

МЕТОДИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫМ НЕЙТРОННО- АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ В МОРСКИХ, АТМОСФЕРНЫХ, ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

А.И. Рябинин, С.А. Шибаева,
Е.В. Катунина, В.Ю. Еркушов^{*}

Морское отделение УкрНИГМИ
НАН Украины

г. Севастополь, ул. Советская, 61

*ПК "Научно-техническое бюро "Монитор"
г. Севастополь, ул. Воронина, 10, офис 41
E-mail: slaverk@mail.ru

В статье представлены методики подготовки проб различных типов вод для анализа многоэлементным нейтронно-активационным методом и обосновывается преимущество данных методик перед другими, в том числе применяемыми в настоящее время.

Введение. Нейтронно-активационный анализ в океанологических исследованиях гидрохимии морей и океанов был впервые применен американскими исследователями в 1952 году [1]. В отечественной океанологии этот метод анализа впервые был применен в Морском гидрофизическом институте НАН Украины (отдел морей и океанов) в 1969 г. В последующие годы, с применением предварительно разработанных новых методик с применением сцинтилляционных детекторов, метод использовался для анализа вод Атлантического и Тихого океанов, Карибского и Черного морей на содержание As, Sb, Au, совместно с Институтом ядерной физики (ИЯФ) Узбекистана [2–9]. В последующие годы в лаборатории химии моря Морского отделения УкрНИГМИ совместно с Институтом ядерных исследований НАН Украины, Севастопольским национальным университетом ядерной энергии и промышленности, и ИЯФ Узбекистана была разработана новая методика анализа многоэлементным активационным методом с применением полупроводниковых детекторов спектров гамма-излучения радионуклидов. Эта методика позволила определять одновременно в одной пробе до 29 микроэлементов (Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,

Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Sn, Ba, La, Nd, Sm, Eu, Tb, Vt, Lu, Au, Hg, Ht, Pb, Th, U), имеющих изотопы, атомные ядра которых эффективно активируются тепловыми нейтронами в ядерных реакторах с образованием гамма-радионуклидов с измеримыми значениями величин периодов полураспада и энергией гамма-квантов. В этой комплексной методике используется подготовка проб исследуемых вод к облучению нейтронами, осуществляемая экстракционным способом концентрирования определяемых элементов в виде внутриструктурных соединений с дигидилитиокарбаминатом натрия (НДДК) в хлороформе [10–12]. Материалы исследований океанологии и экологии отдельных районов Тихого океана, Средиземного, Эгейского, Черного и Азовского морей в период с 1984 по 2007 годы, полученные с применением этой методики, были опубликованы [13–18].

Методика также была использована в Морском отделении УкрНИГМИ при анализе атмосферных вод (дождевые осадки) над отдельными районами Тихого океана. Пробы этих вод были отобраны в экспедициях в 1975–1978 годах (В.В. Аникиев, А.Н. Медведев, Тихоокеанский океанологический институт ДВНУ РАН), представлены в МО УкрНИГМИ и проанализированы (А.И. Рябинин, Л.В. Салтыкова, Е.А. Лазарева). Результаты анализа ранее не публиковались и представлены в таблицах 1–3.

Цели и задачи исследования. Методика представленных выше исследований, помимо значительной трудоемкости при подготовке проб к ядерно-физической части анализа, характеризуется необходимостью осуществления ряда «ювелирных» операций, которые при их проведении имеют потенциальную способность к возникновению неоправданно высоких ошибок результатов анализов. В частности, комплексообразователь (НДДК), являясь бесцветным веществом, растворимым в воде и нерастворимым в хлороформе, не может служить абсолютно надежным индикатором количественного процесса высыпивания экстракта объемом примерно 40 мдм³ в твердое вещество массой 1–5 мг. И поэтому эксплуатация методики требует у исполнителя-аналитика чрезвычайно высокой квалификации и специального образования.

