

УДК 543.41+543.424

Н. І. Смик, І. Ю. Сопільняк, О. А. Запорожець

ВИЗНАЧЕННЯ РУХЛИВИХ ФОРМ ЦИНКУ В ҐРУНТАХ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

На основі нековалентно закріпленого на силікагелі 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу запропоновано сорбційно-спектрофотометричний і візуальний тест-методи для визначення в чорноземах найбільш токсичних форм і загальної концентрації рухливих форм цинку. Методи апробовано при аналізі зразків ґрунту, правильність результатів перевірено методом введено-знайдено.

Вступ

З розвитком промисловості, транспорту, великих міст, використанням інтенсивних методів ведення сільського господарства проблема раціонального використання земель, збереження родючості ґрунтів та підтримання оптимального санітарно-гігієнічного стану земельних угідь набуває все більшого значення. Інтенсивний характер землекористування та особливе значення ґрунту як компонента природного середовища передбачають необхідність постійного контролю за його станом. Зокрема, суворого контролю потребує вміст важких металів через їх високу токсичність для живих організмів у відносно низьких концентраціях, високу здатність до біокумуляції та участі у біологічних процесах. Серед важких металів, що мають біологічну активність, чинне місце посідає цинк. В

організм людини та тварин цей метал потрапляє переважно з рослинною їжею, куди в свою чергу, він поступає з ґрунту. Транслокаційний показник шкідливості ґрунтів [1,2], що віддзеркалює ланцюг „ґрунт–рослина–їжа”, визначається за накопиченням при кількісному переході мікроелементів з однієї ланки ланцюга в іншу. В зв'язку з цим, оцінювання загального вмісту у ґрунті розчинних рухливих і здатних до поглинання рослинами форм важких металів є важливим завданням сучасної аналітичної хімії.

В ґрунтах, внаслідок гідролізу, гідролітичної полімеризації та комплексоутворення з різними сполуками, в тому числі, з органічною складовою ґрунту [3,4], цинк знаходиться у формах, які істотно розрізняються за рухливістю й токсичністю. Найбільш поширеними екстрагентами для вилу-

чення рухливих форм цинку з ґрунту типу «чорнозем звичайний» є 1,0 моль/л HNO_3 та ацетатно-амонійний буферний розчин з рН 6,0 [5]. При обробленні ґрунту першим екстрагентом з ґрунту у розчин переходить потенційний запас цинку, зокрема, водорозчинні, обмінні, частково сорбовані аморфними гідроксидами феруму форми, а також більш важкорозчинні його сполуки. Другий розчинник вилучає лише ті форми, які зв'язані з органічною складовою ґрунту і є потенційно найбільш небезпечними через здатність поглинатися рослинами [6].

Стандартний прийом агрохімічного аналізу, що застосовується для отримання ґрунтових витяжок, полягає у настоюванні проби ґрунту з екстрагентом впродовж доби, або в інтенсивному збовтуванні суміші на ротаторі впродовж 1 год [7]. Застосування ультразвуку (УЗ) при отриманні ґрунтових витяжок з чорноземів прискорює пробопідготовку в 6–60 разів [8].

Для визначення вмісту важких металів у витяжках ґрунту запропоновано спектроскопічні [9], атомно-абсорбційні [10] та вольтамперометричні [11] методи. Кожен з цих методів має свої переваги, але всі вони передбачають застосування більш складного лабораторного обладнання, залучення кваліфікованого персоналу та значних витрат часу. В останні роки досить інтенсивно розвивається новий напрям аналітичної хімії, пов'язаний із розробленням та застосуванням твердофазних реагентів (ТР), зокрема, на основі нековалентно іммобілізованих на кремнеземах органічних аналітичних реагентів [12,13,14]. Такі реагенти найбільшою мірою відповідають вимогам, що висуваються до методів аналізу на місці відбору проби (on site) [13], а саме, висока чутливість та вибірковість у поєднанні з економічністю, екологічною безпечністю та мінімальною пробопідготовкою. Одним з найбільш чутливих ТР для сорбційно-спектроскопічного (ССФ) та візуального тест-визначення (ВТ) цинку в природних і питних водах виявився 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол (ТАН), іммобілізований на поверхні високодисперсного кремнезему (СГ) [15]. Для аналізу ґрунтів цей реагент раніше не було застосовано.

