



УДК 543.426; 543.054

Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Pb(II) на желатиновых пленках, модифицированных бромпиригалловым красным

Починок Т.Б.¹, Анисимович П.В.¹, Васильева Л.В.¹,
Шинкаренко О.Ю.¹, Решетняк Е.А.²

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 27.10.2016 г.

Исследована возможность применения сорбентов на основе промышленных желатиновых пленок для офсетной печати, модифицированных бромпиригалловым красным (БПГК), для определения Pb(II) в многокомпонентных системах в присутствии тяжелых металлов – Cu(II), Cd(II) и Fe(III). Рассчитаны степени извлечения металлов сорбентом на основе модифицированных желатиновых пленок и коэффициенты распределения металлов в гетерогенной системе $Me^{n+}_{(раствор)}/Me-БПГК_{(пленка)}$. Оценены погрешности определения свинца (II) и показана возможность применения желатиновых пленок, модифицированных БПГК, для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Pb(II) в многокомпонентных системах.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, сорбция, бромпиригалловый красный, желатиновый гель, свинец (II).

Sorption-XRF determination OF Pb (II) on a gelatin film modified bromopyrogallol red

Pochinok T.B.¹, Anisimovich P.V.¹, Vasilyeva L.V.¹,
Shinkarenko O.Yu.¹, Reshetniak E.A.²

¹Federal state budget educational institution of higher professional education
«Kuban State University», Krasnodar

²V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Features of the structure of gelatine make this polymer useful environment for analytical reactions involving immobilized in a gelatin matrix organic reagents and allow the use of modified gelatin films for sorption-spectroscopic determination of analytes.

The aim of study was to investigate the possibility of a combination of pre-concentration of heavy metals using sorbents based on modified gelatin films, followed by X-ray fluorescence detection elements in concentrates. The study was conducted on the example of determination of Pb(II) in multicomponent mixtures, with the presence of Cu(II), Fe(III) and Cd(II), using as the sorbent gelatin films modified bromopyrogallol red (BPGK).

Photographic film AGFA for offset printing with 20 microns of the gelatin layer was used in this work. Assessment of the metal extraction by modified gelatin film sample was performed using the atomic absorption spectroscopy. Analysis of gelatin film surfaces with immobilized reagents and their complexes with metals carried out using a scanning electron microscope JEOL JSM-7500F and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric analyser ARL-Perfom'X 4200. The method was tested on model solutions containing different amounts of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Fe(III). In solutions with an equimolar ratio of the components of each metal concentration was varied in the range of $1.0 \cdot 10^{-6}$ to $1.0 \cdot 10^{-4}$ M. Solutions with

different ratios of metal concentrations were prepared for investigation of isomolar mixtures; total metal concentrations were $1.0 \cdot 10^{-4}$ and $5.0 \cdot 10^{-4}$ M.

The degree of metal extraction with sorbent based on modified gelatin films and metal distribution ratios in a heterogeneous system $Me^{n+}(\text{solution})/Me\text{-BPGK}(\text{film})$ were calculated. It is found that the reagent and its complexes with metals uniformly distributed in the surface layer of a gelatin film. Analytical signal dependences on the concentration of Pb (II) and Cu (II), obtained by XRD, are linear in studied concentration ranges. Fe (III) and Cd (II) characterized by the presence of two or three sensitivity ranges, respectively. Errors in the determination of Pb (II) in the presence of other metals in the investigated concentration range do not exceed 15%. By the example of the modified BPGK gelatin films the possibility of application of this sorbent for sorption-XRF determination of lead (II) in the multi-component mixtures was demonstrated.

Keywords: X-ray fluorescence analysis method, sorption, bromopyrogallol red, gelatin gel, lead (II).

Введение

Для получения сорбентов обычно используют различные полимерные материалы: полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид, целлюлозную бумагу, кремнеземы и др. [1-5], поверхность которых часто модифицируют различными веществами для повышения эффективности концентрирования. Наиболее простым способом модифицирования поверхности является нековалентная иммобилизация реагентов, взаимодействующих с различными формами элементов [1,6].