Целью и задачей исследования было существенное повышение надежности этой

Таблица 1 – Концентрации тяжелых металлов и сурьмы в дождевых водах над южными районами Тихого океана в 1975 году

Район и период отбора проб, широта, долгота, время	№ пробы	Концентрация, мкг/дм ³								
		Fe	Cu	Zn	Co	Cr	Pb	Cd	Sb	Ag
20° – 23° ю.ш., 84° – 98° з.д., Март–апрель	1	2144	10	14,9	0,06	2,8	234	8,2	0,32	0,37
	2	8287	20	340	0,55	10,3	315	2,97	0,17	0,48
	3	2625	22,5	209	1,35	3,4	74	1,08	0,13	0,18
10° ю.ш., 150° в.д. (район о.Новая Гвинея), декабрь	4	936	10,2	114	0,42	3,6	36,7	1,12	0,06	0,09
	5	2364	18,7	152	0,15	3,7	20,3	0,74	0,13	1,53
	6	1418	11	470	0,15	5,6	20,3	1,05	0,12	1,87
	7	1558	17	211	1,98	4,8	22,5	1,65	0,97	1,05

Таблица 2 – Концентрации тяжелых металлов и сурьмы в дождевых водах над северо-западным и центральным районами Тихого океана (на разрезе о.Хоккайдо – Гавайские острова) зимой 1975 года

№ пробы	Концентрация, мкг/дм ³					
	Fe	Zn	Co	Cr	Sb	Hg
1	15,1	71,6	0,07	1,26	0,2	0,19
2	34,8	172	0,17	1,02	0,12	0,41
3	99,1	262	0,56	1,7	0,06	0,54
4	150	91,7	0,07	1,71	0,46	0,64
5	33,5	111	0,19	0,7	0,14	0,26
6	15,4	81,6	0,04	0,07	0,11	0,21
7	37,7	80,2	0,05	0,8	0,23	0,53

Таблица 3 – Концентрации тяжелых металлов в дождевых водах над северной частью Тихого океана в весенне-летний период в 1978 году

Район и период отбора проб, широта, долгота	№ пробы	Концентрация, мкг/дм ³					
		Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni
25° – 44° с.ш., 123° – 138° з.д.	1	1200	0,5	100	5,5	1,5	3,3
	2	600	1,1	70	5,7	1,2	5,2
	3	2700	0,4	210	5,9	1,5	4,6
	4	2000	0,6	220	6,1	1,3	4,4
	5	2500	3,8	330	9,6	2,2	7
	6	2500	3	310	6,3	2,3	8,4
г. Владивосток	7	2300	5,2	490	9,8	6	9

операции путем введения в процесс последнего (третьего) этапа экстракции второго внутренкомплексного соединения – дитизона, который, в отличии от НДДК, обладает яркой окраской, нерастворимостью в воде и растворимостью в хлороформе. Последнее свойство позволяет увеличить массу твердой пробы на 10–15 мдм³ при добавлении свободного дитизона и избежать уменьшения в ней концентрации определяемых элементов в случаях потерь вещества при его упаковке в полиэтиленовый пакет размером 22x26 мм с последующей герметизацией. При этом

герметизацией. При этом будет возрастать элюэнс потока нейтронов в процессе облучения пробы и в большей степени стабилизируется геометрия проб в реакторе. Кроме того, введение дитизона в процессе экстракции на третьем этапе отличает данную методику от методики [19], использующей более значительные количества дитизона при его применении во всех трех этапах экстракции, т.к. при незначительном расходе дитизона на анализ также незначительно возрастает и матричный эффект. Кроме того, дитизон в смеси с НДДК в процессе

третьего этапа экстракции должен увеличивать коэффициент экстракции элементов в результате возникновения синергетического эффекта, что особенно важно, т.к. концентрации определяемых элементов в пробе воды после первых двух этапов экстракции существенно понижены. При анализе вод хозяйственно-питьевого назначения и дождевых вод, ионная сила в которых значительно снижена, по сравнению с ионной силой в морских и сточных водах, предложена предварительная операция уменьшения объема пробы методом вакуумного ротационного испарения примерно на 50 %, что приведет к увеличению ионной силы, и, следовательно, к увеличению коэффициентов экстракции вследствие увеличения начальных концентраций определяемых элементов и комплексообразователей.