В наданій роботі досліджено розподіл форм Zn(II) , що співіснують в ацетатно-амонійній витяжці ґрунту типу «чорнозем звичайний», їх взаємодію з іммобілізованим на поверхні силікагелю ТАН (ТАН-СГ) та вплив УЗ опромінення проби на вилучення цинку з метою розробки візуального тест-методу для визначення у чорноземі вмісту найбільш токсичної рухливої форми цинку та встановлення його транслокаційного показника.

Експериментальна частина

Реагенти

В роботі використовували ТАН, синтезований та очищений за методикою [16]. Силікагель марки L 40/100 (Чехія) промивали послідовно

хлороводневою кислотою 1:1 та бідистильованою водою до негативної реакції на Cl^- -іони. Гексановий 0,4 ммоль/л розчин ТАН готували за наважкою. Силікагель модифікували ТАН за методикою [17]. В роботі використовували ТАН-СГ з ємкістю за модифікатором (а) 25 мкмоль/г. Вихідні розчини солей металів (0,1 моль/л) готували за наважкою та стандартизували комплексометрично [18], менш концентровані розчини одержували з вихідних розбавленням бідистильованою водою або розчином відповідної кислоти безпосередньо перед виконанням експерименту. Розчин етилендіамінтетраацетату натрію (Трилон Б) з концентрацією 1,0 ммоль/л готували розчиненням точної наважки препарату кваліфікації «ос.ч.». Гумат натрію вилучали з ґрунтів за методикою [19]. Використовували HNO_3 , KOH , HAc , NaAc , $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації «х.ч.» без додаткового очищення. Амонійно-ацетатну буферну суміш з рН 6,0 готували за методикою [20]. Для цього 26,0 мл концентрованої HAc ($\rho=1,061$ г/мл) вміщували в стакан ємкістю 500 мл, розбавляли до 150 мл бідистильованою водою, додавали 21,0 мл концентрованого NH_3 ($\rho=0,885$ г/мл) та 70 мл бідистильованої води, перемішували та доводили до рН 6,0 на рН-метрі. Отриманий розчин кількісно переносили в мірну колбу ємкістю 250,0 мл і доводили бідистильованою водою до мітки. Модельні розчини для дослідження реакційної здатності різних форм цинку за відношенням до ТАН-СГ отримували так: в стаканчики ємкістю 50 мл вносили 0,1–2,0 мл 0,1 ммоль/л або 0,1–1,0 мл 10 мкмоль/л розчину Zn^{2+} , додавали по 0,5 мл буферного розчину з рН 6,0, 1,0 мл 10 мкмоль/л розчину Трилону Б та розрахований об'єм бідистильованої води до загального об'єму 10,0 мл. Для приготування імітацій ґрунтових витяжок в мірні колби ємкістю 25,0 мл вносили 18,0 мл розчину гумату натрію, 2,0 мл буферного розчину з рН 6,0, розраховану кількість розчинів Zn(II) , заважаючих іонів металів та маскуючих реагентів, доводили до мітки бідистильованою водою.

Апаратура

Кислотність розчинів контролювали іонімометром ЕВ-74 (Білорусь) зі скляним рН-чутливим електродом та хлоридосрібним електродом порівняння. Спектри поглинання розчинів і сорбентів та дифузійного відбиття сорбентів вимірювали спектрофотометрами СФ-46 (Росія), Specord M-40 UV VIS (Німеччина), світлопоглинання сорбентів у тонкому шарі ($l=0,1$ мм) реєстрували фотоелектроколориметром КФК-3 (Росія). Ультразвукове оброблення розчинів здійснювали на установці УЗДН-А (Україна) із зондовим магнітострикційним опромінювачем, частота звукових коливань 22 кГц, робоча інтенсивність джерела ультразвуку 3,8 Вт/см². Вольтамперометричні дослідження здійснювали із застосуванням аналізатора АВА-2

(Росія). Вимірювання атомної абсорбції виконували із застосуванням спектрофотометра «Сатурн» (Росія).

Процедури

Дослідження сорбції цинку(II) в статичному режимі проводили за методикою, наведеною у роботі [15]. Залишкову або рівноважну концентрацію Zn(II) визначали методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії (ПААС) в полум'ї ацетилен:повітря 1:2 при 213,9 нм. Величину сорбції (Г, %), ємкість сорбенту за визначуваною речовиною (а, моль/г) та коефіцієнт розподілу Zn(II) (D, л/г) розраховували за формулами, наведеними в [21].

