

УДК 628.33: 546.791

М.А. Кеймиров

**СОРБЕНТЫ СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТЫХ
ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ
ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ U(VI)**

Институт химии АН Туркменистана, г. Ашхабад
murad.keymirov.58@mail.ru

Исследованы сорбенты – слоистые двойные гидроксиды состава $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \times CO_3 \cdot nH_2O$, $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$, а также продукты их термообработки при 400 °С для очистки водных сред от U(VI). Показана высокая сорбционная способность данных сорбентов, что позволяет рекомендовать их для эффективного удаления U(VI) из вод разного минерального состава.

Ключевые слова: очистка воды, продукты их термообработки, сорбция, слоистые двойные гидроксиды, уран (VI).

Введение. Известно, что извлечение радионуклидов, в частности U(VI), из поверхностных и сточных вод ураноперерабатывающей промышленности достаточно сложно [1, 2]. В водных средах U(VI) находится в анионных формах за счет образования растворимых комплексов с неорганическими лигандами, преимущественно с ионами CO_3^{2-} – характерными компонентами природных сред, и органическими – природного и техногенного происхождения [3]. Поэтому некоторые методы очистки, такие, как, например, коагуляционные и сорбционные с использованием природных и синтезированных сорбентов (катионообменников), являются недостаточно эффективными в области pH, характерной для поверхностных вод [4 – 8]. С одной стороны, они не обеспечивают высокую степень очистки до установленной нормы ДК_Б для соединений $U_{\text{прир.}}$, составляющей 1 Бк/дм³ (40 мкг/дм³), а с другой – некоторые сорбционные материалы нецелесообразны при очистке больших объемов загрязненных ураном водных сред с экономической или гигиенической точки зрения [6].

© М.А. Кеймиров, 2016

Кроме того, следует отметить, что неорганические сорбенты, применяемые для извлечения и разделения радионуклидов, должны обладать достаточно высокой термической и радиационной устойчивостью, в то время как ионообменники на основе органических полимеров не всегда могут быть эффективными при решении этой проблемы.

Показано, что для удаления соединений токсических компонентов перспективными являются сорбенты на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) со структурой гидроталькита, так называемые "анионообменные глины" [9 – 14]. Эти материалы обладают высокой расчетной анионообменной емкостью (3 ÷ 4 мг-экв/г), достаточно высокой механической прочностью, осмотической устойчивостью и приемлемой кинетикой массообменных процессов. Такие характеристики позволяют применять их для очистки водных сред от хроматов [9], фосфатов [10, 11], анионных красителей [12], гуминовых кислот [13].

Известно, что адсорбционная емкость карбонатных "анионообменных глин" значительно возрастает после их прокаливании при 400 ÷ 450°C, приводящего к образованию двойных оксидов [12, 14]. В [14] показана принципиальная возможность очистки вод, содержащих уран, даже термообработанной формой гидроталькита состава $Mg_4Al_2O_7$.

Цель данной работы – оценка эффективности синтетических слоистых двойных гидроксидов составов $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ (соотношение $[Me^{II}]/[Me^{III}]$ в структуре бруситового слоя равно 2), а также продуктов их термообработки при 400°C для очистки водных сред от соединений U(VI). Выбор сорбентов на основе СДГ Zn-Al и Mg-Fe обусловлен, в первую очередь, тем, что сорбенты на основе амфотерных металлов (в данном случае цинка) обладают менее щелочными свойствами, чем магний, т.е. мало влияют на pH исходной очищаемой воды. Сорбенты же на основе совместно осажденных гидроксидов Mg-Fe проявляют повышенную устойчивость в водных средах с различными значениями pH. Более того, железосодержащие минералы обладают большей сорбционной способностью в слабощелочной области pH, что особенно важно для извлечения карбонатных форм урана U(VI) [15 – 17].

