

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 3. С. 259-267  
УДК 543.054: 543.31: 543.33: 543.422.3 DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.002

## Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения

**А.Ш. Рамазанов\*, Есмаил Гамил Касим**

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» (ДГУ), Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а

\*Адрес для переписки: Рамазанов Арсен Шамсудинович, E-mail: [a\\_ramazanov@mail.ru](mailto:a_ramazanov@mail.ru)

Поступила в редакцию 10 февраля 2015 г., после доработки – 17 июля 2015 г.

Изучена возможность определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах методом спектроскопии диффузного отражения с использованием глинистого минерала, модифицированного родамином Б. Оптимизированы условия концентрирования металлов из водных растворов с использованием модифицированного сорбента. Установлены цветометрические характеристики окрашенных комплексов тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на глинистый минерал, условия образования которых зависят от pH и концентраций металлов в водной фазе. Определены коэффициенты распределения металлов. Изучено влияние макрокомпонентов воды на образование комплексов тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на глине. Для устранения мешающего влияния определяемых металлов при их совместном присутствии в воде предложены соответствующие маскирующие реагенты. На основе полученных зависимостей разработана методика определения меди, цинка, кадмия и свинца в питьевой воде методом спектроскопии диффузного отражения. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: относительные стандартные отклонения ( $s_r$ ) результатов анализа проб воды составили 0.01–0.08; пределы обнаружения тяжелых металлов в питьевой воде и диапазон линейности соответственно составили, мкг/л:  $\text{Cu}^{2+}$  – 0.6, 1.8-100;  $\text{Zn}^{2+}$  – 1.6, 4.8-100;  $\text{Cd}^{2+}$  – 0.5, 1.5-100;  $\text{Pb}^{2+}$  – 5.0, 15-600. Методика анализа апробирована на реальных образцах природной воды.

**Ключевые слова:** глинистый минерал, родамин Б, модифицирование, тяжелые металлы, сорбция, методика определения, питьевая вода.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 3, pp. 259-267  
DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.002

## Determination of copper, zinc, cadmium and lead in water using diffuse reflectance spectroscopy method

**A.Sh. Ramazanov\*, Esmail Gameel Qasim**

Daghestan State University, 43a, M. Gadzhieva Str., Makhachkala, 367000, Republic Daghestan, Russian Federation

\*Corresponding author: Arsen Sh. Ramazanov, E-mail: [a\\_ramazanov@mail.ru](mailto:a_ramazanov@mail.ru)

Submitted 10 February 2015, received in revised form – 17 July 2015

Found the concentration conditions of copper, zinc, cadmium and lead from aqueous solutions using clay mineral modified with rhodamine B. It is established that colorimetric characteristics of colored complexes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  with rhodamine B, immobilized on montmorillonite containing clay, depend on the pH and heavy metals concentration in the aqueous phase. The distribution coefficients of metals were obtained. Determined the maximum allowable concentrations of macro components of water that do not hinder the formation of complexes of heavy metals with rhodamine B immobilized on clay. To eliminate the interfering effect of metals at their joint presence in aqueous solutions the appropriate masking agents were proposed. On the basis of the obtained dependences the highly sensitive technique for determination of copper, zinc, cadmium and lead in drinking water by diffuse reflectance spectroscopy was developed. Estimated metrological characteristics of the proposed methods: the relative standard deviation ( $s_r$ ) analysis of water samples was 0.01-0.08; detection limit and the linearity range of the determination of heavy metals in drinking water was, mcg/l:  $\text{Cu}^{2+}$  – 0.6, 1.8-100;  $\text{Zn}^{2+}$  – 1.6, 4.8-100;  $\text{Cd}^{2+}$  – 0.5, 1.5-100;  $\text{Pb}^{2+}$  – 5.0, 15-600, respectively. The method was tested using the real samples of natural water.