В последнее время увеличилось количество публикаций, посвященных изучению сорбционных свойств природного полимерного материала желатина и его применению в качестве среды для проведения аналитических реакций. Высокая гидрофильность, развитая поверхность и наличие функциональных групп кислотной и основной природы в структуре желатина создают благоприятные условия для проведения аналитических реакций в среде отвержденного желатинового геля с иммобилизованными реагентами. Рядом авторов [7-11] показано, что модифицированные аналитическими реагентами желатиновые пленки могут быть успешно применены для твердофазно-спектрофотометрического и визуального тест-определения ряда аналитов в различных объектах окружающей среды. В частности, разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения Pb (II) в водных средах с использованием модифицированных бромпирагалловым красным (БПГК) желатиновых пленок. [12]. Оптическая плотность пленок закономерно возрастает с увеличением концентрации Pb (II) в растворе за счет образования комплексного соединения непосредственно в слое желатинового геля. Методика твердофазно-спектрофотометрического определения свинца (II) успешно апробирована при анализе воздуха рабочей зоны ряда предприятий [12]. Однако определению свинца с использованием указанного сорбента мешает ряд металлов, поэтому возникает необходимость устранения мешающих компонентов, что усложняет анализ и вносит дополнительные погрешности в его результаты.

При анализе таких сложных систем весьма привлекательно выглядит рентгенофлуоресцентный метод, который аппаратно и методически позволяет учитывать эти взаимные влияния элементов. Сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод анализа позволяет совместить концентрирование элементов из растворов с использованием различных сорбентов и определение элементов непосредственно в твердом концентрате [3,14,15]. Необходимо учитывать, что на метрологические характеристики методик сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения элементов могут существенно влиять свойства сорбентов, в частности, состав, толщина и качество поверхности образцов-излучателей, равномерность распределения концентрата по поверхности и объему образца.

Целью работы являлось изучение возможности сочетания предварительного концентрирования тяжелых металлов с использованием сорбентов на основе модифицированных желатиновых пленок с последующим рентгенофлуоресцентным детектированием элементов в концентратах. Исследование проводили на примере определения Pb (II) в многокомпонентных смесях с использованием в качестве сорбента желатиновых пленок, модифицированных БПК.

Эксперимент

В работе использовали бромпирирогаллоловый красный квалификации «чда» фирмы «Нева Реактив», медь (II) серноокислую 5-водную, кадмий азотнокислый 4-водный «х.ч», свинец азотнокислый «х.ч», хлорид железа (III) фирмы «Merck», $\text{purity} > 99\%$; соль динатриевую этилендиамин-N,N,N',N' – тетрауксусной кислоты, 2-водную (ЭДТА) «х.ч.».

Для регулирования кислотности использовали хлороводородную кислоту «х.ч»; натрия гидроокись «х.ч»; ацетат натрия «х.ч»; уксусную кислоту «х.ч»; азотную кислоту «осч».

Раствор БПК с концентрацией $8.5 \cdot 10^{-4}$ М готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде. При больших концентрациях краситель начинает выпадать в осадок.

Исходные растворы металлов Pb (II), Cu (II), Cd (II) и Fe (III) концентрации 0.1М готовили растворением точных навесок их солей в дистиллированной воде. Стандартизацию полученных растворов проводили титриметрически [16]. Рабочие растворы металлов с меньшей концентрацией готовили непосредственно в день анализа путем последовательного разбавления исходного раствора дистиллированной водой.

В качестве твердого носителя использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя 20 мкм, из которой заранее были полностью удалены галогениды серебра. Образцы пленок были бесцветными, прозрачными и механически прочными. Модифицирование пленок БПК и их подготовка к анализу выполнялась по методике [17].