Методика подготовки проб морских и сточных вод. Пробы вод перед анализом отбираются в полиэтиленовые емкости и сразу консервируются концентрированной HNO_3 (ос.ч.) в количестве 1 мдм³ на 1 дм³ пробы для ионизации общего соединения микроэлементов. До начала концентрирования пробы хранятся в холодильной камере при температуре 8 °C.

Проба воды на анализ объемом 1,001 мдм³ переносится в термостойкий стеклянный стакан, нагревается до кипения для завершения процесса ионизации элементов и охлаждается до комнатной температуры. Затем пробы переносится в делительную воронку на 2 дм³, в которой избыток HNO_3 нейтрализуется раствором NH_3 (ос.ч.) до pH 6–8 при контроле величины pH инструментальным методом. Затем в пробу вносят 4 мдм³ раствора НДДК с концентрацией 20 мас. % и интенсивно перемешивают в течение 5 мин. Пробу в течение 10 мин отстаивают и вносят 20 мдм³ хлороформа, после чего экстрагируют, интенсивно вручную перемешивая содержимое делительной воронки в течение 30 мин или 15 мин при использовании экстракционного аппарата с механическим перемешиванием. Экстракт после отстаивания переносят в делительную воронку на 100 мдм³. Экстракцию повторяют с 10 мдм³ хлороформа в течение 5 мин и, после отстаивания фаз, экстракт переносят в ту же делительную воронку, объединяя его с первым экстрактом. Затем проводится третья экстракция с 10 мдм³ раствора дитизона в хлороформе с концен-

трацией дитизона 1,25 г/дм³ в течение 10 мин. После отстаивания фаз экстракт также переносят в делительную воронку, объединяя со смесью первого и второго экстрактов. Экстракты дважды промываются 20 мдм³ бидистилированной воды в течение 5 мин (каждая промывка) для удаления из экстракта примесей. Промытый экстракт переносят в стакан на 100 мдм³ и воронку промывают хлороформом в количестве 10 мдм³, объединяя с экстрактом. В боксе над инфракрасной лампой экстракт выпаривается до объема 2–3 мдм³. Такой экстракт переносят в полиэтиленовый пакет вышеуказанных размеров, стакан промывают хлороформом объемом 2–3 мдм³ и промывную жидкость вносят в пакет, объединяя с пробой. Содержимое пакета упаривают до сухого остатка и пакет запаивают. Если после экстракции в воронке образуется устойчивая эмульсия, то ее необходимо фильтровать через беззольный фильтр, предварительно промытый 1–2 мдм³ 10%-ной HNO_3 и бидистилированной водой до нейтральной реакции. Затем фильтр промывают хлороформом, который объединяют с основным экстрактом.

Методика подготовки проб хозяйствственно-питьевых и атмосферных вод. Пробу вод перед анализом, аналогично пробе морских вод, консервируют азотной кислотой с целью ионизации общего содержания микроэлементов, и при необходимости также хранят в холодильной камере. Затем пробу объемом 1,001 дм³ переносят в колбу вакуумного ротационного испарителя, например, ИР-1М, и нагревают при кипении (температура кипения примерно 55 °C) в течение примерно 60 мин до объема примерно 500 мдм³. Затем пробу помещают в делительную воронку на 1 дм³ и нейтрализуют раствором NH_3 (ос.ч.) до pH 6–8. Экстракции, термическое концентрирование путем отгонки хлороформа до сухого состояния пробы, упаковка в полиэтиленовый пакет осуществляются аналогично методике для морских вод.

Подготовка реагентов [20] и химической посуды к анализу. Раствор НДДК с концентрацией 20 мас. % готовится путем растворения 10 г реагента в 40 мдм³ бидистилированной воды в цилиндре с притертой пробкой. Раствор очищают экстракцией

хлороформом порциями по 2,5 мдм³ до полного обесцвечивания и без эмульсии переносят в склянку темного стекла. Раствор дитизона в хлороформе с концентрацией 1,25 г/дм³ готовится после очистки дитизона путем перекристаллизации из хлороформа. Для этого почти насыщенный отфильтрованный раствор дитизона в хлороформе выпаривали при температуре 40 °С в потоке чистого воздуха (лучше применять азот) до кристаллизации 1/3 и 1/2 всего количества препарата. Осадок собирают на пористый стеклянный фильтр, промывают несколькими порциями СCl₄ и сушат на воздухе [21]. Хлороформ очищают перегонкой в стеклянном аппарате для перегонки органических жидкостей, отбирая фракцию с температурой кипения 61 °С.

