



УДК [543.054 + 541.183] : 546.816

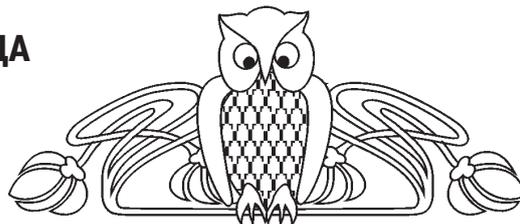
ЭКСТРАКЦИОННОЕ «CLOUD POINT» КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ФАЗАМИ ПАВ

А. А. Мозан¹, А. И. Данчук², С. Ю. Доронин², Р. К. Чернова²

¹Республика Ирак, Мустансирийский университет, Багдад

²Саратовский государственный университет

E-mail: alexandra_danchuk@yahoo.com



Рассмотрен аналитический метод – «экстракция в точке помутнения» применительно к концентрированию и выделению соединений свинца из различных матриц. Дана характеристика применяемых для этих целей ПАВ. Оценены факторы, влияющие на коэффициент, константу распределения и коэффициент концентрирования хелатов в мицеллярные фазы ПАВ. Дана сравнительная характеристика лигандов-комплексобразователей, применяемых для мицеллярной концентрации ионов свинца. Приведены методы определения свинца в мицеллярных экстрактах ПАВ.

Ключевые слова: свинец, экстракция на основе точки помутнения, поверхностно-активные вещества, концентрирование.

Extraction «Cloud Point» Concentration of Lead Compounds by Micellar Surfactant Phases

A. A. Mozan, A. I. Danchuk,
S. Yu. Doronin, R. K. Chernova

It was reviewed an analytical method of lead compounds concentration and their separation from various matrices based on «cloud point extraction». It has been described some surfactants applied for this purpose. The factors, which can effect on distribution constants and concentration factor of chelates into the micellar phase of surfactant were evaluated. The comparative characteristic of complexing ligands used for the micellar concentration of lead ions was given. The methods of lead determination in micellar surfactant extracts were considered.

Key words: lead, «cloud point» extraction, surfactants, concentration.

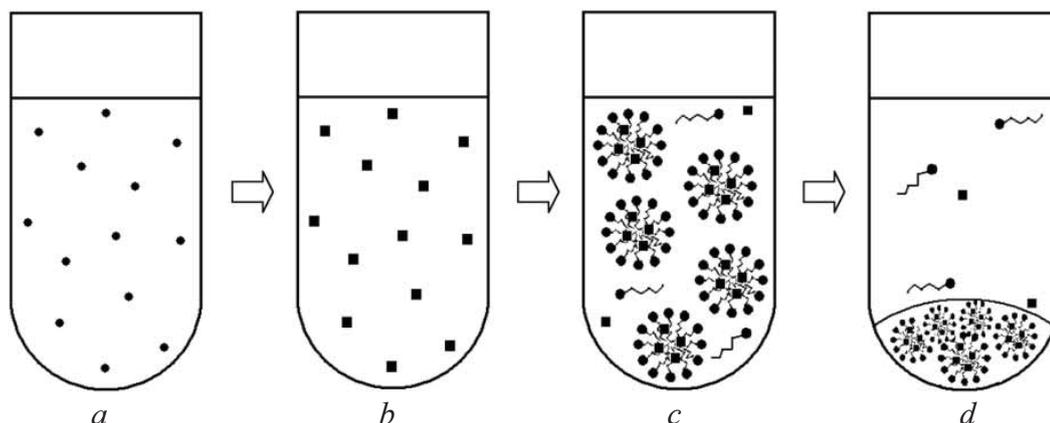
В последние годы возрос интерес к способам разделения и концентрирования ионов металлов мицеллярными системами на основе различных ПАВ («cloud point extraction», СР-экстракция). Это обусловлено достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при малых объемах проб; возможностью концентрирования гидрофильных и гидрофобных субстратов; непосредственным определением металлов в мицеллярных экстрактах ПАВ; простотой и экономичностью метода. В методологии СР-экстракции применяют разбавленные растворы недорогих ПАВ, которые в сравнении с органическими экстрагентами не летучи, не горючи и наименее токсичны. Кроме того, малый объем ПАВ-насыщенной мицеллярной фазы (0,2–0,5 мл), высокие, как правило, коэффициенты

распределения ионов металлов в виде их комплексов с органическими лигандами обуславливают высокую эффективность такой методологии по сравнению с классической экстракцией органическими растворителями.