Для отримання витяжок ґрунту наважку попередньо висушеного та просіяного зразку ґрунту вміщували у стакан ємкістю 100 мл, заливали екстрагентом у співвідношенні 1:10 ($m_{\text{ґрунту}}:V_{\text{розчину}}$) та інтенсивно перемішували магнітною мішалкою впродовж однієї години (при отриманні витяжки за стандартним агрохімічним методом) або обробляли ультразвуком впродовж 1–40 хв. Розчин відфільтровували та аналізували.

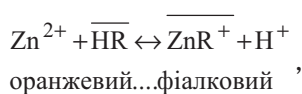
Вміст рухливих форм цинку визначали інверсійно-вольтамперометричним методом: накопичення проводили на вуглесталовому електроді з солянокислого розчину при потенціалі –1450 мВ, анодний пік реєстрували в діапазоні потенціалів від –1150 до –850 мВ, заважаючий вплив іонів Cu(II) усували додаванням 20-кратного надлишку Ga(III). Загальний вміст цинку у витяжці визначали ПААС методом. Вміст кожної, із співіснуючих в модельних розчинах, форм Zn(II) розраховували за допомогою комп'ютерної програми Visual MINTEQ з урахуванням складу та констант стійкості всіх можливих за цих умов комплексних сполук.

Результати досліджень та їх обговорення

Взаємодія ТАН-СГ з цинком(II) в ацетатно-амонійному розчині

Встановлено, що кількісна сорбція цинку з ацетатно-амонійного розчину при рН 6,0 досягається за умов: $a_{\text{ТАН}}=25$ мкмоль/г, $\tau=10$ хв, $m_{\text{мін}}=0,05$ г. Максимальний коефіцієнт розподілу цинку(II) становить $4,9 \cdot 10^3$ мл/г ($V/m=600$ мл/г).

Раніше [15] було встановлено, що вилучення цинку з водних розчинів відбувається за комплексуючим механізмом згідно зі схемою:



де $\overline{\text{HR}}$ – іммобілізований ТАН.

Відомо [22], що серед компонентів, які одночасно із цинком вилучаються з ґрунтів азотною кислотою та ацетатно-амонійним буфером, лише кобальт(II), купрум(II), ферум(III), меркурій(II)

та аргентум(I) утворюють у розчинах забарвлені комплексні сполуки зі співвідношенням компонентів 1:1, а отже можуть вилучатися іммобілізованим ТАН і заважати визначенню Zn. Дослідження впливу цих іонів на вилучення цинку(II) показало, що при рН 3,0–7,0 Hg(II), Ag(I) та Co(II) при концентрації $\leq 0,5$ мг/л не взаємодіють з ТАН-СГ. За цих умов Fe(III) з іммобілізованим ТАН утворює інтенсивно забарвлені комплекси. Втім, при вмісті ≤ 10 мг/л у присутності 10 ммоль/л NaF ферум не сорбується модифікованим сорбентом і не заважає визначенню цинку.

За оптимальних умов сорбції цинку ацетат-іони при їх концентрації $\leq 0,1$ моль/л та NH_4^+ при концентрації $\leq 0,01$ моль/л практично не впливають на комплексоутворення на межі розділу фаз. Тому, при подальших дослідженнях необхідне рН 6,0 створювали ацетатним буферним розчином з концентраціями, ммоль/л: 50 (CH_3COO^-), 10(NH_4^+) [20].

Комплекс Zn(II) з іммобілізованим ТАН інтенсивно забарвлений (рис. 1), світлопоглинання тонкого шару сорбентів ($l=0,1$ см) при $\lambda=620$ нм лінійно зростає із збільшенням кількості адсорбованого металу, що покладене в основу сорбційно-спектрофотометричної методики визначення вмісту цинку в ацетатно-амонійному розчині з МВ 0,10 мг/кг. Видно, що розроблену методику можна застосовувати для контролю транслокаційного показника ґрунту за цинком (23 мг/кг [1]).