**Keywords:** clay mineral, rhodamine B, modification, heavy metals, sorption, method of determination, drinking water.

## Введение

Тяжелые металлы (ТМ) входят в перечень приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, в том числе водных экосистем. Среди ТМ выделяют цинк, кадмий, свинец и медь, как наиболее распространенные в природных объектах. Поэтому разработка чувствительных, не требующих дорогостоящего лабораторного оборудования, методик определения следовых количеств ТМ в водах является актуальной задачей. Спектроскопия диффузного отражения (СДО) получила наибольшее распространение для определения ТМ в различных объектах благодаря простоте осуществления и высокой чувствительности метода [1-3]. Наряду с коэффициентом диффузного отражения СДО позволяет измерять также и цветометрические характеристики окрашенных комплексов: светлоту, насыщенность, цветовой тон, координаты цвета, яркость, белизну, желтизну. Показано, что использование цветовых характеристик в качестве аналитических сигналов позволяет повысить чувствительность определения ТМ [2-3]. В методиках сорбционно-спектрометрического определения ТМ в водных растворах в качестве твердой фазы чаще всего используют модифицированные пенополиуретаны, силикагели, ионообменные смолы, отвержденный желатиновый гель и другие материалы [1-7].

Для концентрирования ТМ при проведении анализа и сорбционной очистки водных систем от них большое применение имеют сорбционные материалы на основе глинистых минералов [8-19]. Однако в литературе не выявлены работы, в которых в качестве матрицы для СДО определения ТМ используются сорбционно активные, химически устойчивые, доступные и дешевые природные глинистые минералы или сорбенты на их основе. В Республике Дагестан обнаружено месторождение глины белого цвета, содержащей Са-монтмориллонит, который, в отличие от Na-монтмориллонита, слабо разбухает [8]. В зависимости от химического состава выделяют большое количество разновидностей монтмориллонита: ферримонтмориллонит (Fe), Ni-монтмориллонит, Са-монтмориллонит, Mg-монтмориллонит, Na-монтмориллонит и т.д. Наиболее характерные цвета монтмориллонита – белый, белый с сероватым оттенком, голубоватый, бледно-розовый и др. Такая разнообразная окраска монтмориллонита связана с наличием в его составе элементов-примесей.

Целью данной работы являлась разработка СДО методики концентрирования и определения малых содержаний  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в водных растворах с использованием твердофазного реагента – родамина Б иммобилизованного на монтмориллонитсодержащую глину.

## Экспериментальная часть

Сорбент для концентрирования ТМ готовили из монтмориллонитсодержащей глины белого цвета, добытой в Левашинском районе Республики Дагестан, с содержанием кальциевой разновидности монтмориллонита 82, кальцита 15 и кварца 3 % мас. Данный материал характеризуется низкими содержаниями загрязняющих веществ, в первую очередь тяжелых металлов (Fe, Ti), хорошей сорбционной активностью, химической устойчивостью, доступностью. С учетом фазового состава, степени химической чистоты можно говорить о целесообразности создания на его основе перспективных сорбентов для концентрирования ТМ [8].

Исходный материал размалывали, отсеивали мелкие и крупные частицы, оставляя фракцию с диаметром 0.1-0.16 мм. Это необходимо для равномерного распределения твердофазных комплексов в кювете, так как более крупные частицы не укладываются равномерно в кювете с  $l = 1$  мм. Кроме того, более мелкие частицы глины плохо отстаиваются и фильтруются. Отобранный материал предварительно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы, при этом также удалялись растворимые в дистиллированной воде примеси. Затем, зная выход монтмориллонита, твердую фазу без предварительной сушки обрабатывали модифицирующим агентом – 0.04 М раствором родамина Б при температуре 20-22 °С в течение 60 минут при  $pH = 1-2$ , который задавали введением 1 М раствора особо чистой соляной кислоты.