Всю химическую посуду перед употреблением обрабатывают дистиллиированной водой, выдерживают в течение суток в концентрированной азотной кислоте (ч.д.а.) и смывают остатки кислоты бидистиллированной водой (контроль по универсальному индикатору). Сушат посуду в специальном шкафу, предварительно выстилав его фильтровальной бумагой.

Подготовка «холостых» проб воды. Бидистиллированная вода объемом 1 дм³ консервируется азотной кислотой аналогично пробам анализируемых вод и проводятся соответствующие операции концентрирования.

Результаты количественного экстракционного концентрирования микрозлементов с применением НДДК и хлороформа данной методикой из морской воды (Черное море) путем пяти последовательных операций представлены в качестве примера в

таблице 4. Полнота извлечения в экстракт (>90 % и до 100 %) достигается в результате проведения трех последовательных экстракций с применением только НДДК. Дитизон, таким образом, в третьем этапе экстракции способствует концентрированию элементов, неизвлекаемых полностью за три этапа экстракции НДДК, фактически заменяет экстракцию НДДК в четвертом и пятом этапах экстракции НДДК, т.к. он практически полностью извлекает элементы Zn, Cd, Hg, Hf, Au, Br, Sb, Co, Na, Ag, Mn, Fe.

Результаты экспертизы лаборатории активационного анализа ИЯФ Узбекистана. Экспертиза выполнена Морской экологической лабораторией (MESL) Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ). Аналитическое тестирование проведено на образцовом материале МАГАТЭ-356 (загрязненный морской осадок) по свидетельству заведующего Лабораторией MESL Стивена де Мора, который представил его в МО УкрНИГМИ. Лаборатория химии моря МО УкрНИГМИ направила тестируемый образец в лабораторию активационного анализа. Результаты тестируемого образца представлены в таблице 5. Оценка точности анализа дана величинами полуширины доверительного интервала $\pm \Delta X$ (мкг/л или мг/кг), вычисляемого по формуле

$$\pm \Delta X = \frac{f \cdot Sr \cdot C}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

где f – критерий Стьюдента при вероятности 95%; C – средняя концентрация; Sr – относительное стандартное отклонение; n – количество параллельных проб (9) (таблица 6).

Таблица 4 – Степень экстракционного извлечения

Номер последовательной экстракции	Степень экстракционного извлечения, %														
	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	Se	Ag	Cd	Sb	Ba	Tb	Au	Hg	Cu	Pb
1	31	50	32	39	63	26	40	86	45	53	31	26	48	89	44
2	31	50	46	17	26	0	10	14	11	47	5,5	42	52	10	31
3	31	0	13	39	8	68	50	0	37	0	55	23	0	2	19
1-3	93	100	91	95	97	94	100	100	92	100	92	91	100	100	94
4	6	0	9	5	4	6	0	0	8	0	8	105	0	0	14
5	0	0	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
1-5	99	100	100,4	100	100	100	100	100	100	100	100	99,5	100	100	98

