

Р.Й. Мисич<sup>1</sup>, Р.М. Симонович<sup>1</sup>, С.С. Митич<sup>2</sup>, Д.А. Костич<sup>2</sup>,  
М.Н. Митич<sup>2</sup>, С.Р. Симонович<sup>2</sup>, Й. Павлович<sup>2</sup>

## РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ВАНАДИЯ (V) В ПРОБАХ ВОДЫ ИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

<sup>1</sup>Университет Приштины, г. Косовская Митровица, Сербия;

<sup>2</sup>Университет Ниша, г. Ниш, Сербия

ruzica.micic@pt.ac.rs

*Разработан новый кинетический метод для простого, быстрого и селективного определения микроколичеств ванадия (V) (0,5 – 5 мкг / см<sup>3</sup>) на основе его ингибирующего действия на реакцию окисления 4-гидрооксикумарина с помощью KMnO<sub>4</sub> в кислых средах. Предлагаемый кинетический метод использован для определения ванадия (V) в различных пробах воды без его предварительного выделения.*

**Ключевые слова:** ванадий, кинетический метод, пробы воды из окружающей среды, следы (микроколичества).

**Введение.** В настоящее время для оценки состояния окружающей среды необходимо проведение полного микроэлементного анализа с использованием различных аналитических методов [1, 2]. Одним из таких микроэлементов является ванадий, который в следовых количествах необходим для роста клеток животных. Однако при повышенных концентрациях он достаточно токсичен. Токсичность ванадия зависит от его валентности, соответствующей степени окисления. Так, ванадий (V) более токсичен, чем ванадий (IV) [3]. Выбросы соединений ванадия (V) в виде пыли и паров, особенно вблизи металлургических и кожевенных заводов, вызывают сильное раздражение органов дыхания [4].

Для определения микроколичеств ванадия в различных пробах воды используют такие аналитические методики, как спектрофотометрия [5– 6], атомно-абсорбционная спектрометрия [7, 8], нейтронно-активационный анализ [9], индуктивно связанная плазменно-оптическая эмиссионная спектрометрия [10 – 12] и индуктивно связанная

© Р.Й. Мисич, Р.М. Симонович, С.С. Митич, Д.А. Костич, М.Н. Митич,

С.Р. Симонович, Й. Павлович, 2015

308

ISSN 0204–3556. Химия и технология воды, 2015, т.37, №4

плазменная масс-спектрометрия [13]. Что касается инструментальных усовершенствований, то кинетико-спектрофотометрические методы по-прежнему являются эффективными, поскольку экономичны (недорогие), обычно отличаются высокой чувствительностью и простотой реализации в лабораторных условиях [14 – 16, 17]. За последнее десятилетие исследован ряд кинетических методов, которые отличаются хорошими аналитическими характеристиками и широким применением.

В нашей работе ингибирующее действие ванадия (V) на реакцию окисления 4-гидрооксикумарина (далее 4-ОН-соум) с помощью  $\text{KMnO}_4$  в кислых средах использовано для разработки простого кинетического метода определения 4-ОН-соум. Постоянный (при фиксированном времени) фотометрический метод применен для обработки кинетических данных. Для определения ванадия (V) в различных пробах воды мешают соединения Mn, Mo, Au [18–20], влияние которых может быть устранено с помощью маскирующих лигандов.

**Методика эксперимента.** Спектрофотометрические измерения проводили на приборе Perkin-Elmer Lambda 15 с термостатированными цилиндрическими ячейками (длиной 10 см). pH определяли pH-метром фирмы "Hanna Instruments". Высокоточные измерения проводили с помощью аналитических весов AB204-S фирмы "METTLER TOLEDO" (Швейцария). Термостатическую ванну модели Julabo MP-5A использовали для поддержания необходимой температуры реакции.