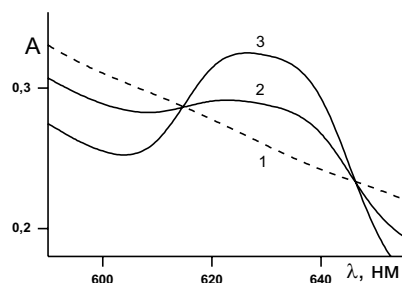


Рис. 1. Спектри поглинання ТАН-СГ за відсутності (1) та у присутності Zn^{2+} (2,3). $C(\text{Zn}^{2+})$, мкмоль/л: 1,5 (2); 2,9 (3); рН 6,0; $t=15$ хв

Візуальне тест-визначення цинку у ґрунтових витяжках

Зі збільшенням адсорбованого цинку колір ТАН-СГ змінюється від світло-помаранчевого до малиново-фіалкового, що було покладене в основу візуального тест-методу напівкількісного визначення цинку у витяжках ґрунтів. Аналітичним сигналом у ВТ-методиці є відтінок забарвлення ТР [14]. Тому для врахування суб'єктивного фактора людського зору, обґрунтування діапазону лінійності й кроку шкали використовували залежності зміни координат кольору у системі CIELab від концентрації визначуваного компонента. Шкалу готували таким чином, щоб загальна кольорова відмінність DE [23,24] сусідніх точок відрізнялась на 10 ум.од.

Для розробки стандартної кольорової шкали у стаканчики ємкістю 50 мл вміщували по 10,0 мл стандартних розчинів із вмістом $Zn(II)$ 0; 1,5; 3,5; 6,5; 12 та 16 мкг, додавали по 1,0 мл ацетатного буферного розчину з рН 6,0 та перемішували впродовж 15 хв з 0,05 г ТАН-СП (25 мкмоль/г). Сорбент відокремлювали декантацією. Шкала при зберіганні без доступу повітря стійка впродовж щонайменше 4-х місяців. Межа виявлення (МВ), розрахована методом математичної статистики на основі параметрів розподілу вірогідностей знаходження $Zn(II)$ залежно від його концентрації у пробі за експериментальними частотами виявлення $P(C_i)$ [14,25] становить 0,015 мг/л проби (0,15 мг/кг ґрунту). В експерименті брали участь 12 спостерігачів. Метрологічні характеристики розробленого ВТ методу наведено у табл. 1. Видно, що розроблена методика визначення цинку за чутливістю переважає кращі серед відомих з літератури.

Як відомо, цинк міститься у ґрунтах у формі сполук із карбонат-, гідрокарбонат-, сульфат-, ацетат- і хлорид-іонами, комплексів з гуміновими та фульвокислотами. Біологічна активність і, відповідно, токсичність цих форм різна [26,4]. Тому для розробки методик аналізу ґрунту необхідно було з'ясувати, які саме співіснуючі форми цинку вилучаються ТР з витяжок ґрунту.

З цієї метою вміст цинку в ацетатній витяжці визначали ССФ методом і порівнювали результати із вмістом співіснуючих за цих умов в розчині його форм. Втім, застосування такого підходу ускладнене через значні розбіжності даних літератури щодо значень констант стійкості комплексів Zn з гуміновими речовинами (ГР) – гуміновими та фульво-кислотами (ГК, ФК), оскільки склад цих речовин залежить від умов їх утворення. Інший підхід полягає у застосуванні для вирішення цієї задачі модельних речовин [27, 28]. Однією з кращих моделюючих органічну складову гумусу речовин є Трилон Б (Na_2H_2Y). Завдяки наявності комплексоутворюючих груп, що входять до складу ГР, Трилон Б утворює комплекси з пере-

хідними металами, які близькі за стійкістю до відповідних комплексів з ГК і ФК.

На рис. 2 наведені результати дослідження розподілу різних форм цинку в ацетатному буферному розчині при рН 6,0 залежно від концентрації Трилону Б. Видно, що вміст не зв'язаних у стійкі комплексні сполуки форм цинку зменшується із збільшенням концентрації Трилону Б і при його концентрації 10 мкмоль/л цинк існує лише у формі стійкого комплексу ZnY^{2-} . Для подальшого дослідження було обрано таку концентрацію Трилону Б, при якій в розчині знаходяться співмірні кількості основних співіснуючих форм цинку. На рис. 3 наведено результати визначення вмісту цинку залежно від введеної його кількості. Видно, що ПААС методом реєструється загальний вміст розчинених форм цинку (крива 2). Метод ІВА (крива 1) – чутливий до не зв'язаних та зв'язаних у малостійкі комплекси з органічними та неорганічними лігандами форм цинку. Результати ССФ визначення (крива 3) корелюють із сумарним вмістом аква-, гідроксо- та аміачних комплексів $Zn(II)$, що може свідчити про придатність розробленого ССФ методу для визначення найбільш токсичних форми цинку.