Основным ограничением СР-экстракции металлов, которые могут находиться в ионной форме или в виде комплексных соединений, является относительно низкий коэффициент разделения, наблюдаемый для некоторых хелатов металлов. Однако применение высокогидрофобных лигандов способно устранить этот недостаток [1, 2]. К настоящему времени разработаны методы СР-экстракции и определения в экстрактах более 20 ионов металлов в самых разнообразных объектах.

Эффект фазового разделения в системах соединения металлов – ПАВ может быть достигнут применением растворов неионных или амфотерных ПАВ с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В этом случае разделению фаз способствует нагревание. Вторым вариантом для концентрирования металлов является применение растворов анионных ПАВ с высокой концентрацией кислоты – фактора, также вызывающего фазовое разделение [3].

Схематично СР-концентрирование металлов в мицеллярную фазу представлено на рисунке. Первоначально к исследуемому раствору, содержащему ион металла, добавляют, как правило, органический лиганд. Затем, после образования прочных комплексов металла с лигандом (как окрашенных, так и бесцветных), в систему вводят ПАВ. Добавляют, при необходимости, посторонние электролиты (неэлектролиты) и, как правило, нагревают выше температуры помутнения: происходит фазовое разделение, которое может быть ускорено центрифугированием. Охлаждение полученного раствора способствует образованию более вязкой мицеллярно-насыщенной фазы ПАВ, которую легче отделить от водной (обедненной ПАВ) фазы.



Схематическое изображение СР-экстракции металлов [4]: *a* – раствор иона металла с низкой концентрацией; *b* – хелаты металлов, образованные путем добавления комплексообразующего реагента в матрицу раствора; *c* – концентрирование комплексов металлов в мицеллах ПАВ; *d* – выделение мицеллярно-насыщенной фазы после нагрева и центрифугирования

Для количественного описания эффективности извлечения ионов металлов в виде их комплексов при СР-экстракции определяют соответствующие коэффициенты распределения. При этом учитываются следующие важнейшие факторы:

- константа образования комплекса металла;
- кинетика реакции комплексообразования;
- перенос иона металла или его хелата в мицеллярную фазу.

Проведенные исследования по изучению констант распределения различных хелатов металлов показали, что независимо от природы металла их значения сопоставимы между собой и, как правило, имеют меньшие значения по сравнению с обычной жидкость-жидкостной экстракцией. Последнее обстоятельство связано с большей степенью гидратации мицеллярных фаз по сравнению с индивидуальными органическими растворителями. Эти факты позволяют предположить, что механизм распределения металлов и их комплексов в классическом варианте и СР-экстракции различаются. Так, хелатообразующие реагенты извлекают, вероятно, вследствие специфического взаимодействия, например, образования водородных связей между функциональными группами на хелатирующего агента и эфирным атомом кислорода или ОН-группы неионного ПАВ [5, 6]. Кроме того, при СР-экстракции хелата будет влиять ионная сила раствора, которая не сильно влияет на эффективность извлечения, но облегчает процесс фазового разделения.

Степень выделения металла из водного раствора в мицеллярную фазу, обогащенную

ПАВ, может быть описана коэффициентом распределения D :

$$D = \frac{(C_M)_s}{(C_M)_w},$$

где $(C_M)_s$ – концентрация металла в ПАВ-обогащенной фазе, $(C_M)_w$ – его концентрация в объеме водной фазы после процесса разделения. Коэффициент извлечения E определяется следующим выражением:

$$E = D \left(\frac{V_s}{V_w} \right),$$

где V_s/V_w – соотношение объемов соответственно ПАВ-обогащенной и ПАВ-обедненной фаз. Степень извлечения p определяется выражением:

$$p = \frac{D}{D + (V_w/V_s)}.$$

Коэффициент концентрирования (CF) также является важным параметром. Он может быть определен как отношение между первоначальным объемом матрицы образца и объемом ПАВ-обогащенной фазы:

$$CF = \frac{V_{matrix}}{V_s}.$$

Однако если массоперенос металла в мицеллярную фазу не является количественным, он может быть лучше представлен коэффициентом обогащения EF и может быть рассчитан как отношение угловых коэффициентов калибровочных кривых до и после концентрирования.