Таблица 5 – Результаты тестирования образца МАГАТЭ-356

№ п/п	Элемент	Концентрация, мг/кг, МО УкрНИГМИ и ИЯФ АН Узбекистана						Образец, мг/кг	Статистическая оценка, $Z_{12,5\%}$		
		Номер параллельного измерения, пробы к анализу подготовлены в МО УкрНИГМИ									
		1	2	3	4	5	6				
1	Ag	6,63	7,08	7,19	7,72	7,17	7,21	7,17	0,35	8,41	-1,18
2	As	21	23,6	22,1	22,1	25,6	22,3	22,6	1,74	26,9	1,23
3	Br	89,7	89,7	86,5	86,5	92	89,5	89	2,13	76,1	1,35
4	Ce	39,2	40,6	40,4	46,4	40	41,3	41,3	2,58	41,5	-0,04
5	Co	14,1	14,6	13	15,8	14,9	15,5	14,7	1,01	15	-0,19
6	Cs	5,05	4,8	5,02	4,36	4,7	4,84	4,8	0,25	4,6	0,34
7	Eu	0,7	0,86	0,93	0,99	0,98	0,91	0,9	0,11	0,73	1,81
8	Hf	2,89	3,11	2,87	3,8	3,38	3,23	3,21	0,35	2,96	0,68
9	K*	13,2	13,2	12,8	11,6	11,9	13,2	12,7	0,71	12,6	0,05
10	La	20,7	21,6	20	20,1	22,3	20,3	20,8	0,92	19,3	0,64
11	Mn	312	305	302	296	292	331	306	14	312	-0,15
12	Na*	15,2	14,6	14,6	13,3	13,9	14,7	14,4	0,67	10,9	0,28
13	Rb	98,6	66	87,1	97,7	95,4	92,5	98,6	12,3	71	2,09
14	Sb	8,2	8,12	8,64	8,08	9,09	8,45	8,43	0,39	8,33	0,1
15	Sc	7,18	7,29	7,16	7,84	7,41	7,38	7,38	0,25	6,9	0,55
16	Sm	3,2	3	3,1	2,8	3,2	2,9	3	0,2	3,5	-1,07
17	Th	9,1	8,6	9	10,2	8,5	9,1	9,1	0,6	6,64	2,94
18	U	3,2	4,1	3,7	4,6	4,4	3,7	4,1	0,4	3,2	2,17
19	Zn	1020	1040	946	1100	1010	1010	1010	50	977	0,35

Примечание: * - концентрация, г/кг; ** - среднеквадратическое отклонение (СКО);

$Z = (C_{CP} - C_{ST})/Sr$, где C_{CP} – среднее значение концентрации;

C_{ST} – значение концентрации стандарта; Sr – целое СКО;

при $Z > 3$ ошибка превышает 12,5%; $Z_{12,5\%}$ - фиксированный СКО в MESL

Таблица 6 – Величины $\pm \Delta$ средних концентраций (С) и $\pm \Delta$ вод Черного моря

Элемент	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Mo	Ag	Sb	Au	Hg
С (морская вода), мкг/дм ³	1,15	0,19	5,2	2,5	6	2	0,1	0,1	2,5	0,5	0,002	5
$\pm \Delta$, мкг/дм ³	0,25	0,033	0,28	0,65	0,5	0,5	0,02	0,02	0,17	0,01	0,0002	0,6

Заключение. Приведенная в данной статье методика подготовки проб природных и сточных вод для их анализа многоэлементным нейтронно-активационным методом на содержание микроэлементов, в том числе и токсичных, нормируемых величинами предельно-допустимых концентраций в водах рыбохозяйственного назначения, сертифицирована ГМ «Севастополь-

стандартметрология», и, следовательно, может быть рекомендована к применению при решении океанологических, экологических и хозяйственных задач.

Методика является значительно улучшенной в технологическом отношении, по сравнению с ранее применявшимися методиками. Одновременно впервые представлены данные по микроэлементному составу

атмосферных дождевых осадков над Тихим океаном, полученные во второй половине 70-х годов XX века, иллюстрирующие возможности нейтронно-активационного анализа в вышеупомянутый период времени.