Методика эксперимента. СДГ составов $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ синтезировали в соответствии с методиками, описанными в [12,18,19]. Растворы, содержащие 1 М $MgCl_2$ и 0,5 М $FeCl_3$ или соответственно $ZnCl_2$ и $AlCl_3$, медленно, по каплям

со скоростью 0,5 см³/мин добавляли к растворам 3,5 М NaOH и 1 М Na₂CO₃ при 30°C, интенсивно перемешивая. Образовавшиеся осадки выдерживали в маточном растворе при 65 – 70°C в течение 24 ч; после охлаждения продукты фильтровали и отмывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Отмытые осадки выдерживали в сушильном шкафу при 70°C в течение одних суток. Термообработку полученных материалов проводили на воздухе в муфельной печи при 400 – 450°C в течение одного часа.

Фазовый состав синтезированных сорбентов – СДГ и продуктов их термической обработки определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях. Для приготовления исходных растворов U(VI) использовали соль UO₂SO₄ · 3H₂O. Концентрация U(VI) составляла 1 · 10⁻⁴ М; ионную силу 0,01 создавали с помощью раствора NaClO₄; исходное значение pH водных растворов (pH₀) – 5. В экспериментах использовали сорбенты с размером частиц ≤ 0,25 мм. После сорбции водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней концентрацию U(VI) спектрофотометрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре КФК-3-01 при λ = 656 нм [20].

Величину сорбции (a_s), мкмоль/г рассчитывали по формуле

$$a_s = (C_0 - C_p) V/m,$$

где C_0 , C_p – концентрации U(VI) соответственно в исходном растворе и растворе после сорбции, мкмоль/дм³; V – объем водной фазы, дм³; m – навеска сорбента, г.

Результаты и их обсуждение. *Рентгенографические исследования сорбентов.* Для характеристики состава и кристаллической структуры синтезированных сорбентов были проведены рентгенографические исследования. На рентгенограммах полученных продуктов (рис. 1, а, б, кривые 1, 1') наблюдаются только дифракционные отражения, относящиеся к слоистым двойным гидроксидам, которые кристаллизуются в ромбоэдрических ячейках. Параметры a и c гексагональных кристаллических решеток синтезированных гидроталькитоподобных Mg, Fe- и Zn, Al-материалов в пределах экспериментальных ошибок совпадают для [Zn₄Al₂(OH)₁₂] · CO₃ · n H₂O и [Mg₄Fe₂(OH)₁₂ × CO₃ · n H₂O с данными [21 – 23]. Прокаливание полученных СДГ

при 400°C в течение одного часа приводит к разрушению их кристаллической решетки (см. рис. 1, а, б, кривые 2,2') и образованию плохо окристаллизованных оксидных образований, для которых не характерен дальний порядок в наноразмерных частицах. Вследствие этого на рентгенограммах термообработанных продуктов наблюдаются очень слабые и сильно размытые единичные дифракционные отражения.