Оценку степени извлечения металлов ($R, \%$) одним образцом индикаторной пленки площадью $\sim 1.4 \text{ см}^2$ из 5 см^3 раствора проводили по разности концентраций металла до и после выдерживания в растворе модифицированной пленки, для определения концентрации металлов использовали метод ААС, измерения проводили на спектрометре AA-6800 (Shimadzu).

Коэффициент распределения D и степень извлечения R рассчитывали по следующим выражениям (заряд иона металла опущен):

$$D = \frac{\overline{C}_{Me}}{C_{Me}}, \quad R = \frac{100D}{D + \frac{1}{r}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_{Me} – концентрация металла в растворе после выдерживания одной пленки с реагентом, r – отношение объемов желатинового геля в образце желатиновой пленки к объему водного раствора металла; \overline{C}_{Me} – общая концентрация металла в фазе желатинового геля, которую находили из соотношения

$$\overline{C}_{Me} = \frac{(C_{1Me} - C_{2Me}) \cdot V_{p-pa}}{V_{ж}}, \quad (2)$$

где C_{1Me} и C_{2Me} – концентрации Me^{n+} в растворе до и после выдерживания в нем пленки с реагентом.

Кислотность рабочих буферных растворов контролировали на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10601/7.

Исследование поверхности желатиновых пленок с иммобилизованными реагентами и их комплексами с металлами проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F и волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора ARL-Perfom'X 4200 (картирование с шагом 500 мкм, Rh- анод, время экспозиции 2 с).

Для получения градуировочных зависимостей готовили ряд растворов с концентрациями металлов от $5.0 \cdot 10^{-7}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М. Кислотность растворов поддерживали на уровне pH 4.5 добавлением ацетатного буферного раствора. Ранее было установлено, что это значение pH раствора обеспечивает оптимальные условия сорбции металлов [13]. В полученные растворы помещали пленки, модифицированные реагентом БПГК, и выдерживали при перемешивании 60 минут. Это время достаточно для наступления сорбционного равновесия в данной гетерогенной системе [13]. Пленки высушивали и измеряли значение аналитического сигнала K_{α} линий Cu (II), Cd (II) и Fe (III) и $L_{\beta 1}$ линии Pb (II) в полученных пленках на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu), оснащенный программным обеспечением DXP-700E, версия 1.0. Условия съемки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия съемки рентгеновских флуоресцентных спектров

Параметр	Значение
Анод трубки	Rh
Напряжение, кВ	50
Ток, мкА	100
Коллиматор, мм	10
Атмосфера	Воздух
Время интеграции, с	100
Линия Fe K_{α} , кэВ / Аналитический диапазон Fe, кэВ	6.4 / 6.2- 6.6
Линия Cu K_{α} , кэВ / Аналитический диапазон Cu, кэВ	8.04 / 7.84- 8.24
Линия Cd K_{α} , кэВ / Аналитический диапазон Cd, кэВ	23.12 / 22.72-23.52
Линия Pb $L_{\beta 1}$, кэВ / Аналитический диапазон Pb, кэВ	12.62 / 12.38-12.88

При измерении аналитического сигнала Cd (II) для устранения мешающего рассеивающего излучения рентгеновской родиевой трубки использовали циркониевый фильтр.

Для оценки возможности использования сорбентов на основе модифицированных желатиновых пленок для определения Pb (II) в растворах в присутствии Cd (II), Fe (III) и Cu (II) использовали модельные растворы, в которых содержание компонентов варьировали в соответствии с их примерной концентрацией в сточных водах ОАО «Завод Дагдизель» [18]. В растворах с эквимолярным соотношением компонентов концентрация каждого металла варьировалась от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}$ М. Для исследования изомолярных смесей готовили растворы с суммарными концентрациями металлов $1.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.0 \cdot 10^{-4}$ М, содержащие Cu (II), Pb (II), Cd (II) и Fe (III) с различным соотношением концентраций. В приготовленные модельные растворы опускали модифицированные БПГК пленки и после выдерживания в течение 60 минут измеряли значения аналитических сигналов.

