- 3) величина аналитического сигнала холостого опыта, регистрируемого при пропускании через колонку раствора, не содержащего нитрат;
- 4) постоянство стехиометрии и скорости окислительно-восстановительной реакции при разных условиях;
- 5) избирательность индикаторной реакции по отношению к нитрату в присутствии основных макрокомпонентов анализируемых растворов.

Предел обнаружения нитрата в этом случае определяется как стехиометрией индикаторной реакции и чувствительностью определения металла-индикатора, так и воспроизводимостью сигнала холостого опыта. Ранее показано, что наилучший предел обнаружения нитрата достигается при использовании в качестве восстановителя металлического индия при рН 0,5–2,5; причем на один моль нитрата в раствор переходит один моль индия [11]:



С целью выбора оптимальных условий проведения окислительно-восстановительной реакции исследовали зависимость концентрации индия на выходе из колонки-ре-

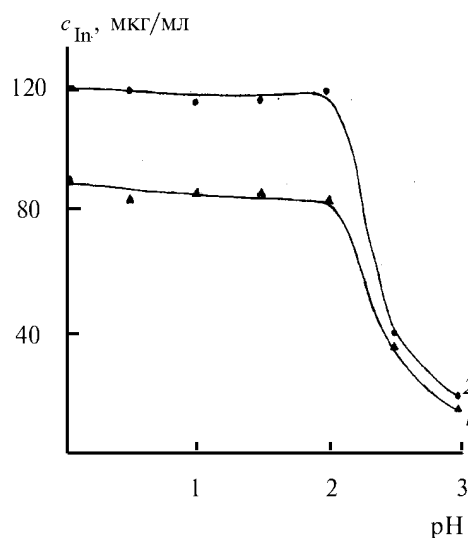
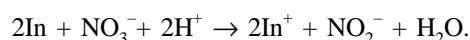


Рис. 1. Зависимость концентрации индия в растворе на выходе из колонки-редуктора от pH среды при $c_{\text{NO}_3^-}$ (М): 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$ ($V = 25$ мл)

дуктора от кислотности растворов, содержащих 0 и $1 \cdot 10^{-4}$ М NO_3^- , в интервале pH 0,0–7,0. Требуемое значение pH устанавливали добавлением хлороводородной кислоты. Результаты показали, что оптимальным для восстановления нитрата является pH 0,5–2,0 (рис. 1). В этом интервале разность между концентрациями индия на выходе из колонки в присутствии и в отсутствие нитрата максимальна и практически постоянна.

Следует отметить, что даже в этих оптимальных условиях количество индия, переходящее в раствор при восстановлении $1 \cdot 10^{-4}$ М нитрата, не превышало 25% от количества металла в растворе. Поскольку удаление растворенного кислорода не привело к уменьшению количества металла, переходящего в раствор, основной конкурирующей реакцией в системе является, по-видимому, восстановление ионов водорода.

Для воспроизводимого растворения металлического индия при восстановлении нитрата требуется установить оптимальное значение pH и постоянной ионной силы растворов. Исследовали выход индия из колонки-редуктора в 0,1 М растворах NaHSO_4 , NaH_2PO_4 и $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М нитрата. В ацетатной и сернокислой средах отношение $\text{In}:\text{NO}_3^-$ (М:М) не зависит ни от концентрации нитрата, ни от природы фонового электролита и составляет 1,95–2,05 (при расчете учитывали только количество индия, растворяющееся при восстановлении нитрата). Это указывает на восстановление NO_3^- до NO_2^- по реакции:



В фосфатном фоновом растворе нитрат не восстанавливается индием, по-видимому, из-за образования на поверхности металла пленки малорастворимого фосфата. Поскольку ацетатный раствор не обладает достаточной буферной емкостью в данной области pH, в дальнейшем использовали сернокислый фоновый раствор (pH 1,5; $c_{\text{HSO}_4^-} = 0,1$ М).

Исследовали стехиометрию реакции восстановления нитрата индием при разных размерах колонки-редуктора и скорости пропускания раствора. Из представленных в табл. 1, 2 данных следует, что стехиометрия реакции не меняется при использовании колонок диаметром 2–4 мм и длиной 12–13 мм и при скорости пропускания раствора 2–4 мл/мин. В этих условиях отношение $\text{In}:\text{NO}_3^-$ приближается к 2:1 (М:М). Увеличение размеров колонки не приводит к значимому увеличению выхода индия на 1 моль NO_3^- . При уменьшении размеров колонки до 2×10 мм и увеличении скорости пропускания раствора свыше 4 мл/мин восстановление нитрата, по-видимому, проходит незначительно.