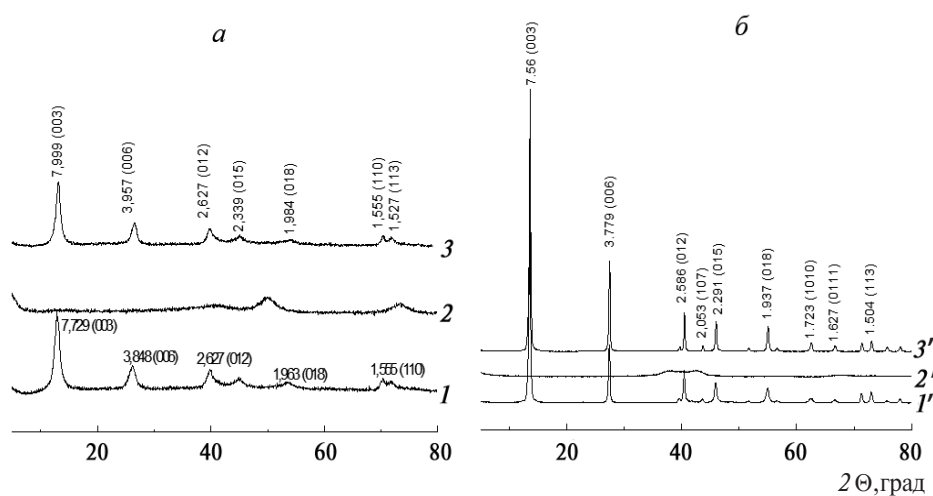


Рис. 1. Рентгенограммы гидроталькитов составов $Mg_4Fe_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ (а) и $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ (б). 1, 1' – исходные; 2, 2' – термообработанные формы при 500°C; 3, 3' – то же после контакта с водой (обратимые формы).

При перемешивании термообработанных продуктов с водой в течение одного часа происходит полное восстановление кристаллических форм $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ (см. рис. 1, а, б, кривые 3,3'). В исходных и восстановленных формах наблюдаются также одинаковые соотношения Me(II)/Me(III), что подтверждается практически совпадающими значениями параметров $a = 2d_{110}$. Большее значение параметра с регидратированной формы $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ связано, вероятно, с более высоким содержанием воды в межслоевом пространстве, чем в исходном СДГ (табл. 1).

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток $Mg_4Fe_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ синтезированных и регидратированных форм

Состав гидротальцитов ($n = 2$)	Параметры гексагональной решетки, Å	
	a	c
$Mg_4Fe_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O^*$	3,10	23,14
$Mg_4Fe_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O^{**}$	3,10	23,74
$Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O^*$	3,07	22,67
$Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O^{**}$	3,07	22,67

* Синтезированная, ** восстановленная формы.

Влияние pH. Одним из главных факторов, существенно влияющих на сорбцию металлов, является величина pH. Установлено, что в широком диапазоне значений pH наблюдается практически полное извлечение U(VI) из водного раствора независимо от форм его нахождения, что указывает на высокую селективность этих сорбентов по отношению к U(VI). Небольшой сдвиг значений pH равновесных растворов ($pH_{равн}$) свидетельствует о щелочных свойствах сорбентов, а также, очевидно, об анионообменном замещении противоионов OH^- , частично компенсирующих положительный заряд металлооксидных слоев.

Механизм сорбции U(VI) синтетическими слоистыми двойными гидроксидами и продуктами их термообработки при 400°C. Как видно из рис. 2, максимальные величины сорбции U(VI) железосодержащим СДГ ($[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$) и его термообработанной формой существенно выше, чем алюминиевым СДГ ($[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$) и продуктом его термообработки. Кроме того, для термообработанных форм величины сорбции выше, чем для соответствующих исходных (см. рис. 2). Это обусловлено, по-видимому, образованием более прочных железосодержащих тройных поверхностных комплексов в межплоскостном пространстве $[≡S-L-U]$, где $≡S$ – твердая поверхность сорбента, $UO_2L_m^{n-}$ – компенсирующий заряд-анион в виде карбонатной формы урана, как показано в работе [24]. В начальной области изотерм U(VI) наблюдается полное поглощение последнего поверхностью обоих сорбентов, описываемое уравнением Фрейндлиха; при дальнейшем повышении концентрации U(VI) происходит постепенное насыщение поверхности сорбентов за счет связывания урана с карбонат-ионами в межплоскостном пространстве бруситового слоя, описываемое уравнением Ленгмюра.