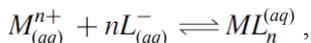
В работе [7] рассмотрены равновесия мицеллярной экстракции (солюбилизации) некоторых аналитических реагентов и их соединений с ионами металлов в водных растворах неионных ПАВ. Этот процесс включает в себя несколько



равновесий. Кислотная диссоциация хелатообразующего лиганда:



и формирование гидрофобных комплексов с ионом металла:



Константа распределения K_d , общая константа образования β_n и константа кислотной диссоциации K_a хелатообразующего лиганда в водной фазе задаются уравнениями:

$$K_d = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_{aq}}, \quad (1)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}][L^-]^n}, \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}. \quad (3)$$

Объединяя уравнения (1) – (3), получаем:

$$\frac{[ML_n]_s}{[M^{n+}]_{aq}} = K_d \beta_n K_a^n [HL]^n [H^+]^{-n}, \quad (4)$$

так как коэффициент распределения D описывается уравнениями:

$$D = \frac{(C_M)_s}{(C_M)_{aq}} = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}]_{aq} + [ML_n]_{aq}} \quad (5)$$

при условии, что $[M^{n+}]_w > [ML_n]_w$, комбинируя уравнения (4) и (5), получаем:

$$D = K_d \beta_n K_a^n [HL]^n [H^+]^{-n}. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что коэффициент распределения D зависит от величины константы образования комплексов катионов металла с лигандом, константы кислотной диссоциации, концентрации лиганда и pH. Эти факторы могут быть использованы для эффективного контроля экстракции ионов металлов и поэтому должны быть предварительно оценены количественно.

В настоящей работе рассмотрены способы СР-концентрирования соединений свинца мицеллярными фазами ПАВ, применительно к определению микроколичеств этого элемента в различных объектах. Как известно, свинец является одним из наиболее токсичных металлов: оказывает канцерогенное, мутагенное гонадотоксическое действие, вызывает поражение нервной систем, заболевание крови и сосудов [8]. Неорганические соединения свинца нарушают обмен веществ и являются ингибиторами ферментов. Свинец также способен замещать кальций в костях, накапливаясь в них, создавая в организме

постоянный источник отравления. Кроме того, свинец отрицательно влияет на почвенную и водную биоту [9, 10].

Низкие значения ПДК_{РБ} в объектах окружающей среды (0,03 мг/л для воды; 0,001 мг/м³ для воздуха; 130 мг/кг ОДК для почв), требуют разработки высокочувствительных методик определения этого элемента, что невозможно без предварительного концентрирования. Эта проблема решается применением СР-экстракции различных комплексов свинца.

В таблице приведены данные по СР-концентрированию соединений свинца с последующим определением различными спектроскопическими методами. Так, применяют варианты пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (№ 1, 6, 9, 10, 14, 16–19, 21, 28–31, 33, 34), ААС с термораспылением (№ 2, 3, 8, 11); ААС с электротермической атомизацией в графитовой печи (№ 5, 12, 13, 24–26); спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой и масс-селективным (№ 23) и оптическим (№ 4, 9, 15, 20, 27) детекторами. Реже применяют спектрофотометрию (№ 7, 22, 32).

Для формирования мицеллярных фаз при СР-концентрировании свинца преимущественно применяют Тритон X-114, единичные работы посвящены использованию для этой цели Тритона X-100 (№17) и ЦТАБ (№ 32). В качестве лигандов исследованы пиридилазосоединения (№ 1–5), тиазолилазосоединения (№ 6–8), дитиокарбаматы (№ 9–15), дитизонаты (№ 16–18), 8-оксихинолинаты (№ 19–22), диэтилдитиофосфаты (№ 23–27), основания Шиффа (№ 28–30) и другие органические соединения (№ 31–34).

Наилучшие пределы обнаружения достигаются применением дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов в сочетании ААС (0,04 мкг/л, № 11) и ИСП-МС (0,004 мкг/л, № 11).