Обсуждение результатов

Один из важнейших представителей группы 3,4,5-тригидроксифлуоронов – бромпирогаллоловый красный образует в растворах комплексные соединения с рядом тяжелых металлов и используется для спектрофотометрического и сорбционно-спектроскопического определения некоторых металлов в различных объектах [19]. В работе [13] показана возможность создания оптически прозрачного сенсора на основе модифицированных БПГК желатиновых пленок для определения свинца (II) твердофазно-спектрофотометрическим методом, и было установлено, что наиболее заметное влияние на оптическую плотность пленок, содержащих комплекс свинца (II) с БПГК, оказывают Cu (II), Fe (III) и Cd (II). Результаты исследования показывают, что все указанные металлы извлекаются модифицированными БПГК желатиновыми пленками, при этом степень извлечения R и коэффициенты распределения D металлов зависят от природы металла и кислотности среды. В таблице 2 приведены значения R и D, полученные с использованием желатиновых пленок, модифицированных из $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора БПГК.

Таблица 2. Степени извлечения и коэффициенты распределения металлов в системе Me^{n+} (раствор)/Me-БПГК(пленка)

Металл	pH	R, %	D
Pb(II)	3.5	6.0±0.8	112±14
	4.5	8.3±1.0	159±17
Cu(II)	3.5	11.0±1.0	220±4
	4.5	15.0±1.0	323±4
Cd(II)	3.5	8.4±0.9	328±13
	4.5	12.2±1.1	500±17
Fe(III)	3.5	9.1±0.9	362±16
	4.5	10.4±1.0	417±12

Вследствие малого объема желатинового геля ($V \sim 2.8 \cdot 10^{-6}$ дм³) концентрация металла в слое желатина в несколько сотен раз выше по сравнению с исходными концентрациями в растворе. Это позволяет предположить возможность применения сорбентов на основе модифицированных желатиновых пленок для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в водных средах, несмотря на формально невысокую степень извлечения металлов модифицированной желатиновой пленкой. С увеличением концентрации растворов БПГК, используемых для модифицирования пленок, возрастает концентрация реагента в пленке, что позволяет увеличить степень извлечения металлов до 40-45%.

Другим важнейшим условием применимости сорбента для целей рентгенофлуоресцентного определения аналитов является однородность поверхности и устойчивость сорбционного материала к рентгеновскому излучению.

Применение методов сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа для исследования поверхностного слоя желатина с иммобилизованным БПГК и его комплексами с металлами позволило установить, что ни реагент, ни его комплексные соединения с металлами не проникают в слой триацетилцеллюлозной подложки. Комплексообразование происходит в большей степени в поверхностном слое и практически не затрагивает внутренний слой желатина (рис.1). Реагент и его комплексы с металлами распределены равномерно по поверхности пленки (рис.2). Это вывод подтверждается и результатами статистической обработки результатов измерения аналитических сигналов металлов, полученных с

помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра. Для исследования характера распределения комплексов реагента с металлами на поверхности желатиновых пленок аналитический сигнал измеряли последовательно в трех точках с участков диаметром 10 мм, в каждой точке измерение проводили трижды, положение участков сканирования изменяли произвольно. Полученные сигналы статистически обрабатывали. Относительное стандартное отклонение полученных результатов для всех исследуемых металлов не превышало 0.050, что свидетельствует о достаточно равномерном распределении металлокомплексов на поверхности пленок.