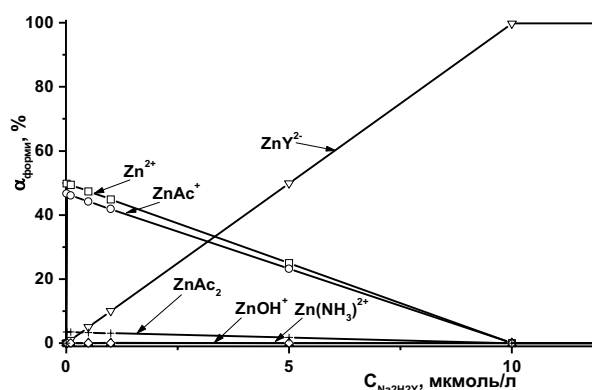


Рис. 2. Вплив концентрації Трилону Б на розподіл співіснуючих форм цинку. С, мкмоль/л: 10 (Zn^{2+}), ммоль/л: 50 (Ac^-), 10 (NH_4^+), рН 6,0

Таблиця 1

Візуальні тест-методи визначення $Zn(II)$ у водних розчинах

Сорбент	МВ, мг/л	Діапазон лінійності шкали, мг/л	Заважаючий вплив сторонніх іонів	Джерело
Піридилазонафтолцелюлоза	0,130	0,13–2,5	Заважають Cd, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Pb	[29]
ПАНВ з КУ-2, дитизон проявка	0,100	0,1–0,5	Не заважають Cu, Cr, Co, Ni, Fe в присутності ДЕДТК	[30]
Zink Test Merckoquant (Merck)	0,100	0,1–5,0	Не вказано	[31]
Целюлозний папір/хром(III)дитизонат	0,05	0,05–500	Не заважають лужні та лужно-земельні метали, Al, Pb	[32]
СГ/1,10-фенантролін, бромфеноловий синій	0,018	0,018–0,300	Не заважають Cd, Fe та Cu в присутності NaF та $Na_2S_2O_3$	[33]
ТАН-СП	0,015	0,02–0,80	Не заважають Hg, Ag, Co, Fe та Cu в присутності NaF та $Na_2S_2O_3$	Розроблений

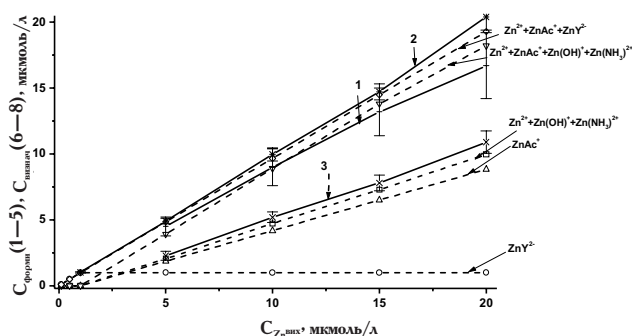


Рис. 3. Вміст основних співіснуючих у модельному розчині форм цинку та результати його визначення ІВА (1), ПААС (2) й ССФ (3) методами при різних введених кількостях. Склад модельного розчину ацетатної витяжки ґрунту: С, ммоль/л: 50 (Ac⁻), 10 (NH₄⁺); мкмоль/л: 1 (Na₂H₂Y); рН 6,0

Визначення транслокаційного показника шкідливості ґрунту

Для визначення транслокаційного показника шкідливості ґрунту ССФ та ВТ методами, виконували попереднє руйнування його комплексів з ГР оброблення проби ультразвуком з частотою V=22 кГц та інтенсивністю I=3,8 Вт/см² впродовж 10 хв [8]. З рис. 4 видно, що при цьому досягається практично повне вилучення цинку з ґрунтових ацетатно-амонійних витяжок.