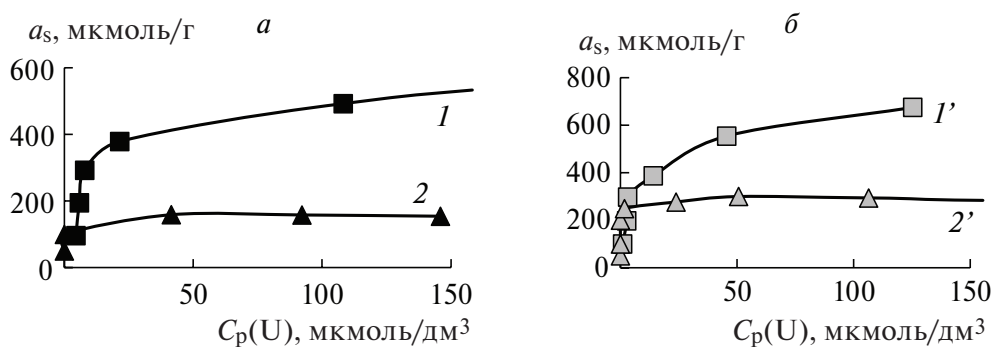


Рис. 2. Изотермы извлечения $U(VI)$ на исходных сорбентах (а) и их термообработанных формах (б). 1 – $Mg_4Fe_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$, 2 – $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$; 1' – $Mg_4Fe_2O_7$, 2' – $Zn_4Al_2O_7$. pH_0 5.

Влияние концентрации лигандов, характерных для природных вод. Известно, что катионный и анионный составы природных и сточных вод могут существенно влиять на процессы сорбции соединений $U(VI)$ [25 – 28]. В присутствии CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- -анионов, характерных для природных вод, $U(VI)$ может находиться в виде катионных, нейтральных и анионных форм в зависимости от pH среды. Согласно расчетным данным, полученным на основании констант устойчивости карбонатных соединений $U(VI)$, показано, что в широком интервале pH для $U(VI)$ свойственно образование анионных растворимых карбонатных форм [29] (рис. 3).

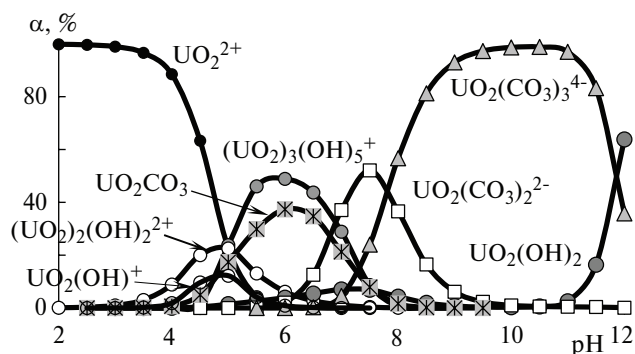


Рис. 3. Распределение форм $U(VI)$ в растворе при контакте с воздухом. $C_U = 1 \cdot 10^{-4} M$.

Установлено, что повышение концентрации Cl^- , SO_4^{2-} практически не снижает величину сорбции для всех образцов сорбентов. В то же

время повышение концентрации CO_3^{2-} до 10-кратного избытка по отношению к U(VI) , т.е. до $0,001$ моль/дм³, приводит к снижению величин сорбции U(VI) всеми образцами, кроме термообработанной Mg-Fe-формы, по-видимому, за счет селективного связывания карбонатных форм в виде тройных комплексов U(VI) в межплоскостном пространстве с поверхностью оксида железа, входящего в сорбент.

Полученные данные позволяют заключить, что для очистки вод, содержащих уран, с повышенным содержанием карбонат-ионов эффективной является только термообработанная Mg-Fe-форма.

Для комплексной оценки эффективности данных сорбентов при очистке водных сред от соединений U(VI) было исследовано также влияние органических веществ: комплексона этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и комплексонов природного происхождения (гумусовые кислоты – ГК и ФК). Известно [4,25,26], что невысокие концентрации ФК, ГК и ЭДТА в растворе снижают величины сорбции U(VI) природными алюмосиликатами за счет образования устойчивых анионных комплексов в интервале pH 3,5 ÷ 6,5. Наличие ЭДТА в растворах полностью подавляет реакции образования гидроксокомплексов U(VI) (рис. 4). При pH < 4 существует незначительная доля катионной формы UO_2^{2+} ; в широкой же области pH образуются в основном анионные комплексы: однозарядные (UO_2HL^- , pH 2 ÷ 7) и двухзарядные трилонатные (UO_2L^{2-} , pH 5 ÷ 9), а также карбонатные ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, pH > 7,5 и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, pH > 9).