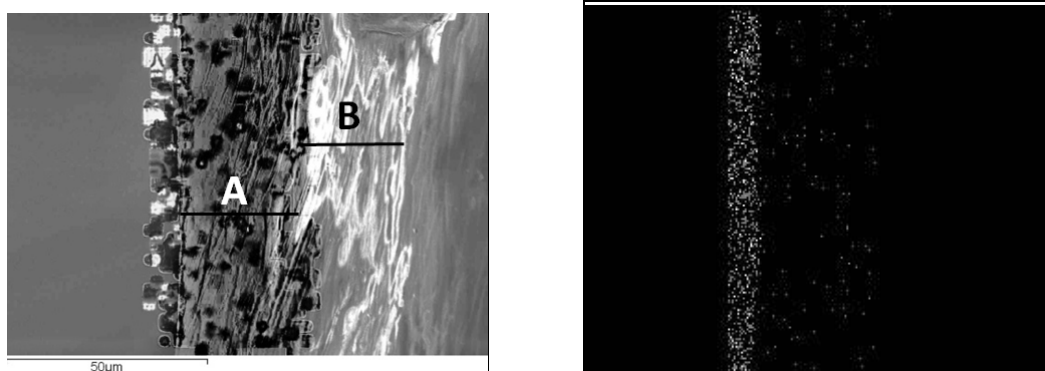


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения желатиновой пленки с иммобилизованным комплексом Pb – БПГК (А – слой отвержденного желатинового геля, В – триацетилцеллюлозная основа)

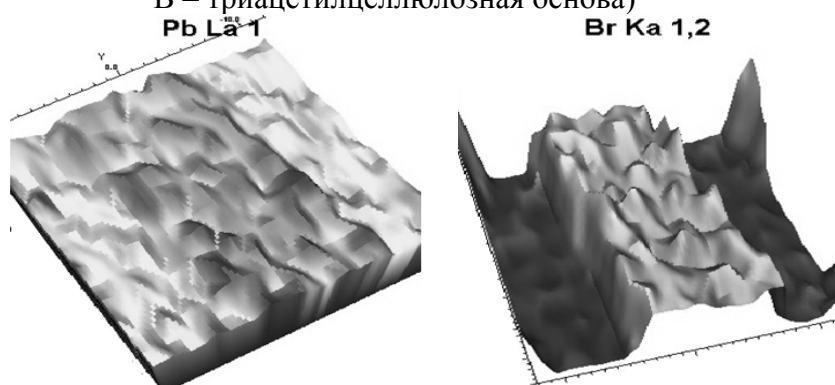


Рис. 2. Фотографии желатиновой пленки с иммобилизованным комплексом Pb – БПГК при сканировании волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализатором ARL-Perfom'X (картирование: шаг 500 мкм; количество точек 60; материал анода Rh; время экспозиции 2 с; $L\alpha Pb$ – 10.552 кэВ; $K\alpha Br$ – 11.908 кэВ)

Стоит отметить, что после измерений на волнодисперсионном анализаторе наблюдалось разрушение структуры поверхностного желатинового слоя, что, вероятно, связано с разогревом поверхности образца под действием большой мощности первичного излучения рентгеновской трубки (2.5 кВт при силе тока 50 мА). Определение на энергодисперсионном анализаторе происходит при значительно меньшей мощности первичного излучения (5 Вт при силе тока 100 мкА). Указанные условия измерения практически исключают нагрев поверхности образцов, и после проведения измерений на энергодисперсионном спектрометре пленки не деструктурируют и сохраняют аналитические свойства, что способствует достижению лучшей сходимости результатов и позволяет сохранять пленки в течение длительного времени и в случае необходимости проводить повторные измерения.

Зависимости аналитического сигнала от концентрации Pb (II) и Cu (II), полученные методом РФА, линейны в исследуемых диапазонах концентраций. Для Fe

(III) и Cd (II) характерно наличие двух и трех диапазонов чувствительности соответственно. Диапазоны линейности, уравнения зависимости аналитического сигнала от концентрации металлов и рассчитанные по 3S-критерию пределы обнаружения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Уравнения зависимости аналитического сигнала от концентрации металлов и пределы их обнаружения