Выбор родамина Б обусловлен тем, что этот ксантеновый краситель сорбируется на глинах [20-23] и образует с ТМ окрашенные комплексы. Полученный материал с сорбированным родамином Б отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали в течение 3 ч при температуре 100-105 °С в сушильном шкафу. Иммобилизованный родамин Б не смывается с глины при обработке 1-2 М растворами кислот и щелочей.

Сорбционную активность модифицированной глины относительно  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  изучали на модельных растворах, которые готовили растворением соответствующих химически чистых реагентов в дистиллированной воде. Концентрации ТМ в растворах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе Contra 700 (AnalytikJena, Германия) с применением соответствующих ГСО. Исследования сорбции ТМ из водных растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании, для чего в коническую колбу вносили навеску сорбента и раствор с определенной концентрацией сорбата, выдерживали при перемешивании в течение заданного времени при определенном  $pH$  и температуре. Необходимое значение  $pH$  задавали введением 1 М HCl или 1 М раствора NaOH. Контроль за  $pH$  раствора

при сорбции осуществляли применением *pH*-метра серии «ЭКСПЕРТ-001». Степень сорбции (%) и сорбционную емкость (*a*, ммоль/г) оценивали по уменьшению содержания ТМ в объеме раствора до и после сорбции методом ААС.

Окрашенные комплексы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с родамином Б, иммобилизованным на глине, высушивали при комнатной температуре и переносили в кювету с  $l = 1$  мм. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-6. Измеряли коэффициент диффузного отражения (*R*) относительно  $\text{MgO}$  и определяли цветометрические характеристики – светлоту (*L*), насыщенность (*S*), разнооттеночность (*E*) окрашенных комплексов ТМ относительно модифицированного сорбента. Функцию Гуревича-Кубелки-Мунка  $\Delta F$  рассчитывали по уравнению [24]:  $\Delta F = (1 - R)^2 / 2R$ .

### Результаты и их обсуждение

При изучении влияния *pH* на степень сорбции ионов ТМ из водных растворов на модифицированном сорбенте было установлено (рис. 1), что оптимальной средой для сорбции  $\text{Pb}^{2+}$  является интервал  $pH = (4.0-6.0)$ ,  $\text{Cd}^{2+} - (5.0-9.0)$ ,  $\text{Zn}^{2+} - (5.0-7.0)$ ,  $\text{Cu}^{2+} - (4.0-6.0)$ . Из рис. 1 видно, что для группового концентрирования ТМ данным сорбентом оптимальным можно считать интервал  $pH = 5.5 \pm 0.5$ .

Из зависимости степени сорбции ТМ на родамине Б, иммобилизованном на глине, от времени (рис. 2) видно, что процесс сорбции металлов в статических условиях с высокой скоростью протекает в течение первых 5-10 минут для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , 20 минут для  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , и величина сорбции максимальных значений достигает после 30 минут.

Сорбционную емкость твердофазного реагента по ТМ определяли по кривым насыщения (рис. 3). Установлено, что емкость полученного материала по  $\text{Pb}^{2+}$  составляет 0.96,  $\text{Cd}^{2+} - 2.2$ ,  $\text{Zn}^{2+} - 1.6$  и по  $\text{Cu}^{2+} - 1.5$  ммоль/г. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой сорбционной способности глины, модифицированной родамином Б.

На рис. 4 представлены спектры диффузного отражения родамин Б твердого, родамин Б, иммобилизованного на глине, и окрашенных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с родамином Б, иммобилизованным на глине, представленные в виде изменения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (*F*). Коэффициент диффузного отражения (*R*) модифицированной глины близок к 0.102 при  $\lambda = 595$  нм, а функция *F* – к 4.0. На спектрах наблюдаются максимумы: при 585 нм для твердофазных комплексов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  и при 575 нм для комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Сравнение значений функции *F* (рис. 4) показало, что максимум на спектре родамин Б, иммобилизованного на глине, батохромно сдвинут относительно чистого реагента на 35 нм, тогда как на спектрах комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, он сдвинут гипсохромно от