В выбранных оптимальных условиях градуировочная зависимость при косвенном атомно-абсорбционном определении нитрата линейна в интервале его концентраций $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М. Предел обнаружения нитрата, рассчитанный по 3s-критерию, составил $2 \cdot 10^{-6}$ М; относительное стандартное отклонение при определении $5 \cdot 10^{-4}$ М нитрата не превышало 0,03.

Вариант «off-line» определения нитратов имеет хорошие метрологические характеристики, но длителен и требует большого расхода пробы. Более перспективным представляется вариант «on-line», при котором анализируемые растворы из колонки-редуктора подают непосредственно

Таблица 1

Стехиометрия реакции восстановления нитрата металлическим индием (длина колонки 12,0 мм; диаметр колонки 2,0 мм)

v, мл/мин	$c_{\text{In}} : c_{\text{NO}_3^-}$, М:М	
	$c_{\text{NO}_3^-} = 1 \cdot 10^{-4}$ М	$c_{\text{NO}_3^-} = 4 \cdot 10^{-4}$ М
1,0	2,3	1,3
1,9	0,7	1,4
2,2	1,8	1,4
2,7	1,7	1,3
3,9	1,9	1,4
5,5	0,7	0,6

Таблица 2

Стехиометрия реакции восстановления нитрата металлическим индием при v = 3,9 мл/мин

Длина колонки, мм	Диаметр колонки, мм	$c_{\text{NO}_3^-} = 1 \cdot 10^{-4}$ М	$c_{\text{NO}_3^-} = 4 \cdot 10^{-4}$ М
3,0	2,0	1,5	1,0
10,0	2,0	0,9	0,7
12,0	2,0	1,4	1,3
13,0	4,0	1,4	1,6
30,0	2,0	0,5	1,9

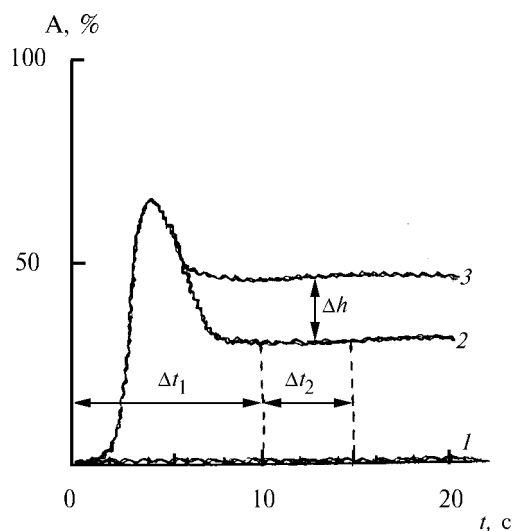


Рис. 2. Абсорбционные сигналы индия в растворах на выходе из колонки-редуктора при косвенном проточном атомно-абсорбционном определении нитрата (режим сканирования сигнала по времени). Колонка-редуктор 13×4 мм; Δt_1 – время задержки; Δt_2 – время интегрирования аналитического сигнала; Δh – полезный сигнал. Сигнал дистиллированной воды pH 6,0 (1); сернокислого раствора (pH 1,5; $c_{\text{HSO}_4^-} = 0,1 \text{ M}$) (2); раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ нитрата (pH 1,5; $c_{\text{HSO}_4^-} = 0,1 \text{ M}$) (3)

ственно в распылитель атомно-абсорбционного спектрометра. На рис. 2 приведены соответствующие абсорбционные сигналы, зарегистрированные при вводе в колонку сернокислого фонового раствора, содержащего 0 и $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ нитрата. Максимум поглощения, наблюдаемый в начале регистрограммы, обусловлен, по-видимому, накоплением растворенного индия в колонке за время останова потока. Так, величина максимума зависела от

времени контакта металла с воздухом и существенно уменьшалась при промывании колонки 0,1 M соляной кислотой. Стационарный режим, при котором величина атомного поглощения не менялась, устанавливался через 8–10 с с момента ввода раствора в колонку. Выбраны следующие условия регистрации аналитического сигнала в проточной системе: интегрирование сигнала раствора, не содержащего нитрат (холостой опыт) 5 с, инжектирование анализируемого раствора в колонку-редуктор, предынтегрирование 10 с, интегрирование сигнала анализируемого раствора 5 с.