Металл	Диапазон линейности, $C_{Me} \cdot 10^5, M$	$y=ax+b$			$C_{min} \cdot 10^5 M$
		a	b	r	
Pb(II)	0.1÷10.0	0.148	-0.0024	0.995	0.1
Cu(II)	0.2÷10.0	0.128	-0.0042	0.997	0.2
Cd(II)	0.2÷4.0	0.006	0.0012	0.990	0.2
	4.0÷10.0	0.017	-0.0462	0.993	
	10.0÷30.0	0.008	0.0466	0.999	
Fe(III)	0.1÷2.0	0.063	0.0353	0.986	0.5
	2.0÷100.0	0.006	0.2078	0.990	

Для проверки возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Pb (II) в присутствии мешающих ионов использовали модельные эквимольные и изомольные смеси, содержащие Fe (III), Cd (II), Pb (II) и Cu(II). С использованием полученных экспериментальных данных оценивались погрешности аналитических сигналов и погрешности определения концентрации свинца в исследуемых многокомпонентных растворах.

Расчет погрешностей аналитического сигнала проводили с учетом аналитического сигнала, полученного для раствора индивидуального компонента с заданной концентрацией свинца (II), и экспериментальных значений аналитических сигналов, полученных для свинца в соответствующем многокомпонентном растворе. Для расчета погрешностей определения концентрации свинца измеренный аналитический сигнал свинца в многокомпонентной смеси пересчитывали на концентрацию свинца, используя уравнение градуировочной зависимости, полученное значение сравнивали с концентрацией свинца, введенной в модельный многокомпонентный раствор. В таблицах 4-5 приведены погрешности для многокомпонентных модельных растворов с одинаковыми концентрациями свинца (II).

Таблица 4. Аналитические сигналы Pb(II) в пленках (имп в сек/мА) и погрешности измерения аналитических сигналов (n=5-15)

Введено $C_{Pb(II)} \cdot 10^5,$ M	AS_{Pb} (имп в сек/мА) пленок после сорбции Pb(II) из растворов						
	Раствор индивидуального компонента	Эквимольные растворы	$\Delta, \%$	Изомольные растворы			
				$\Sigma C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4} M$	$\Delta, \%$	$\Sigma C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4} M$	$\Delta, \%$
1.0	0.126	0.147	8.7	0.135	7.1	-	-
2.0	0.245	0.260	6.1	0.269	9.8	-	-
5.0	0.754	0.679	9.9	-	-	0.711	5.7
10.0	1.432	1.589	11.0	-	-	1.645	14.8

Анализ полученных результатов показывает, что определение Pb (II) в присутствии других металлов в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}$ M возможно с погрешностями, не превышающими 15%. Эти погрешности возрастают, если суммарная концентрация металлов, взаимодействующих с БПК, превышает $5 \cdot 10^{-4}$ M. Указанное ограничение связано с предельной концентрацией реагента, сор-

бирванного в слой отвержденного желатинового геля. Эта предельная концентрация определяется условиями сорбции и свойствами органического красителя и является фактором, ограничивающим применение модифицированных желатиновых пленок в качестве сорбента для целей РФА. В данной работе с целью достижения максимальной концентрации БПК в желатиновом слое для модифицирования пленок использовали насыщенные растворы БПК.

Таблица 5. Погрешности определения концентрации свинца (II) (n=5-15)

Введено $C_{Pb(II)} \cdot 10^5$, М	Найдено в многокомпонентных растворах $C_{Pb(II)} \cdot 10^5$, М					
	Эквимоллярная смесь	Δ , %	Изомоллярный раствор, $\Sigma C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ М	Δ , %	Изомоллярный раствор, $\Sigma C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$ М	Δ , %
1.0	0.9	10.0	0.9	10.0	-	-
2.0	1.8	10.0	1.8	10.0	-	-
5.0	4.6	8.0	-	-	4.8	4.0
10.0	10.8	8.0	-	-	11.1	11.0