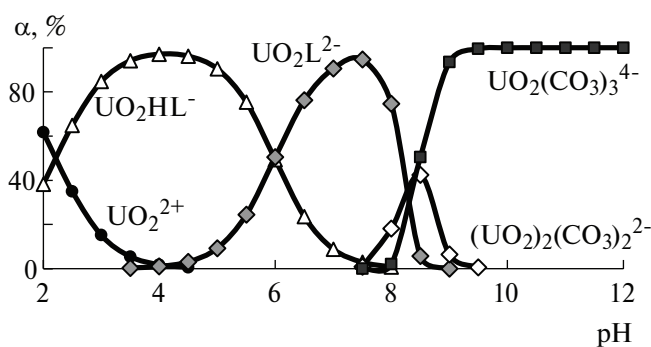


Рис. 4. Распределение форм U(VI) в присутствии ЭДТА. $C_{\text{ЭДТА}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Влияние концентрации ЭДТА на величины сорбции U(VI) исходными и термообработанными образцами СДГ представлено на рис. 5.

Как видно, невысокие концентрации ЭДТА не приводят к снижению величин сорбции U(VI) для железосодержащих синтезированных образцов до концентрации лиганда $(3 \div 4) \cdot 10^{-4}$ М, в то время как для алюминийсодержащих наблюдается резкое снижение величин сорбции в присутствии уже эквимольных концентраций лиганда и U(VI). Такое влияние ЭДТА на Mg-Fe-сорбенте обусловлено, по-видимому, сорбцией U(VI) в виде, как показано выше, тройных трилонатных комплексов.

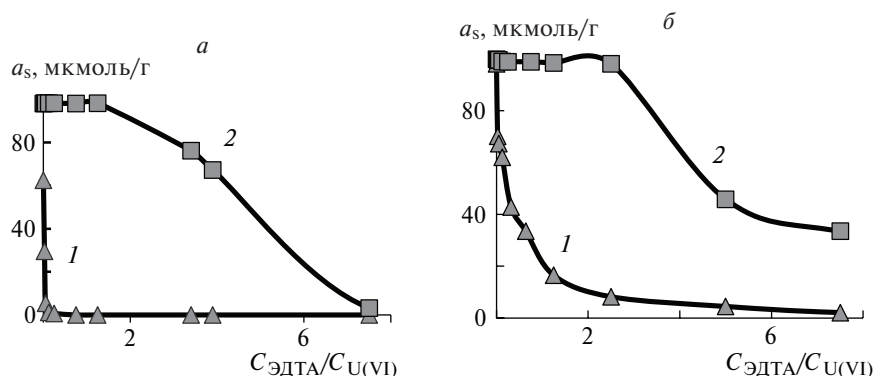


Рис. 5. Влияние концентрации ЭДТА на сорбцию U(VI) исходными (а) и их термообработанными формами СДГ (б). 1,1' – Zn-Al, 2,2' – Mg-Fe. $C_{\text{U(VI)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

Достаточно сильное влияние на извлечение U(VI) из поверхностных вод могут оказывать ФК и ГК, составляющие 60 – 80% всех природных растворимых органических веществ [30]. Для ФК концентрация в таких водных средах находится в интервалах $1 \div 20$, а для ГК – $0,01 \div 0,5$ мг/дм³ [28]. Природные органические вещества образуют достаточно устойчивые комплексные соединения с U(VI), причем с ГК комплексы более прочные, чем с ФК [30, 31]. Установлено, что в природных поверхностных водах при концентрации ФК на уровне природного фона снижение величин сорбции U(VI) не наблюдается, и даже при высокой концентрации влияние ФК незначительно.