Высокий фоновый сигнал при пропуске сернокислого раствора обусловлен восстановлением металлическим индием ионов водорода. Холостому опыту соответствует высокое значение оптической плотности (~0,5). Это значительно сокращает диапазон определяемого содержания элемента-индикатора и, соответственно, нитрата. Для расширения этого диапазона сравнивали два способа регистрации аналитического сигнала. В первом варианте анализируемый раствор, содержащий 0,1 M HSO_4^- , инжектировали через колонку-редуктор в поток дистиллированной воды. Атомное поглощение индия измеряли также относительно воды. Аналитический сигнал представлял собой разность между значениями атомного поглощения, зарегистрированными для анализируемого раствора и холостого опыта (0,1 M раствора HSO_4^- , не содержащего нитрат). В другом варианте использовали способ регистрации сигнала, аналогичный применяемому в дифференциальной спектрофотометрии. Анализируемый раствор инжектировали в поток фонового раствора и регистрировали атомное поглощение индия (аналитический

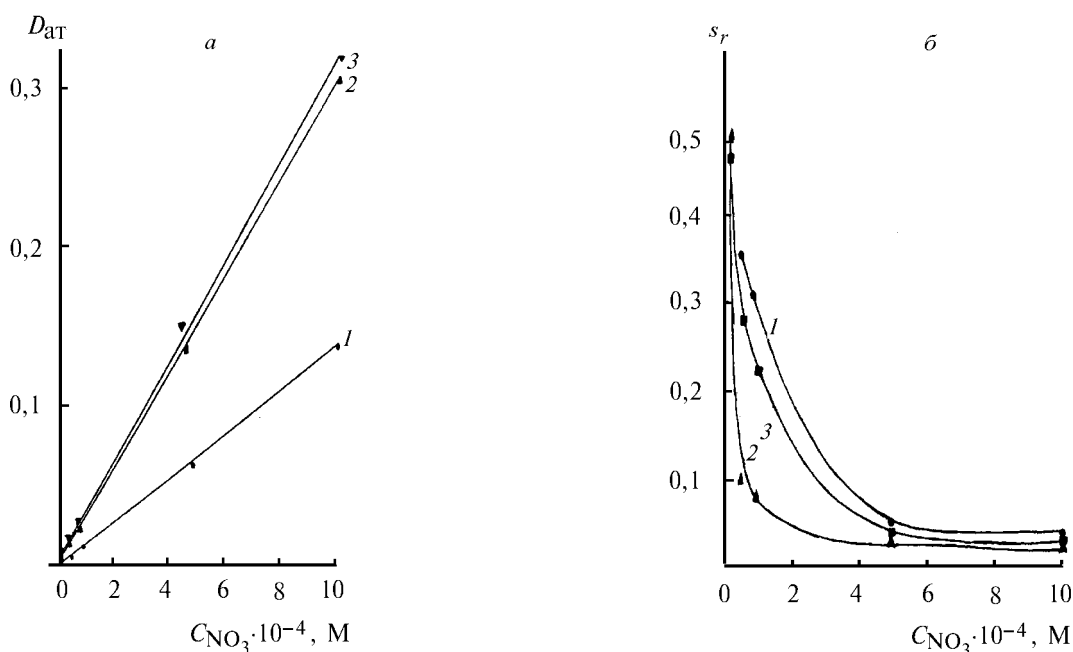


Рис. 3. Влияние скорости пропуска раствора на величину коэффициента чувствительности (а) и относительного стандартного отклонения аналитического сигнала (б) при косвенном атомно-абсорбционном определении нитрата в растворе. Колонка-редуктор: 13×4 мм; pH 1,5; $v = 2,3$ (1); 4,0 (2); 10,0 (3) мл/мин