Проведенные аналогичным образом исследования для остальных металлов показывают, что погрешности определения Cu (II) сопоставимы с погрешностями определения Pb (II). Погрешности определения кадмия (II) превышают 25% даже в более узком диапазоне концентраций $(5.0 \div 20.0) \cdot 10^{-5}$ М. Определению Fe (III) во всем исследованном концентрационном диапазоне мешает присутствие посторонних тяжелых металлов. Возможными причинами увеличения погрешностей определения Fe (III) и Cd (II) может быть различие в механизмах процессов комплексообразования в гетерогенных системах в разных концентрационных диапазонах, что приводит к сложному характеру градуировочной зависимости. К химическим причинам можно отнести также конкуренцию комплексообразования в слое сорбента с участием БПК и других металлов в растворе. В случае определения Cd (II) спектральное влияние проявляется также за счет рассеивающего излучения родиевой рентгеновской трубки, которое вызывает необходимость установления защитного циркониевого фильтра, что может приводить к снижению чувствительности.

Заключение

Наличие в структуре желатина различных функциональных групп, способствующих иммобилизации аналитических реагентов, однородность поверхности, равномерность распределения в желатиновом слое сорбированных соединений, прозрачность желатина для рентгеновского излучения вследствие отсутствия в матрице тяжелых элементов – все эти свойства делают модифицированные желатиновые пленки перспективными для целей сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения отдельных элементов в многокомпонентных растворах. На примере модифицированных БПК желатиновых пленок показана возможность применения данного сорбента для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения свинца (II) в многокомпонентных смесях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Краснодарского края № 16-43-230333р_а.

Список литературы

1. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М. Наука. 2007. 320 с.

2. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Формановский А.А., Михура И.В. и др. // *Координационная химия*. 1992. Т. 18. № 10-11. С. 18-10.
3. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1996. Т. 64. № 2. С. 16-24.
4. Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Салов Д.И., Коншин В.В. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. № 8. С.3-6.
5. Писарева В.П., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Журнал аналитической химии*. 2004. Т. 59. № 10. С.1014-1032.
6. Моросанова Е.И. Дисс. д-ра хим. наук. М. 2001. 462 с.
7. Логинова Л.П., Нестеренко О.Ю., Кудрис И.В. // *Вестник Харьковского национального университета*. 2005. Сер. хим. № 669. Вып 13. С. 93-99.
8. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Колосова И.Ю. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. № 12. С. 5-7.
9. Решетняк Е.А., Ивченко Н.В., Никитина Н.А., Починок Т.Б. // *Методы и объекты химического анализа*. 2012. Т. 7. № 4. С. 192-201.
10. Решетняк Е.А., Асмолов В.Е., Немец Н.Н., Никитина Н.А. // *Вестник Харьковско-го национального университета*. 2010. Вып. 18(41). № 895. С. 74-81.
11. Loginova L.P., Konovalova O.Y. // *Talanta*. 2008. Vol. 77. No 2. pp. 915-923.
12. Анисимович П.В., Темердашев З.А., Починок Т.Б., Решетняк Е.А., Смоленская Т.С., Ломакина О.Ю. // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 3. С. 328-337.
13. Починок Т.Б., Анисимович П.В., Темердашев З.А., Решетняк Е.А. // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 4. С. 477-484.
13. Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Шильников А.М., Формановский А.А. и др. // *Журнал аналитической химии*. 1993. Т. 48. № 1. С. 166-174.
15. Цизин, Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина Н.М., Формановский А.А. и др. // *Заводская лаборатория*. 1993. Т. 59. № 10. С. 1-5.
16. Умланд, Ф. Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. Мир. 1975. 468 с.
17. Темердашев З.А., Починок Т.Б., Тарасова П.В., Гостева М.А. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 1. С. 39-45.
18. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К. // *Экология и промышленность России*. 2015. Т. 19. № 12. С. 11-15.
19. Иванов, В.М., Мамедова А.М. // *Журнал аналитической химии*. 2006. Т. 61. № 11. С. 1128-1151.