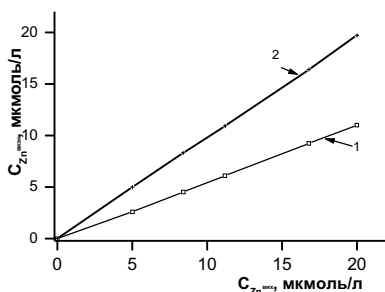


Рис. 4. Вміст цинку в модельному розчині за результатів ССФ методу до (1) та після (2) УЗ оброблення. Склад модельного розчину ацетатної витяжки ґрунту: С, ммоль/л: 50 (Ac⁻), 10 (NH₄⁺); мкмоль/л: 1 (Na₂H₂Y); рН 6,0. Режим УЗ оброблення: V=22 кГц, I=3,8 Вт/см², t=10 хв

Наважку (10,0 г) ґрунту, попередньо перетертого до стану пудри та просіяного крізь сито із отворами діаметром <0,35 мм, вносили у конічну колбу, заливали 100,0 мл ацетатного буферного розчину з рН 6,0 й обробляли ультразвуком за вище вказаних умов. Пробу відфільтрували крізь фільтр “синя стрічка” у суху мірну колбу ємкістю 100,0 мл та доводили буферним розчином до мітки. Розчин перемішували та використовували для аналізу.

Визначення цинку у ґрунтовій витяжці виконували ССФ та візуальним тест-методом із використанням розробленої кольорової шкали. Пра-

вильність перевіряли методами “введено-знайдено” та ПААС. Отримані результати (табл. 2) характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю.

Таблиця 2

Результати визначення цинку у витяжках ґрунту типу “чорнозем звичайний” ССФ, ВТ та ПААС методами (n=3, P=0,95)

№ п/п	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л		
		ССФ*	ВТ*	ПААС
1	0	0,10±0,05	0,15±0,05	0,10±0,01
2	0,65	0,8±0,1	0,9±0,3	0,76±0,05
3	1,04	1,1±0,1	1,2±0,3	1,12±0,05
4	2,15	2,3±0,2	2,4±0,4	2,33±0,03

Примечание: * – після УЗ обробки

Висновки

Розроблений ВТ метод визначення цинку за чутливістю переважає більшість відомих. Порівняно із найбільш чутливих серед запропонованих раніше візуальним тест-методом на основі іммобілізованого на СГ 1,10-фенантроліну в присутності БФС [33], розроблений нами метод не потребує додаткового введення в пробу комплексоутворюючих реагентів, що робить його більш придатним для визначення співіснуючих у витяжках ґрунту найбільш токсичних форм цинку(II). Розроблені ТССФ та ВТ методики за чутливістю поступаються електротермічній ААС методиці з попереднім концентруванням на композиційному сорбенті КХС-2 [10], однак є більш економічними та експресними, оскільки рівновага сорбції встановлюється у 10 разів швидше, а визначення вмісту цинку відбувається безпосередньо у фазі сорбенту, що виключає трудоміські стадії мінералізації матриці. Порівняно з чутливою інверсійно-вольтамперометричною методикою із ртутно-плівковим електродом [11], запропоновані нами методики більш економічні та екобезпечні.

Іммобілізований на силікагелі ТАН взаємодіє лише з аква-, гідроксо- та амоніачними комплексами цинку, що дає можливість виконувати експрес аналіз ґрунтів на вміст найбільш токсичних форм Zn(II).

Застосування ультразвукового оброблення пришвидшує процес вилучення цинку з ґрунту та сприяє руйнуванню його стійких комплексних сполук. Завдяки чому тривалість пробопідготовки при визначенні транслокаційного показника шкідливості ґрунту за цинком скорочується в 6 разів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности (по состоянию на 01.01.1991. Госкомприрода СССР, № 02-2333 от 10.12.90) [електронний

ресурс]. — Режим доступа: <http://www.ecolife.org.ua>

2. Фомин Г.С. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. — М.: Протектор, 2000. — 848 с.

3. Ran Nang, Verloo M. Effect of Various Organic Materials on the Mobility of heavy Metals in soil // Environ. Pollut. — 1985. — Vol.10. — № 4. — P.241-248.

4. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. — М.: Высш. шк., 1994. — 150 с.

5. Практикум по агрохимии / Ред. В.Г. Минеева. — М.: изд-во МГУ, 1989. — 304 с.

6. Руководство по санитарно-химическому исследованию почвы / Ред. Л.Г. Подуновой. — М.: Наука, 1993. — 130 с.

7. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. — М.: ЦИНАО, 1992. — 60 с.

8. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Бакланов А.Н. Атомно-абсорбционное определение металлов в почвах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки // Журн. аналит. хим. — 2002. — Т.57. — № 4. — С.372-379.

9. Запорожець О.А., Кеда Т.Е., Богославец И.М. Сорбционно-спектрометрическое и тест-определение Cu(II) иммобилизованным на силикагеле дитизонатом цинка // Хим. и технология воды. — 2005. — Т.27. — № 2. — С.118-122.

10. Самчук А.И. Сорбционное концентрирование и атомно-адсорбционное определение подвижных форм тяжелых металлов в природных объектах // Химия и технология воды. — 2000. — Т.22. — № 3. — С.274-279.

11. Брайнина Х.Э., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. — М.: Химия, 1982. — 264 с.

12. Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. — 1997. — Т.66. — № 7. — С.702-712.

13. Саввин С.Ф., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектрометрические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. — 2000. — Т.69. — № 3. — С.202-217.

14. Вода. Индикаторные системы / В.М. Островская, О.А. Запорожець, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская. — М.:ВИНИТИ РАН, 2002. — 266 с.

15. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol / O. Zaporozhets, N. Petruniok, O. Bessarabova, V. Sukhan // Talanta. — 1991. — Vol.49. — P.899-906.

16. Skytle B. Synthesis of heterocyclic reagents // Jensen Acta Chem. Scand. — 1960. — Vol.14. — P.927-931.

17. Сорбційно-спектрофотометричне визначення кобальту(II) та цинку (II) 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом, іммобілізованим на силікагелі / О.А. Запорожець, Н.І. Петруньок, В.В. Сухан, А.К. Тилтін // Укр. хим. журн. — 1998. — Т.64. — № 9. — С.50-55.

18. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 379 с.

19. Орлов Д.С. Химия почв. — М.: МГУ, 1992. — 376 с.

20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.

21. Zaporozhets O., Petruniok N., Sukhan V. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate // Talanta. — 1999. — Vol.50. — P.865-873.

22. Сорбционно-рентгенфлуоресцентное определение меди, никеля, цинка и кадмия в почвах / Брыкина Г.Д., Степанова Н.С., Стефанова А.В., Крыгина Л.С., Белявская Т.А. // Журн. аналит. химии — 1983. — Т.38. — № 1. — С.33-37.

23. Кирилов Е.А. Цветоведение. — М.: Легпромбытздат, 1987. — 128 с.

24. CIE Colorimetry Committee — Working Program on Color Differences // Journ. Opt. Soc. of America. — 1974. — Vol.64. — № 6. — P.896-897.

25. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. — Харьков.: Изд-во ХГУ, 1955. — 336 с.

26. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т.51. — № 4. — С.384-397.

27. Иммобилизованный на кремнеземе АТАН в анализе сосуществующих форм меди в природных водах / О.А. Запорожець, Р.П. Линник, О.Б. Воловенко, Т.М. Радзиевская // Методы и объекты химического анализа. — 2007. — Т.2. — № 1. — С.40-51.

28. Фотохимическая пробоподготовка при определении тяжелых металлов в торфе методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением / Л.Я. Даниэль, Э.А. Захарова, Н.Б. Голоскокова, В.В. Шелковников // Журн. аналит. хим. — 1992. — Т.47. — № 3. — С.448-455.

29. Экспресс-тест для обнаружения и полуколичественного определения суммы тяжелых металлов в водах / Р.П. Панталер, Н.Б. Лебедь, Л.И. Авраменко, А.Б. Бланк // Журн. аналит. химии. — 1997. — Т.52. — № 6. — С.643-646.

30. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Создание новых оптосенсоров для определения тяжелых металлов. Разработка оптосенсора на ионы цинка // Журн. аналит. хим. — 1998. — Т.53. — № 11. — С.1184-1188.

31. Chemicals reagents, Merck, KGaA, Darmstadt, 1999/2000. — 1448 p.

32. Амелин В.Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих дитизонаты металлов // Журн. аналит. химии. — 1999. — Т.54. — № 7. — С.754-757.

33. Запорожець О.А., Іванько Л.С., Быкова Л.В. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест определение цинка(II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим // Журн. аналит. химии. — 2004. — Т.59. — № 1. — С.29-34.

Надійшла до редакції 4.01.2012