Для приготовления растворов применяли реагенты "Merck™" квалификации "ч.д.а." и деионизированную воду (система высокоочищенной воды "MicroMed" фирмы "TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH"). Раствор  $\text{KMnO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) разбавляли обессоленной водой. Стандартный (эталонный) раствор 4-ОН-соум ( $21 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) получали путем непосредственного взвешивания сухого вещества в количестве 0,16414 г ("ч.д.а."), затем его разбавляли в обессоленной воде до объема 1000 см<sup>3</sup>. Для улучшения растворимости 4-ОН-соум добавляли эквивалентное количество стандартного раствора NaOH. Раствор HCl с концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup> готовили разбавлением концентрированного HCl ("ч.д.а."). Стандартный раствор ванадия (V) с концентрацией 1000 мкг/см<sup>3</sup> готовили растворением 2,2963 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в 100 см<sup>3</sup> воды и 10 см<sup>3</sup> 30%-ного HCl и доводили с помощью деионизированной воды до объема 1000 см<sup>3</sup>.

Чтобы определить оптимальные условия параметров реакции, концентрацию каждого из реагирующих компонентов поочередно подвергали методическому изменению, тогда как концентрации других реагирующих компонентов поддерживали на постоянном уровне. Реагирующие компоненты помещали в мерную колбу ( $20 \text{ см}^3$ ) в следующем порядке: 4-ОН-софт, HCl, ионный ингибитор ванадий (V) и деионизированная вода для получения точно определенного объема. Колбу выдерживали в термостате в течение 30 мин, затем раствор доводили до необходимой отметки путем добавления  $\text{KMnO}_4$  и подвергали энергичному встряхиванию. Ячейку фотометра споласкивали и наполняли приготовленным раствором. Абсорбцию измеряли каждые 15 с в течение 6 – 8 мин после добавления раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Зависимость оптической плотности ( $A$ ) от времени ( $t$ ) представлена на рис. 1. Скорость реакции снижается пропорционально возрастанию концентрации ванадия (V). Дифференциальный вариант фотометрического метода при фиксированном времени использовали для обработки полученных кинетических данных, позволяя уменьшить продолжительность анализа на несколько минут за счет сокращения кинетической процедуры [21, 22]. Измеренный кинетический параметр представлял собой зависимость  $\Delta A$  от концентрации каждого исследуемого параметра, соответствующего одинаковым временам снятия показаний (195 с).

Для защиты от всех источников минерального загрязнения пробы воды, подвергаемые анализу, помещали в полиэтиленовые бутылки, которые предварительно промывали с использованием моющего средства, после чего их промывали 10%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  и дистиллированной водой. Для надлежащего хранения пробы не подвергали фильтрованию, а подкисляли азотной кислотой (1+1) до  $\text{pH} < 2$ . Обычно  $3 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$  на  $1 \text{ дм}^3$  пробы достаточно для большинства проб воды [23]. Приготовленные подобным образом и сохраненные пробы воды объемом  $500 \text{ см}^3$  упаривали до аликвотной пробы (объемом  $\sim 20 \text{ см}^3$ ) при  $\leq 95 \text{ }^\circ\text{C}$ . На этом этапе все органические или микробиологические реагенты удаляли, причем расход перманганатного раствора уменьшался за счет других реагентов (кроме 4-ОН-софт). Раствор пробы количественно переносили в мерную колбу (объемом  $50 \text{ см}^3$ ) и разбавляли деионизированной водой. Для кинетических измерений пробы готовили подобным образом, а чтобы устранить основные мешающие воздействия, добавляли  $0,1 \text{ см}^3 \text{ NaF}$  при концентрации  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ .

Затем эти пробы подвергали рекомендуемой кинетической процедуре для определения ванадия (V) [24].

**Результаты и их обсуждение.** Перманганат как индикаторное вещество ( $\lambda_{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$ ) широко используют в различных сферах, в частности для предотвращения загрязнения и контроля окружающей среды [18–20]. Разбавляющее вещество (4-ОН-софт) и его бесцветный раствор используют в фармакотерапии (химиотерапии). Предварительные эксперименты показали, что перманганат окисляет 4-ОН-софт в кислых средах HCl. Скорости реакций отслеживали спектрофотометрическим методом при  $\lambda = 525 \text{ нм}$  по снижению интенсивности пурпурного (фиолетового) цвета перманганатного раствора. Присутствие микроколичеств ванадия (V) в этой реакционной системе вызывает ингибирующее действие. Начальные участки полученных кинетических кривых (зависимостей  $A$  от  $t$ ) характеризуются нелинейной зависимостью (см. рис. 1).