References

1. Zolotov Yu.A., Sorbtionnoe kontsentrirovaniye mikrokomponentov iz rastvorov. Prime-nenie v neorganicheskom analize. M., Nauka, 2007, 320 p.
2. Zolotov Yu.A., Tsizin G.I., Formanovskii A.A., Mikhura I.V. et al., *Koordinatsionnaya khimiya*, 1992, Vol. 18, No 10-11, pp. 18-10.
3. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 1996, Vol. 64, No 2. pp. 16-24.
4. Temerdashev Z.A., Konshina D.N., Salov D.I., Konshin V.V., *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2010, Vol. 76, No 8. pp. 3-6.
5. Pisareva V.P., Tsizin G.I., Zolotov Yu.A., *J. of analytical chemistry*, 2004, Vol. 59, No 10, pp. 1014-1032.
6. Morosanova E.I. Diss. d-ra chem. nauk. M., 2001, 462 p.
7. Loginova L.P., Nesterenko O.Yu., Kudris I.V., *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo un-iversiteta*, 2005, No 669. Ser. Khimiya. Vol. 13(36), pp. 93-99.
8. Kuznetsov V.V., Ermolenko Yu.V., Kolosova I.Yu., *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2010, Vol. 76, No 12, pp. 5-7.
9. Reshetnyak, E.A., Ivchenko N.V., Nikitina N.A., Pochinok T.B., *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza*, 2012, Vol. 7, No 4, pp. 192-201.
10. Reshetnyak, E.A., Asmolov V.E., Nemets N.N., Nikitina N.A., *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta*, 2010, No 895, pp. 74-81.
11. Loginova L.P., Konovalova O.Y., *Talanta*, 2008, Vol. 77, No 2, pp. 915-923. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.07.051.
12. Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Reshetnyak E.A. et al., *Analitika i kontrol'*. 2014. Vol. 18. No 3. pp. 328-337.

13. Pochinok T.B., Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Reshetnyak E.A., *Analitika i kontrol'*, 2013, Vol. 17, No 4, pp. 477-484.
14. Seregina I.F., Tsizin G.I., Shil'nikov A.M., Formanovskii A.A. et al., *J. of analytical chemistry*, 1993, Vol. 48, No 1, pp. 166-174.
15. Tsizin, G.I., Seregina I.F., Sorokina N.M., Formanovskii A.A. et al., *Zavodskaya laboratoriya*, 1993, Vol. 59, No 10, pp. 1-5.
16. Umland, F. Yansen A., Tirig D., Vyunsh G., *Kompleksnye soedineniya v analiticheskoi khimii*. M., Mir, 1975, 468 p.
17. Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Tarasova P.V., Gosteva M.A., *Analitika i kontrol'*, 2012, Vol. 16, No 1, pp. 39-45.
18. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2015, Vol. 19, No 12, pp. 11-15.
19. Ivanov, V.M., Mamedova A.M., *J. of analytical chemistry*, 2006, Vol. 61, No 11, pp. 1128-1151.

Починок Татьяна Борисовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета, Краснодар, тел.8-918-480-29-52

Анисимович Полина Владимировна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета, Краснодар

Васильева Лада Виленовна – научный сотрудник УНПК «Аналит» Кубанского государственного университета, Краснодар

Шинкаренко Ольга Юрьевна – магистрант Кубанского государственного университета, Краснодар

Решетняк Елена Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической метрологии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, Харьков

Pochinok Tatiana B. – Ph.D (chemistry), associate professor, department of analytical chemistry, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

Anisimovich Polina V. – Ph.D (chemistry), senior lecturer, department of analytical chemistry, Kuban State University, Krasnodar

Vasilyeva Lada V. - researcher UNPK "Analyte" Kuban State University, Krasnodar

Shinkarenko Olga Yu. - graduate student, Kuban State University, Krasnodar

Reshetnyak Elena A. – Ph.D (chemistry), associate professor, department of chemical metrology, Kharkiv National University named after VN Karazin, Kharkiv