Влияние ионной силы. На величины сорбции металлов может влиять ионная сила раствора за счет катионов и анионов, присутствующих в природных водах. Влияние концентрации хлоридов кальция и натрия (как основных макрокатионов природных вод) на сорбцию соединений U(VI) показано в табл. 2, из которой видно, что повышение концентрации солей Na^+ и Ca^{2+} практически не влияет на величины

сорбции U(VI). Это свидетельствует об эффективности применения данных сорбентов (как синтезированных, так и их термоактивированных форм) для извлечения U(VI), что позволяет рекомендовать их для очистки минерализованных природных и сточных вод, содержащих уран.

Таблица 2. Влияние концентраций Na^+ и Ca^{2+} на сорбцию U(VI) исходными $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и $Mg_4Fe_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и их термообработанными формами ($m_{сорб} = 0,05$ г, $C_{U(VI)} = 1 \cdot 10^{-4}$ М)

Сорбент	Степень очистки воды от соединений U(VI), %							
	Na^+ , моль/дм ³				Ca^{2+} , моль/дм ³			
	0	0,01	0,1	0,2	0	0,005	0,05	0,1
Zn-Al*	100,0	100,0	97,0	96,4	96,7	95,5	95,1	95,2
Zn-Al**	100,0	100,0	99,9	98,4	99,7	99,5	98,6	97,9
Mg-Fe*	100,0	100,0	98,4	95,7	97,7	96,8	95,5	95,2
Mg-Fe**	100,0	100,0	98,9	97,5	99,8	98,3	97,6	97,0

*Исходная, ** термообработанная формы.

Выводы. Итак, для удаления соединений U(VI) в широком диапазоне рН из вод с разным солесодержанием и достаточно высокими концентрациями комплексообразующих лигандов, характерных для природных и сточных вод, кроме гидрокарбонат- и карбонат-ионов, все изученные сорбенты являются достаточно эффективными. Термообработанный Mg-Fe-сорбент показал себя более селективным для извлечения U(VI), в том числе при невысоких концентрациях карбонат-анионов.

Резюме. Досліджено сорбенти – шаруваті подвійні гідроксиди складу $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$, $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$, а також продукти їх термообробки при 400°C для очищення водних середовищ від U(VI). Показана висока сорбційна здатність даних сорбентів, що дозволяє їх рекомендувати для ефективного видалення U(VI) із вод різного мінерального складу.

M.A. Keymirov

**SORBENTS WITH STRUCTURE LAYERED
DOUBLE HYDROXIDES FOR WATER
SAMPLES PURIFICATION FROM U(VI)**

Summary

The layered double hydroxides sorbents of next composition $[\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}] \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as well as their products of heat treatment at 400°C for the purification of aqueous media from U(VI) are investigated. High sorption ability of these sorbents in relation to U(VI) allows to recommend them for effective U(VI) removal from waters with different mineral composition.

Список использованной литературы

- [1] *Пишико Г.Н., Боголепов А.А., Кобец С.А., Гончарук В.В.* // Доп. НАН України. – 2009. – №5. – С. 160 – 167.
- [2] *Goncharuk V.V., Kornilovich B.Yu., Pavlenko V.M. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2001. – 23, N 4. – P. 44 – 50.
- [3] *Vogolepov A.A., Pshinko G.N., Kornilovich B.Yu.* // Ibid. – 2007. – 29, N 1. – P. 9 – 14.
- [4] *Корнилович Б.Ю., Пишико Г.Н., Ковальчук И.А.* // Радиохимия. – 2001. – 43, № 5. – С. 464 – 467.
- [5] *Медведев В.П., Величко Б.А., Лихачева О.В.* // Там же. – 2003. – 45, № 6. – С. 549 – 552.
- [6] *Хуикури П., Салонен Л., Хямяляйнен К.* // Там же. – 2001. – 43, №5. – С. 425 – 428
- [7] *Закутевский О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т.* // Там же. – 2007. – 49, № 1. – С. 61 – 64.
- [8] *Псарева Т.С., Закутевский О.И., Стрелко В.В.* // Доп. НАН України. – 2003. – № 12. – С. 130 – 135.
- [9] *Lazaridis N.K., Asouhidou D.D.* // Water Res. – 2003. – 37, N 11. – P. 2875 – 2882.
- [10] *Yoshimi S., Nakano Y.* // Ibid. – 2002. – 36, N 9. – P. 1306 – 1312.
- [11] *Kuzawa K., Jong Yong-Jun, Kiso Y. et al.* // Chemosphere. – 2006. – 62, N 1. – P. 45 – 52.