Вышеуказанными методами свинец определяют: в воде питьевой, природной (грунтовой, озерной, речной, морской), минеральной, водопроводной, сточной, промышленной очищенной, пластовой, канализационной (№ 1, 2, 5, 6, 8–12, 15–21, 23, 27, 28, 32–34); продуктах питания: меде, креветках, чае, рисе, укропе, салате, шпинате, капусте, вине, рыбных консервах, томатном соусе (№ 7, 13, 18, 22, 29, 32, 34); биологических объектах: моче, крови, тканях устриц, печени и мышцах акул, волосах человека, костной муке (№ 1, 14, 24–29, 37, 38); почвах, илах, минералах (№ 3, 4, 29, 30); листьях табачных и персиковых растений (№ 27, 32); и других объектах: удобрениях, снеге, амальгамных сплавах, пыли, аэрозолях, катализаторах (№ 28, 30, 34).



Варианты СР-концентрирования и последующего определения свинца в различных объектах

№	Определяемый металл	Реагент ¹ (лиганд)	ПАВ-экстрагент (добавка)	Метод определения ² , модификатор	Метрологические ³ характеристики	Объект	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8
Лиганды – пиридилазосоединения							
1	Pb	ПАН	Тригон X-114	ПААС, 0,5 М HNO ₃ в этаноле	ПрО = 5,27 мкг/л, ГГ: 7,5 – нг/мл – 3,5 мкг/мл, Sr = 1,6%, D = 30	Биологические жидкости, вода	[11]
2	Cd, Cu, Pb	ПАН	Тригон X-114	ПААС, 1% HNO ₃ в этаноле	ПрО = 0,43 мкг/л, ГГ: 5,0 – 50 мкг/л, D = 21	Минеральная вода	[12]
3	Pb	ПАН	Тригон X-114	ПААС, (рН=8, 0,1 М ПАН, 0,5% Тригон X-114)	ПрО = 8 мкг/л, ГГ: 20 – 300 мкг/л, D = 35	Почвы, воды	[13]
4	Pb, Zn	ПАН (1) 5-Вг-РАДАР (2)	Тригон X-114	ИСП-ОЭС, HNO ₃	ПрО = 69 мкг/л Pb (1) ПрО = 40 мкг/л Pb (2), ГГ: 100 – 5000 мкг/л (1,2)	Доломит, костная мука	[14]
5	Pb	5-Вг-ПАДАП	Тригон X-114	ЭТААС, 0,1 М HNO ₃ в метаноле	ГГ: 0,08 – 30 мкг/л, D = 50	Грунтовая и речная вода	[15]
Лиганды – тиазолилазосоединения							
6	Pb, Cd	ТАН	Тригон X-114	ПААС, 3 М HCl	ПрО = 4,5 мкг/л, ГГ: 25 – 2000 мкг/л, D = 15,1	Минеральная, озерная и речная вода	[16]
7	Pb, Cd	7-(6-метокси-2-бензоти-олилазо)-8-оксихинолин	Тригон X-114	СФМ, этанол	ПрО = 3,9 мкг/л, ГГ: 5 – 100 мкг/л, D = 114	Мед	[17]
8	Pb, Cd	ТАС	Тригон X-114	ПААС, 1% HNO ₃ в этаноле	ПрО = 1,05 мкг/л, D = 56	Питьевая вода	[18]
Лиганды – дигиокарбамагты							
9	Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni	АПДК	Тригон X-114	ИСП-ОЭС, ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	–	Озерная и речная воды	[19]
10	Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Fe	АПДК	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	ГГ: 20 – 20 мкг/л	Речная вода	[20]
11	Pb	АПДК	Тригон X-114	ТС-ПААС, 10% HNO ₃ в 20%-ном метаноле	ПрО = 0,04 мкг/л, ГГ: 0,1 – 5 мкг/л, D = 13	Речная вода, моча	[21]
12	Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	АПДК	Тригон X-114	ЭТААС, 0,2 М HNO ₃ в метаноле	ПрО = 0,01 мкг/л, ГГ: 0,04 – 1,30 мкг/л, D = 200	Морская и природная воды	[22]
13	Pb	АПДК	Тригон X-114	ЭТААС, ацетонитрил	ПрО = 0,045 мкг/л, ГГ: 0,2 – 4 мкг/л, D = 22,5	Креветки, чай, рис, персик листья	[23]



Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
14	Pb	АПДК, ДДТК	Тригон X-114	ПААС, 0,1 М HNO ₃ в этаноле	PrO = 1,14 мкг/л, ГГ: 5 – 20 мкг/л, Sr = 0,93- 8,31%	Кровь человека	[24]
15	Ni, Cd, Pb, Cu	ДДТК	Тригон X-114	ИСП-ОЭС, 1% HNO ₃ в метаноле	PrO = 2,1 мкг/л, ГГ: 0 – 50 мкг/л, D = 20,4	Морская и пластовая вода	[25]
Лиганды – дитизон и его производные							
16	Pb	Дитизон	Тригон X-114, октанол	ПААС, pH = 3,5, ω(ПАВ) = 0,05% 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 4,3 мкг/л	Речная и озерная вода	[26]
17	Pb	Дитизон	Тригон X-100	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 4 мкг/л, D = 43	Воды	[27]
18	Pb, Co, Cu	Фенилтио-карбазид	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 3,42 мкг/л, ГГ: 0,5 – 10 мкг/л, D = 25	Водопроводная, морская воды, мед, рыбные консервы, черный и зеленый чай, томатный соус	[28]
Лиганды – 8-оксихинолин и его производные							
19	Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Cd, Co, Ni, Zn	8-Оксихино-лин	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 0,167 мкг/л, ГГ: 2,5 – 4500 мкг/л, D = 100	Сточная, очищенная вода	[29]
20	Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cu	8-Оксихино-лин	Тригон X-114	ИСП-ОЭС	PrO = 0,34 мкг/л, ГГ: 4 – 280 мкг/л, D = 10,54	Речная вода	[30]
21	Co, Pb	8-Оксихино-лин	Тригон X-114	ПААС, 0,1 М HNO ₃ в этаноле	PrO = 0,44 мкг/л, ГГ: 5 – 20 мкг/л, D = 50	Канализационные, сточные воды	[31]
22	Pb, Cd	7 - (6-метокси-2-бензотиазо-пилазо)-8-оксихинолин	Тригон X-114	СФМ, этанол	PrO = 0,19 мкг/л, ГГ: 0,32 – 7,5 мкг/л, D = 114	Мед	[17]
Лиганды – диэтилдитиофосфат (DDTP)							
23	Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb, Se	ДЭДФ	Тригон X-114	ИСП-МС, 1% HNO ₃ в метаноле	PrO = 0,004 мкг/л, ГГ: 0,01 – 0,5 мкг/л, D = 28	Речные, морские и промышленные воды	[32]
24	Cd, Pb	ДЭДФ	Тригон X-114	ЭТААС, 0,1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 40 нг/л, D = 18	Печень акулы, мышцы	[33]
25	Pb, Cd	ДЭДФ	Тригон X-114	ЭТААС, 0,1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 40 нг/л, D = 16	Моча	[34]



Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
26	Cd, Pb, Pd	ДЭДТФ	Тригон X-114	ЭТААС, 0,1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 0,08 мкг/л, ГГ: 0,2 – 2,5 мкг/л, D = 34	Кровь человека	[35]
27	As, Bi, Cd, Pb	ДЭДТФ	Тригон X-114	ИСП-ОЭС, 0,70 М HNO ₃	PrO = 0,28 мкг/л, ГГ: 5 – 25 мкг/л, D = 14	Вода, ткани устриц, моча, табачные листья, вино, удобрения	[36]
Лиганды – основания Шиффа							
28	Ag, Zn, Pb	2-(((1Н-бензо [D] имидазол-2-ил)метокси) метил)-1Н-бензо [D] имидазол	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 2,8 мкг/л, ГГ: 8 – 900 мкг/л, D = 30	Сточные воды, амальгамные сплавы, кровь	[37]
29	Cd, Pb, Pd,	Бис(((1Н-бен-зо-[D] имида-зол-2-ил)этил) сульфан	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 1,6 мкг/л, D = 30	Радиохимические отходы, овощи, кровь и моча	[38]
30	Pd, Pb	Диметил-глиоксим	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 1,4 мкг/л, D = 44	Пыль улиц, почвы, катализаторы, аэрозоли	[39]
Лиганды – другие органические соединения (кетоны, кислоты, основания)							
31	Pb	ПМБП	Тригон X-114	ПААС, метанол	PrO = 1,49 мкг/л, ГГ: 5 – 200 мкг/л, D = 110	Отходы, дождевая и водопроводная вода, волосы человека, моча, коровья печень	[40]
32	Pb	Бромпирагал-лоловый красный	ЦТАБ	СФМ, диметилформамид	PrO = 0,4 мкг/л, ГГ: 0,1 – 400 мкг/л, D = 20	Салат, шпинат, капуста, петрушка, укроп, чай, рис, волосы человека, печень, курица и вода	[41]
33	Pb	Крезильовый синий	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в этаноле	PrO = 0,33 мкг/л осадка, PrO = 7,5 мкг/л воды, D = 25	Минеральная, водопроводная и озерная вода, илы	[42]
34	Cd, Cu, Pb, Fe	2,6-диамино-4-фенил-1,3,5-триазин	Тригон X-114	ПААС, 1 М HNO ₃ в метаноле	PrO = 1,33 мкг/л, ГГ: 20 – 320 мкг/л, D = 25	Снег, водопроводная вода, рисовая мука и чай	[43]