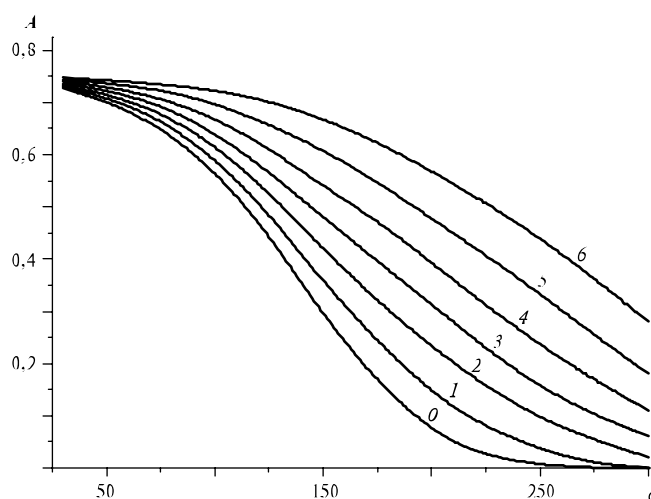


Рис. 1. Кинетические кривые ванадия (V). Условия эксперимента:  $C_{KMnO_4} = 3 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{4\text{-OH-софт}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ; pH 1,25;  $C_{V(V)}$ ,  $\text{мкг/см}^3$ : 0 (0); 1(1) 2(2), 3(3), 4(4), 5(5), 10(6);  $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

При определении оптимальных условий реакции, позволяющих повысить чувствительность кинетического метода, при которых его ингибирующее действие является максимальным, изучено влияние всех параметров реакции на скорость неингибированной и ингибированной реакций. Так, изучено влияние pH на скорость последних. Полученные данные представлены на рис. 2. При сохранении всех других экспери-

ментальных параметров неизменными исследовано также влияние рН на индикаторную систему в диапазоне 1,1–1,6. Между рН и скоростью реакции существует сложная зависимость, т.е. порядок уравнения реакций является переменным в отношении концентрации водородных ионов в указанном диапазоне рН. Кроме того, можно заметить, что наибольшее различие между скоростями неингибированной и ингибированной реакций наблюдается при рН 1,25, когда ванадий (V) максимально замедляет скорость реакции. Таким образом, для дальнейших исследований в качестве оптимального было выбрано именно это значение рН.

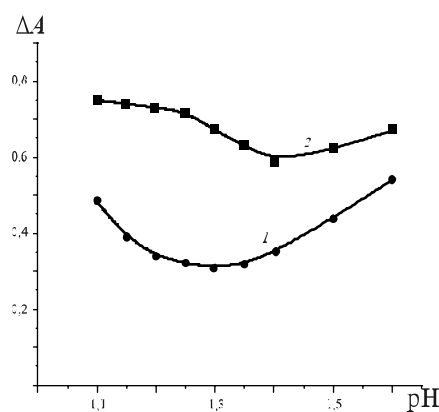


Рис.2. Зависимость скорости ингибированной (1) и неингибированной (2) реакций от рН. Условия эксперимента:  $C_{\text{KMnO}_4} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{4\text{-OH-сoшт}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{V(V)}}: 5$  (1),  $0$  мкг/см<sup>3</sup> (2);  $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Зависимость скорости реакций от концентрации 4-ОН-сошт представлена на рис. 3, а. Видно, что скорости обеих реакций (ингибированной и неингибированной) возрастают с повышением концентрации 4-ОН-сошт. Максимальное различие между скоростями этих реакций наблюдается при концентрации 4-ОН-сошт, составляющей  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Ингибированная реакция представляет собой реакцию первого порядка в исследуемом диапазоне концентраций 4-ОН-сошт, тогда как неингибированная является реакцией первого порядка при концентрациях 4-ОН-сошт  $< 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Зависимость скорости реакций от концентрации  $\text{KMnO}_4$  представлена на рис. 3, б. Как видно, ингибированная реакция описывается уравнением первого порядка в исследуемом диапазоне концентраций  $\text{KMnO}_4$ , тогда как неингибированная описывается уравнением первого порядка при концентрациях  $\text{KMnO}_4 < 3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