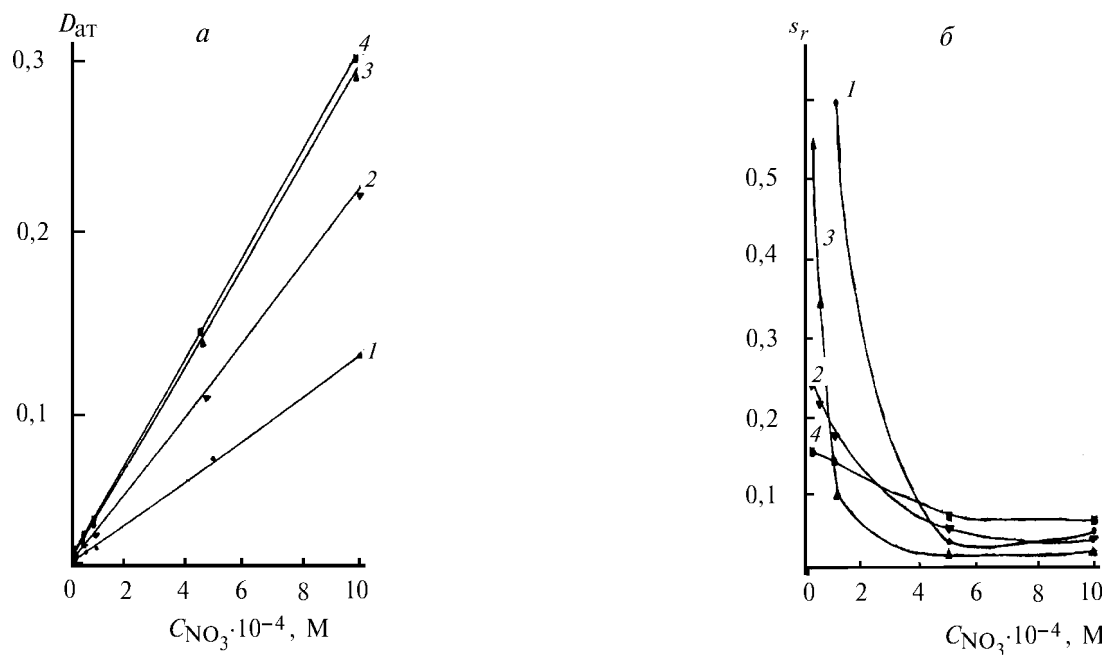


Рис. 4. Влияние размеров колонки-редуктора на величину коэффициента чувствительности (а) и относительного стандартного отклонения аналитического сигнала (б) при косвенном атомно-абсорбционном определении нитрата в растворе. Колонка-редуктор: 3×2 (1); 12×2 (2); 13×4 (3); 30×2 (4) мм, $v = 4,0$ мл/мин

сигнал) также относительно фонового раствора. Показано, что второй способ предпочтительнее: относительное стандартное отклонение аналитического сигнала при концентрации нитрата в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М составило 0,5–0,1 и 0,12–0,05 для первого и второго способов соответственно. Улучшение воспроизводимости определения нитрата в этом случае обусловлено как расширением диапазона линейности отклика детектора, так и постоянством макросостава раствора в колонке.

В выбранных условиях (рН, состав фонового раствора, способ регистрации аналитического сигнала) оптимизировали скорость пропускания раствора и размеры колонки-редуктора, размеры частиц металлического индия. Определяли коэффициент чувствительности и относительное стандартное отклонение аналитического сигнала в интервале концентраций нитрата $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 3, 4). Показано, что оптимальными являются скорость пропускания раствора 4 мл/мин, длина колонки 13 мм и диаметр 4 мм. В этих условиях величина относительного стандартного отклонения единичного определения нитрата минимальна. Увеличение длины колонки свыше 13 мм незначительно повышает коэффициент чувствительности. Однако при этом существенно возрастает сигнал холостого опыта, что ухудшает воспроизводимость определения и повышает предел обнаружения нитрата. В оптимальных условиях определяли также метрологические характеристики метода при заполнении колонки-редуктора частицами металлического индия различного размера: <0,15; 0,15–0,25 и 0,25–0,5 мм. При этом не обнаружили статистически значимого влияния размера частиц металла-индикатора ни на величину коэффициента чувствительности,

ни на воспроизводимость единичного определения. Однако желательно использовать монодисперсные фракции, так как в этом случае колонка-редуктор обладает более стабильными гидродинамическими свойствами.

В выбранных условиях предел обнаружения нитрата, рассчитанный по 3s-критерию, составил $3 \cdot 10^{-6}$ М; относительное стандартное отклонение при определении $5 \cdot 10^{-5}$ М нитрата не превышало 0,02. Время, затрачиваемое на единичное определение нитрата в растворе, составило 30 с.