Примечание. ¹ПАН – 1-(2-пиридилazo)-2-нафтол, ТАН – 1-(2-тиазолилazo)-2-нафтол, ПАР – 4-(2-пиридилazo)резорцин, 5-Br-ПАДАП – 2-(5-бромо-2-пиридилazo)-5-(диэтиламино)фенол, АПДК – аммония пирролиндитиокарбамаг, ДДТК – диэтилдитиокарбамаг, ДЭДТФ – О,О-диэтилдитиофосфат, ПМБП – 1-фенил-3-метил-4-бензоллил-5-пиразолон; ²ПААС – пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, СФМ – спектрофотометрия, ИСП-ОЭС – спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с оптическим детектором, ИСП-МС – ИСП с масс-селективным детектором, ЭТААС – электротермический вариант ААС; ³PrO – предел обнаружения, ГГ – градуировочный график.



Список литературы

1. Quina F. H., Hinze W. L. // *Ind. Eng. Chem. Research*. 1999. Vol. 38, № 11. P. 4150–4168.
2. Pramauro E., Prevot A. B. // *Pure Appl. Chem*. 1995. Vol. 67, № 4. P. 551–559.
3. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. // *Anal. Chem*. 1999. Vol. 71, № 20. P. 4519–4526.
4. Bezerra M. A., Arruda M. A. Z., Ferreira S. L. C. // *Appl. Spectroscopy Rev*. 2005. Vol. 40. P. 269–299.
5. Tani H., Kamidate T., Watanabe H. Micelle-mediated extraction // *J. Chrom. A*. 1997. Vol. 780, № 1–2. P. 229–241.
6. Akita S., Takeuchi H. // *J. Chinese Inst. Chem. Engin*. 1999. Vol. 30, № 4. P. 273–281.
7. Hoshino H., Saitoh T., Taketomi H., Yotsuyanagi T., Watanabe H., Tachikawa K. // *Anal. Chim. Acta*. 1983. Vol. 147, № 1. P. 339–345.
8. Вредные вещества в промышленности : справочник / под ред. Н. В. Лазарева. Л. : Химия, 1977. 444 с.
9. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленности. Л. : Химия, 1987. 190 с.
10. Свинец в окружающей среде / под ред. В. В. Добровольской. М. : Наука, 1987. 180 с.
11. Mohammadi S. Z., Shamspur T., Afzali D., Taher M. A., Baghelani Y. M. // *Arab. J. Chem*. 2011. doi:10.1016/j.arabj.2011.07.003.
12. Coelho L. M., Bezerra M. A., Arruda M. A. Z., Bruns R. E., Ferreira S. L. C. // *Sep. Sci. Technol*. 2008. Vol. 43. P. 815–827.
13. Tavallali H., Asrari E., Attaran A. M., Tabandeh M. // *Intern. J. of ChemTech Research*. 2010. Vol. 2, № 3. P. 1731–1737.
14. Borkowska-Burnecka J., Szymczycha-Madeja A., Zyrnicki W., Hazard J. // *Mater*. 2010. Vol. 182. P. 477–483.
15. Chen J., Xiao S., Wu X., Fang K., Liu W. // *Talanta*. 2005. Vol. 67. P. 992–996.
16. Silva E. L., Roldan P. dos Santos // *J. Hazard. Mater*. 2009. Vol. 161. P. 142–147.
17. Khammas Z. A.-A., Ghali A. A., Kadhim K. H. // *Intern. J. Chem. Sci*. 2012. Vol. 10. P. 1185–1204.
18. Portugal L. A., Ferreira H. S., Santos W. N. L., Ferreira S. L. C. // *Microchem. J*. 2007. Vol. 87. P. 77–80.
19. Giokas D. L., Eksperianova L. P., Blank A. B., Karayannis M. I. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 505. P. 51–58.