- [12] *Cavani F., Trifirm F., Vaccari A.* // *Catal. Today.* – 1991. – N11. – P. 173 – 301.
- [13] *Gasser M.S., Mohsen H.T., Aly H.F.* // *Colloid and Surfaces, A.* – 2008. – **331**. – P. 195 – 201.
- [14] *Timoshenko T.G., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Goncharuk V.V.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2009. – **31**, N 4. – P. 250 – 255.
- [15] *Приходько Р.В., Сычев М.В., Астрелин И.М. и др.* // *Журн. прикл. химии.* – 2001. – **74**, № 11. – С. 1573 – 1578.
- [16] *Pshinko G.N., Bogolepov A.A., Kobets S.A., Kosorukov A.A.* // *Radiochem.* – 2009. – **51**, N 2. – P. 211 – 215.
- [17] *Боголепов А.А., Кобец С.А., Пишинко Г.Н.* // *Радиохимия.* – 2009. – **51**, № 3. – С. 264 – 269.
- [18] *Gastuche M.C., Brown G., Mortland M.M.* // *Clays and Clay Minerals.* – 1967. – **7**, N 2. – P. 177 – 192.
- [19] *Misra C., Perrotta J.* // *Ibid.* – 1992. – **40**, N 2. – P. 145 – 150.
- [20] *Немодрук А.А., Глухова Л.П.* // *Журн. аналит. химии.* – 1963. – **18**, № 1. – С. 93 – 97.
- [21] *Ferreira O.P., Alves O.L., Gouveia D.X., Filho A.G.S., de Paiva J.A.C., Filho J.M.* // *J. Solid State Chem.* – 2004. – **177**. – P. 3058 – 3069.
- [22] *Kooli F., Ennaquadi A., de Roy A., Besse J.P.* // *Clays and Clay Minerals.* – 1997. – **45**, N1. – P. 92 – 98.
- [23] *Therenot F., Srymanski R., Chamette P.* // *Ibid.* – 1989. – **37**, N 5. – P. 396 – 402.
- [24] *Kaneyoshi M., Jones W.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001. – **365**. – P. 459 – 468.
- [25] *Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P., Honeyman B.D.* // *Radiochim. Acta.* – 2000. – **88**. – P. 345 – 353.
- [26] *Корнилович Б.Ю., Пишинко Г.Н., Боголепов А.А.* // *Радиохимия.* – 2006. – **48**, № 6. – С. 525 – 528.
- [27] *Gianguzza A., Milea D., Frank J. Millero, Sammartano S.* // *Marine Chem.* – 2004. – **85**. – P. 103 – 124.
- [28] *Корнилович Б.Ю., Пишинко Г.Н., Ковальчук И.А.* // *Радиохимия.* – 2001. – **43**, № 5. – С. 464 – 467.
- [29] *Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M. et al.* *Chemical thermodynamics of uranium.* – Paris: OECD publications, 2003. – 715 p.
- [30] *Montavon G., Mansel A., Seibert A. et al.* // *Radiochim. Acta.* – 2000. – **88**. – P. 17 – 24.
- [31] *Li W.C., Victor D.M., Chakrabarti C.L.* // *Anal. Chem.* – 1980. – **52**, N 3. – P. 520 – 524.

Поступила в редакцию 15.01.2016 г.