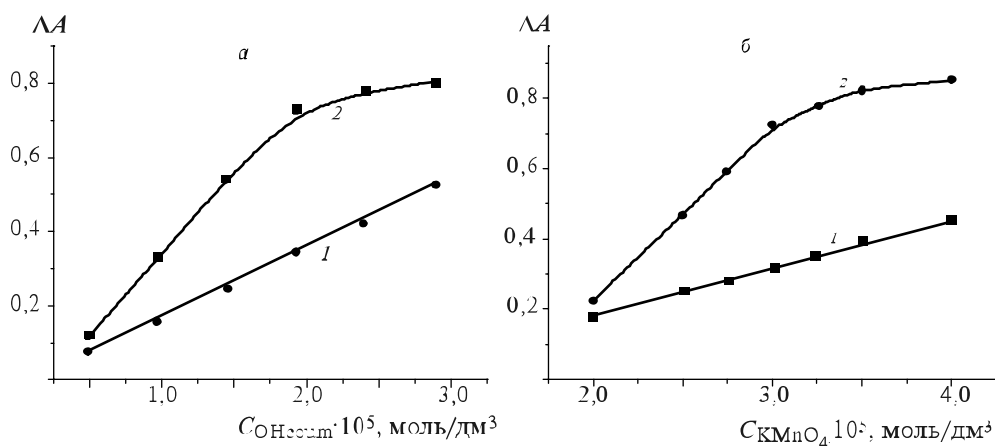


Рис. 3. Зависимость скорости реакций от концентрации 4-ОН-сонт (а) при  $C_{\text{KMnO}_4} 3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> и концентрации  $\text{KMnO}_4$  (б) при  $C_{4\text{-OH-сонт}} 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. рН 1,25.  $C_{\text{V(V)}} \text{ мкг/см}^3$ : 5(1), 0 (2).  $T - 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ :

В качестве необходимой рабочей концентрации  $\text{KMnO}_4$  принята концентрация, составляющая  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. При более высокой концентрации  $\text{KMnO}_4$  скорость обеих реакций повышается, при этом ошибка спектрофотометрических измерений возрастает.

Принимая во внимание оптимальные экспериментальные условия реакции, приведенные выше, построена калибровочная кривая для кинетического определения ванадия (V) (данная кривая получена в виде зависимости  $\Delta A_t (t - 195 \text{ с})$  от  $C_{\text{V(V)}}$ ) и найден его динамический диапазон – от 0,5 до 5 мкг/см<sup>3</sup>. Калибровочные кривые были получены для двух разных температур:  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (1) и  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (2) (см. рис. 3, б). Значение  $\Delta A_t$  постепенно увеличивается с ростом температуры. Чувствительность возрастает при  $25,0^\circ\text{C}$ , поэтому для предлагаемой кинетической процедуры в качестве рабочей принята температура, составляющая  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Полученные аналитические и статистические данные для калибровочных кривых представлены в табл. 1.

Чтобы оценить правильность и точность предлагаемого метода, получены скорости реакций для пяти повторных определений при каждой из четырех разных концентраций ванадия (V) в пределах калибровочной кривой (0,5; 1,0; 3,0; 5,0 мкг/см<sup>3</sup>) (табл. 2). Вероятная относительная погрешность изменяется от 3,45 до 14,40% для концентрации ванадия (V) в диапазоне от 0,5 до 5 мкг/см<sup>3</sup>. Предел обнаружения метода рассчитывали по формуле  $3S_b / m$ , где  $S_b$  – стандартное отклонение для контрольной пробы, а  $m$  – аналитическая чувствительность.