Показано, что определению $5 \cdot 10^{-4}$ М нитрата не мешают следующие кратные количества сопутствующих ионов (М): NH_4^+ – 1000; Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- – 100; Ca^{2+} , PO_4^{3-} , ЭДТА – 10. Сравнимые с нитратом количества NO_2^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} завышали результаты определения вследствие окисления металлического индия, однако в большинстве реальных объектов концентрация этих ионов на 1,5–2 порядка меньше концентрации нитрата.

Влияние фосфата можно снизить осаждением его в виде, например, фосфата алюминия – добавлением к анализируемому раствору алюмокалиевых квасцов и последующим фильтрованием пробы по стандартной методике [15]. Влияние катионов элементов можно уменьшить, предварительно пропустив анализируемый раствор через катионообменную колонку.

Нитрат определяли в колодезной воде и водных вытяжках биологических объектов растительного происхождения (огурцов и капусты). ПДК нитрата в огурцах и капусте составляет 110–200 мг/кг [11]. Правильность определения нитрата подтверждена методами «введено–найдено» и результатами анализа этих объектов сорбционно-фотометрическим методом (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Результаты определения нитрата в колодезной воде и водных вытяжках биологических объектов растительного происхождения ($n = 5; P = 0,95$)

Образец	Разбавление (раз)	Введено $\text{NO}_3 \cdot 10^4$, М	Найдено $\text{NO}_3 \cdot 10^4$, М	Найдено NO_3 , мг/кг*	s_r	Определено сорбционно-фотометрическим методом, мг/кг*
Колодезная вода	2	0,0	$7,1 \pm 0,3$	93–8**	0,03	$82 \pm 6^{**}$
	4	0,0	$3,6 \pm 0,2$		0,02	
	4	2,5	$5,8 \pm 0,3$		0,05	
	4	5,0	$8,2 \pm 0,2$		0,01	
Вытяжка из капусты-	10	0,0	$1,5 \pm 0,2$	190 ± 24	0,1	247 ± 27
	10	1,0	$2,3 \pm 0,2$		0,06	
	10	2,5	$3,3 \pm 0,2$		0,06	
Вытяжка из огурцов	10	0,0	$3,9 \pm 0,3$	422 ± 68	0,06	400 ± 50
	20	0,0	$1,9 \pm 0,3$		0,1	
	20	1,0	$2,6 \pm 0,3$		0,1	
	20	2,5	$3,6 \pm 0,3$		0,1	

* В пересчете на исходный образец.

** мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шуринова А.Г., Иванов В.М.* // ЖАХ. 1996. **51**. С. 721.
2. *Mou S.F., Wang H.T., Sun Q.* // J. Chromatogr. 1993. **640**. P. 161.
3. *Bignami S., Davi M.L., Moretti M., Navara F.* // J. Chromatogr. 1993. **644**. P. 341.
4. *Noel D., Roberge H., Hechler J.J.* // Anal. Chim. Acta. 1989. **217**. P. 135.
5. *Крохин О.В., Свинцова О.Н., Обрезков О.Н., Шпигун О.А.* // ЖАХ. 1997. **152**. С. 1176.
6. *Рахманько Е.М., Поклонская Т.Е., Тарасевич Б.Н., Кутас И.М., Ломако В.Л., Гонсалес И.П.* // ЖАХ. 1994. **49**. С. 414.
7. *Kempers A.J., Luft A.G.* // Analyst. 1998. **113**. P. 1117.
8. *Weiss K.G., Boltz D.F.* // Anal. Chim. Acta. 1971. **55**. P. 77.
9. *Anwar J., Ul Haque T.* // J. Chem. Soc. Pak. 1985. **7**. P. 209.
10. *Silva M., Gallego M., Valcarcel M.* // Anal. Chim. Acta. 1986. **179**. P. 341.
11. *Чиркова Г.Д., Плещак Л.И., Ежова Е.П.* // ЖАХ. 1992. **47**. С. 1405.
12. *Hassan S.S.M.* // Talanta. 1981. **28**. P. 89.
13. *Alonso E.V., Cordero M.T.S., Torres M.P.C., de Torres A.G., Pavon J.M.C.* // Analyst. 1998. **123**. P. 1561.
14. *Гурьев И.А., Лизунова Г.М., Кузенкова Г.В.* // ЖАХ. 1993. **48**. С. 121.
15. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов / Под ред. И.М. Скурихина, В.А.Тутельяна. М., 1998.

Поступила в редакцию 01.06.01