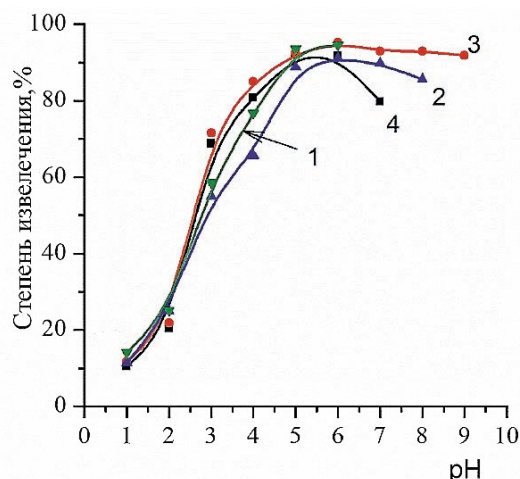


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ТМ родамином Б, иммобилизованным на глине, от *pH*:  $\text{Cu}^{2+}$  (10 мг/л) (1);  $\text{Zn}^{2+}$  (10 мг/л) (2);  $\text{Cd}^{2+}$  (2 мг/л) (3);  $\text{Pb}^{2+}$  (2 мг/л) (4); ( $V = 250$  мл,  $m = 0.1$  г,  $t = 30$  мин,  $t = 20 \pm 2$  °С)

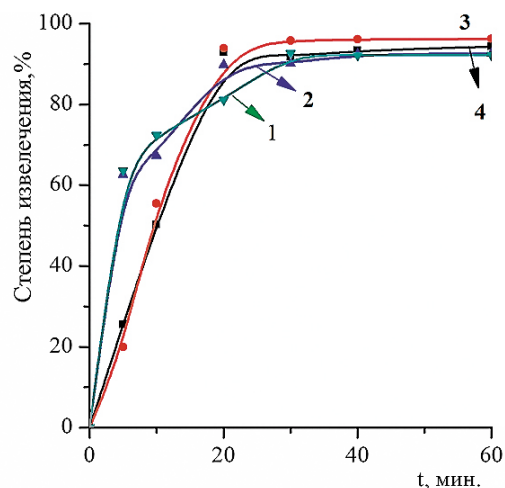


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ТМ родамином Б, иммобилизованным на глине, от времени:  $\text{Cu}^{2+}$  (10 мг/л) (1);  $\text{Zn}^{2+}$  (10 мг/л) (2);  $\text{Cd}^{2+}$  (2 мг/л) (3);  $\text{Pb}^{2+}$  (2 мг/л) (4); ( $V = 250$  мл,  $m = 0.1$  г,  $t = 20 \pm 2$  °С,  $pH = 5.5 \pm 0.5$ )

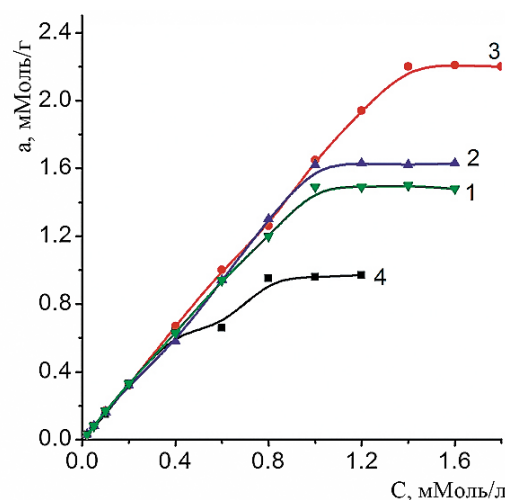


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости родамин Б, иммобилизованного на глине, от концентрации ТМ:  $\text{Cu}^{2+}$  (1);  $\text{Zn}^{2+}$  (2);  $\text{Cd}^{2+}$  (3);  $\text{Pb}^{2+}$  (4); ( $V = 500$  мл,  $m = 0.1$  г,  $pH = 5.5 \pm 0.5$ ,  $t = 20 \pm 2$  °С,  $t = 30$  мин)