Таблица 1. Аналитические и статистические данные для калибровочных кривых

| Показатель   | Температура   |            |
|--|---|------------|
|  | 20,0±0,1°C  | 25,0±0,1°C |
|  | (n = 8, динамический диапазон ванадия (V) – 0,5–5 мкг/см <sup>3</sup> ) |            |
| Предел обнаружения, мкг/см <sup>3</sup>  | –   | 0,094      |
| Предел количественного определения, мкг/см <sup>3</sup>                                    | –   | 0,31       |
| Стандартная (среднеквадратичная) ошибка кривой, мкг/см <sup>3</sup>                        | 0,0005  | 0,0019     |
| Стандартная (среднеквадратичная) ошибка пересечения, мкг/см <sup>3</sup> · 10 <sup>2</sup> | 0,0013  | 0,0051     |
| Стандартное (среднеквадратичное) отклонение подбора, мкг/см <sup>3</sup> · 10 <sup>2</sup> | 0,0025  | 0,009      |
| Аналитическая частота, ч <sup>-1</sup>   | 15  |            |

Таблица 2. Правильность и точность определения ванадия (V) с помощью кинетического метода (n = 5)

| Введено (μ)<br>V(V) (мкг/<br>см <sup>3</sup> ) | Найдено (x)<br>V(V) (частей<br>на 1 млн) | 100 · t · s /<br>( $\bar{x} \sqrt{n}$ ), %* | $\frac{(\bar{x} - \mu)}{\mu} \times$<br>100, %** | S,<br>мкг/см <sup>3</sup> | S <sub>r</sub> , % |
|--|--|---|--|---------------------------|--------------------|
| 0,5  | 0,56                                     | 14,4  | 12,0   | 0,07                      | 12,5               |
| 1,0  | 1,07                                     | 6,10  | 7,0  | 0,05                      | 4,67               |
| 3,0  | 3,15                                     | 4,58  | 5,0  | 0,12                      | 3,81               |
| 5,0  | 4,80                                     | 3,45  | -4,0   | 0,13                      | 2,71               |

Примечание.  $\bar{x}$  – Среднее,  $\mu$  – истинное значения; S – стандартное отклонение, S<sub>r</sub> – относительное стандартное отклонение; t – статистика Стьюдента для доверительной вероятности 95%. \*Правильность, \*\* точность определения ванадия.

Для оценки селективности кинетического метода было изучено влияние потенциальных помех, допустимый уровень которых определяется как концентрация инородных ионов (мкг/см<sup>3</sup>), вызывающих изменение скорости < 5% для индикаторной реакции, ингибируемой ванадием (V) (5 мкг/см<sup>3</sup>) (табл. 3). Из этой таблицы видно, что несколько ионов (Mo, W, Zr, Au, Mn) оказывают сильное воздействие на скорость ингибируе-

мой реакции. Влияние ионов Mn и Fe, которые обычно присутствуют в большинстве проб воды из окружающей среды, может быть успешно устранено путем добавления к реакционной смеси 1 см<sup>3</sup> раствора NaF с концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup> [24].

Надежность изучаемого метода для определения ванадия (V) в реальных пробах проверена путем измерения его концентрации в пробах воды из окружающей среды и в промышленных сточных водах вблизи кожевенной фабрики и горнодобывающего комплекса. Этот метод использован также для определения ванадия (V) в контрольных пробах водопроводной воды. Данные табл. 4 согласуются с таковыми, полученными с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Благодаря хорошей селективности кинетического метода, который усовершенствован путем успешного связывания металла с образованием комплекса, в реальных пробах он может быть достаточно эффективным для быстрого и надежного мониторинга микроколичеств ванадия (V) в загрязненных пробах воды из окружающей среды без его предварительного выделения. Значения *F*-теста составляли ≤ 2,6, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки в разработанном методе (см. табл. 4).

Таблица 3. Селективность кинетического метода

| Предел обнаружения V(V) | Добавленный ион   |
|-------------------------|---|
| 10 <sup>3</sup>         | Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> |
| 200                     | Sn(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)  |
| >100                    | Pd(II), Pt(II), Cu(II), Zn(II), Ti(IV), V(IV)   |
| 100                     | Al(III), Cr(VI)   |
| 10                      | Fe(III)   |
| 50                      | Bi(III), Sb(III), As(V)   |
| 25                      | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SCN <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , цитраты  |
| 30                      | Ag(I)   |
| 0,5                     | Mo(VI), W(VI) – ингибиторное действие   |
| 0,5                     | Au(III), Mn(II), Zr(IV) – каталитическое действие   |