Л и т е р а т у р а

1. Г. Боэн, Д. Гиббонс. Радиоактивационный анализ. – Москва: Атомиздат, 1968. – 230 с.
2. А.И. Рябинин, А.С. Романов. Нейтронно-активационный анализ морских вод. – Геохимия, №7, 1970. – С. 875–879.
3. А.И. Рябинин, А.С. Романов, Ш. Хатамов, А.А. Кист, Р. Хамидова. Нейтронно-активационное определение мышьяка и сурьмы в океанической воде с их предварительным концентрированием гидроокисью железа (III). – Журнал аналитической химии, вып. 1, 1972. – С. 92–99.
4. А.И. Рябинин, А.С. Романов. Мышьяк и сурьма в экваториальной зоне Тихого океана. «Морские гидрофизические исследования». – № 4 (71), МГИ НАН Украины. – Севастополь, 1975. – С. 192–203.
5. А.И. Рябинин, А.С. Романов. Мышьяк и сурьма в тропической зоне Атлантического океана. – Геохимия, № 2, 1973. – С. 257–269.
6. А.С. Романов, А.И. Рябинин. Исследование мышьяка и сурьмы в водах Атлантического океана. «Морские гидрофизические исследования». – № 3 (74), МГИ НАН Украины. – Севастополь, 1976. – С. 162–172.
7. А.И. Рябинин, А.С. Романов. Распределение мышьяка и сурьмы в водах Карибского моря. – Геохимия, № 6, 1976. – С. 927–933.
8. А.И. Рябинин, А.С. Романов. О структуре полей мышьяка и сурьмы в Карибском море. Сборник научных трудов I советско-американского симпозиума «Химическое загрязнение морской среды». – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1979. – С. 115–119.
9. А.С. Романов, А.И. Рябинин. Распределение сурьмы в водах Черного моря. Сборник трудов Государственного океанографического института, вып. 153, 1981. – С. 88–94.
10. И.Ф. Барчук, В.С. Булкин, А.Ф. Огородник, Э.Ю. Котищевская, А.И. Рябинин, Л.В. Салтыкова, Ю.А. Еркушов, М.М. Мишиченко. Экстракционно-нейтронно-активационный метод определения ртути, сурьмы, кадмия, серебра, кобальта, цинка и хрома в воде Черного моря. Сборник научных трудов советско-болгарского сотрудничества «Методики анализа морских вод». – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1981. – С. 83–90.
11. А.И. Рябинин, Л.В. Салтыкова, А.Н. Коноваленко, Я.И. Мазюк, Н.А. Чудотворова, В.Н. Бородин, И.Н. Мартемьянов. Методика анализа черноморских вод Севастопольской лаборатории на содержание некоторых тяжелых и других металлов с применением нейтронной активации и полупроводниковой гамма-спектрометрии. «Мониторинг фонового загрязнения природной среды», вып. 2. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1984. – С. 129–132.
12. А.И. Рябинин, Л.В. Салтыкова, А.И. Ф. Барчук, В.Ф. Огородник, И.Н. Мартемьянов. Перспективы применения экстракционно-нейтронно-активационного анализа в мониторинге среды Черного моря. Труды Государственного океанографического института, вып. 153, 1981. – С. 99–111.
13. А.И. Губанов, А.И. Рябинин. Современный гидрохимический режим Эгейского моря. – Москва: Гидрометеоиздат, 1988. – 174 с.
14. А.Х. Дегтерев, А.И. Рябинин, Е.М. Филиппов. Ядерно-физические исследования в океанографии. – Москва: Гидрометеоиздат, 1991. – 279 с.
15. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. «Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР», том IV, Черное море, вып. 2. – Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 1992. – 220 с.
16. Современное состояние загрязнения вод Черного моря. «Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР», том IV, Черное море, вып. 3. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1996. – 230 с.
17. А.И. Рябинин, С.А. Шибаева. Инструментальные методы анализа в экологии. – Севастополь: Изд. СНИЯЭиП, 2004. – 168 с.
18. Атлас охраны природы Черного и Азовского морей. – Санкт-Петербург: ГУНИО РФ, 2006. – 430 с.
19. А.М. Симонов, Л.Ф. Сильнов, А.Ф. Ряховский. Нейтронно-активационный морских вод. «Ядерно-физические методы и установки». – Москва: Наука, 1986. – С. 78–83.
20. А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, С.А. Боброва, Л.В. Салтыкова. Микроэлементный состав природных вод Крыма. «Морской гидрофизический журнал». – № 5, 2005. – С. 35–46.
21. Е.А. Мазуренко. Справочник по экстракции. – Киев: «Техника», 1979. – С. 134.