20. Giokas D. L., Paleologos E. K., Karayannis M. I. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 537. P. 249–257.
21. Wu P., Zhang Y., Lv Y., Hou X. // *Spectrochim. Acta B*. 2006. Vol. 61. P. 1310–1314.
22. Meeravali N. N., Reddy M. A., Kumar S. J. // *Anal. Sci*. 2007. Vol. 23. P. 351–356.
23. Nan J., Jiang Y., Yan X.-P. // *J. Anal. At. Spectrom*. 2003. Vol. 18. P. 946–950.
24. Shah F., Kazi T. G., Afridi H. I., Naeemullah K., Arain M. B., Baig J. A., Hazard J. // *Mater*. 2011. Vol. 192. P. 1132–1139.
25. Escaleira L. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Fa'tima M., Carvalho B., Bezerra M. D. A. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem*. 2009. Vol. 89. P. 515–527.
26. Wen X., Deng Q., Ji S., Yang S., Peng L. // *Microchem. J*. 2012. Vol. 100. P. 31–35.
27. Wen X., Zhao Y., Deng Q., Ji S., Zhao X., Guo J. // *Spectrochim. Acta A*. 2012. Vol. 89. P. 1–6.
28. Citak D., Tuzen M., // *Food Chem. Toxicol*. 2010. Vol. 48. P. 1399–1404.
29. Farajzadeh M. A., Fallahi M. R. // *Anal. Sci*. 2006. Vol. 22. P. 635–639.
30. Zhao L., Zhong S., Fang K., Qian Z., Chen J., Hazard J. // *Mater*. 2012. Vol. 239–240. P. 206–212.
31. Kazi N. T. G., Shah F., Afridi H. I., Khan S., Arian S. S., Brahman K. D. // *J. Anal. Methods Chem*. 2012. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/713862>. (ID 713862).
32. Silva M. A. M., Frescura V. L. A., Curtius A. J. // *Spectrochim. Acta B*. 2000. Vol. 55. P. 803–813.
33. Maranhao T. A., Borges D. L. G., Veiga M. A. M. S., Curtius A. J. // *Spectrochim. Acta B*. 2005. Vol. 60. P. 667–672.
34. Maranhao T. A., Martendal E., Borges D. L. G., Carasek E., Welz B., Curtius A. J. // *Spectrochim. Acta B*. 2007. Vol. 62. P. 1019–1027.
35. Borges D. L. G., Veiga M. A. M. S., Frescura V. L. A., Welz B., Curtius A. J. // *J. Anal. At. Spectrom*. 2003. Vol. 18. P. 501–507.
36. Santos Depoi F., Oliveira T. C., Moraes D. P., Pozebon D. // *Anal. Methods*. 2012. Vol. 4. P. 89–95.
37. Ghaedi M., Shokrollahi A., Niknam K., Niknam E., Derki S., Soylak M. // *J. AOAC Intern*. 2009. Vol. 92. P. 907–913.
38. Ghaedi M., Shokrollahi A., Niknam K., Niknam E., Najibi A., Soylak M., Hazard J. // *Mater*. 2009. Vol. 168. P. 1022–1027.
39. Bakircioglu D. // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2012. Vol. 19. P. 2428–2437.
40. Manzoori J. L., Abdolmohammad-Zadeh H. // *Acta Chim. Slov*. 2007. Vol. 54. P. 378–384.
41. Madrakian T., Siri R. // *Acta Chim. Slov*. 2011. Vol. 58. P. 288–294.
42. Surme Y., Narin I., Soylak M., Yuruk H., Dogan M. O. // *Microchim. Acta*. 2007. Vol. 157. P. 193–199.
43. Citak D., Tuzen M. // *J. AOAC Intern*. 2012. Vol. 95. P. 1170–1175.