Таблица 4. Определение ванадия (V) в пробах воды

| Вода  | Введено                   | Найдено     | $S_r, \% *$ | ААС, мкг/<br>см <sup>3</sup><br>( $\lambda_{V(V)} =$<br>318,54 нм) | F-тест** |
|---|---------------------------|-------------|-------------|--|----------|
|   | V(V), мкг/см <sup>3</sup> |             |             |  |          |
| Сточные воды<br>на кожевенном<br>предприятии<br>(г. Димитровград)   | —                         | 0,419±0,028 | 6,68        | 0,510±0,022  | 1,62     |
|   | 1,00                      | 0,310±0,042 | 3,20        | 0,525±0,038  | 1,25     |
|   | 2,00                      | 2,242±0,035 | 1,56        | 0,534±0,027  | 1,68     |
| Водопроводная<br>вода (г. Ниш)<br>$C_{Fe^{2+}}$<br>(0,20 мкг · см <sup>-3</sup> )<br>$C_{Mn^{2+}}$<br>(0,05 мкг/см <sup>3</sup> )   | —                         | —           | —           | —  | —        |
|   | 1,00                      | 0,942±0,029 | 3,07        | 1,010±0,018  | 2,59     |
|   | 2,00                      | 1,915±0,024 | 1,25        | 2,120±0,025  | 1,09     |
| Водопроводная<br>вода (г. Лесковац)<br>$C_{Fe^{2+}}$<br>(0,25 мкг/см <sup>3</sup> )<br>$C_{Mn^{2+}}$<br>(0,04 мкг/см <sup>3</sup> ) | —                         | —           | —           | —  | —        |
|   | 1,00                      | 0,954±0,038 | 3,98        | 0,998±0,025  | 2,31     |
|   | 2,00                      | 1,932±0,031 | 1,60        | 1,987±0,021  | 2,18     |
| Сточные воды<br>горнодобываю-<br>щего комплекса<br>"Трепча"   | —                         | 0,560±0,022 | 3,93        | 0,572±0,024  | 1,19     |
|   | 1,00                      | 1,556±0,018 | 1,16        | 0,569±0,019  | 1,11     |
|   | 2,00                      | 2,546±0,025 | 0,98        | 0,556±0,028  | 1,21     |
| Косово  |                           |             |             |  |          |

\* Среднее значение ± стандартное отклонение (мкг/см<sup>3</sup>) ( $n = 5$ ), \*\* табличное значение критерия Фишера для степеней свободы (4,4) при  $P = 0,95$  составляет 6,39.

**Выводы.** Итак, разработан кинетический метод для определения микроколичеств ванадия (V) без его предварительного выделения, что значительно сокращает продолжительность анализа. Применение предлагаемого метода существенно упрощается при добавлении маскирующих лигандов для устранения компонентов, создающих помехи. Другими достоинствами метода являются простота работы, низкие затраты, пониженный расход реагентов и проб, а также очень важный факт: уменьшенные потери следового уровня ванадия (V) и снижение опасности загрязнения. Кроме того, метод

отличается хорошей точностью, правильностью и селективностью при анализе ванадия на уровне микроколичеств.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку, предоставленную Министерством образования и науки Республики Сербия (проект 142079).

**Резюме.** Розроблено новий кінетичний метод для простого, швидкого і селективного визначення мікрокількостей ванадію (V), (0,5 – 5 мкг/см<sup>3</sup>) на основі його інгібуючої дії на реакцію окислення 4-гідрооксікумаріна за допомогою КМпО<sub>4</sub> в кислих середовищах. Пропонований кінетичний метод використаний для визначення ванадію (V) в різних пробах води без його попереднього виділення.

*R. J. Micic, R. M. Simonovic, S. S. Mitic,  
D. A. Kostic, M. N. Mitic, S. R. Simonovic, J. Pavlovic*

## **DEVELOPMENT AND APPLICATION OF KINETIC METHOD FOR V(V) TRACE DETERMINATION IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES**

### Summary

A new kinetic method for simple, fast and selective determination of trace amounts of V(V) (0.5–5 µg/cm<sup>3</sup>) was developed on the basis of its inhibitory effect on the reaction oxidation of 4-hydroxycoumarine by KMnO<sub>4</sub> in acidic media. Proposed kinetic method was applied to the determination of V(V) without its previously separation in different kind of water samples.

### Список использованной литературы

- [1] *Morales T.V., Esponda S.M., Rodriguez J.J., Aaron, S.E., Aaron J.J., Aaron M.* //J. Chem. Eng. – 2010. – **29**. – P. 1 – 42.
- [2] *Apostoli P., De Palma G., Catalani S., Bortolotti F., Tagliaro F.* //J. Anal. Toxicol. – 2009. – **33**, N 6. – P. 322 – 327.
- [3] *Ahmed M.J., Banoo S.* // Talanta. – 1999. – **48**, N 5. – P. 1085 – 1094.
- [4] *International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 81,* [www://D:\DOCUME~1\ADMINI~1\LOCALS~1\Temp\EPV\FH9XH.htm](http://www://D:\DOCUME~1\ADMINI~1\LOCALS~1\Temp\EPV\FH9XH.htm).

- [5] *Kumar K.S., Kang S.H., Suvardhan K., Kiran, K.* // *Environ. Toxicol. Pharmacol.* – 2007. – **24**, N 1. – P. 37 – 44.
- [6] *Amorim F.A., Welz B., Costa A.C., Lepri F.G., Vale M.G., Ferreira S.L.* // *Talanta.* – 2007. – **72**, N 2. – P. 349 – 359.
- [7] *Pyrzynska K., Wierzbicki T.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – **540**, N 1. – P. 91 – 94.
- [8] *Gil R.A., Goyanes S.A., Polla G., Smichowski P., Olsina R.A., Martinez R.D.* // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2007. – **22**. – P. 1290 – 1295.
- [9] *Kassem A., Sarheel A., Al-Somel N.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2004. – **262**, N3. – P. 555 – 561.
- [10] *Xiong C., Qin Y., Hu B.* // *J. Hazard. Materials.* – 2010. – **178**. – P. 164 – 170.
- [11] *Wu Y.W., Jiang Z.C., Hu B.* // *Talanta.* – 2005. – **67**. – P. 854 – 861.
- [12] *Moyano S., Polla G., Smichowski P., Gasquez J.A., Martinez, L.D.* // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2006. – **21**, N4. – P. 422 – 426.
- [13] *Batista B.L., Grotto D., Rodrigues J.L., de Olivera V.C., Barbosa Jr.C.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – **646**, N1/2. – P. 23 – 29.
- [14] *Mohamed A.A., Fawy K.F.* // *Microchim. Acta.* – 2000. – **134**, N3/4. – P. 229 – 235.
- [15] *Absalan G., Alipour Y.* // *Anal. Sci.* – 2003. – **19**, N4. – P. 635 – 638.
- [16] *Mohamed A.A., Iwatsuki M., Fukasawa T., El-Shahat M.F.* // *The Analyst.* – 1995. – **120**, N8. – P. 2281 – 2285.
- [17] *Pourreza N., Mousavi H.Z.* // *Anal. Lett.* – 2000. – **33**, N10. – P. 2065 – 2073.
- [18] *Micic R.J., Simonovici R.M., Petkovic B.B.* // *Ibid.* – 2006. – **39**, N2. – P. 425 – 433.
- [19] *Micic R.J., Simonovic R.M., Petkovic B.B.* // *Anal. Sci.* – 2006. – **22**, N5. – P. 793 – 796.
- [20] *Petkovic B.B., Simonovic R.M., Micic R.J.* // *J. Anal. Chem.* – 2007. – **62**, N7. – P. 697 – 700.
- [21] *Perez-Bendito D., Silva M.* *Kinetics Method in Analytical Chemistry.* – Chichester: Ellis Horwood, 1988.
- [22] *Yatsimirskii K.B.* *Kinetics Method of Analysis.* – Oxford: Pergamon Press, 1996.
- [23] *Martin T.D., Martin E.R.* *Evaluation of Method 200.2. Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Analyses of Total Recoverable Elements, US Environmental Protection Agency Office of Research and Development. Environmental Monitoring Systems Laboratory; Cincinnati, Ohio, 45268, 1989.*
- [24] *Piatnickii I.V., Suhan V.V.* *Maskirovanie i demaskirovanie v analiticeskoi himii (Masking and Demasking in Analytical Chemistry).* – M.: Nauka, 1990.

Поступила в редакцию 27.09.2012 г.