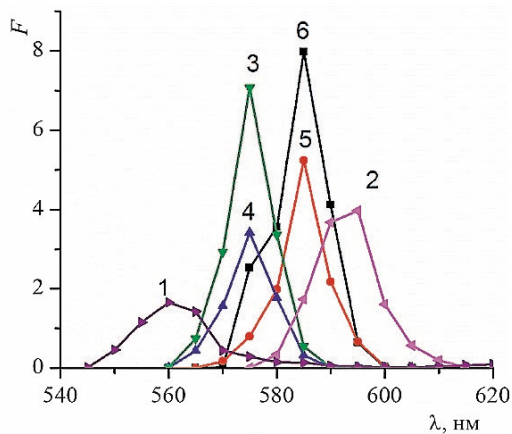


Рис. 4. Спектры диффузного отражения: родамина Б, (1); родамина Б, иммобилизованного на глине (2); комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине:  $\text{Cu}^{2+}$  (1.27 мг/г) (3);  $\text{Zn}^{2+}$  (2.62 мг/г) (4);  $\text{Cd}^{2+}$  (3.37 мг/г) (5);  $\text{Pb}^{2+}$  (8.28 мг/г) (6)

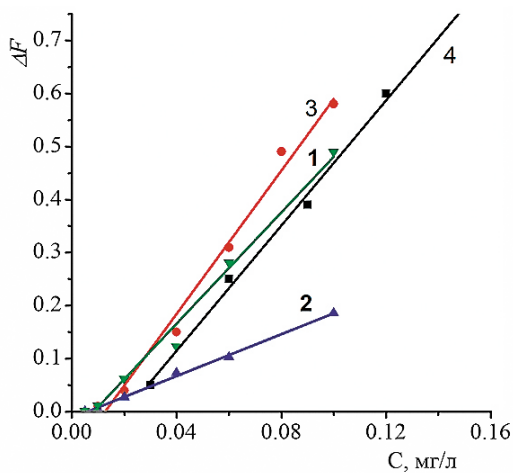


Рис. 5. Зависимость функции  $\Delta F$  комплексов:  $\text{Cu}^{2+}$  (1),  $\text{Zn}^{2+}$  (2),  $\text{Cd}^{2+}$  (3),  $\text{Pb}^{2+}$  (4)\* с родамином Б, иммобилизованным на глине, от концентрации металла ( $V = 100$  мл,  $m = 0.3$  г,  $pH = 5.5 \pm 0.5$ ,  $t = 20 \pm 2$  °С,  $\tau = 30$  мин). \*Линейность соблюдается до концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  0.6 мг/л

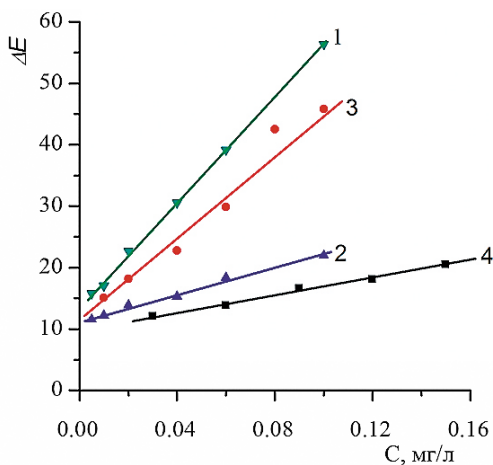


Рис. 6. Зависимость  $\Delta E$  комплексов:  $\text{Cu}^{2+}$  (1),  $\text{Zn}^{2+}$  (2),  $\text{Cd}^{2+}$  (3),  $\text{Pb}^{2+}$  (4)\* с родамином Б, иммобилизованным на глине, от концентрации металла ( $V = 100$  мл,  $m = 0.3$  г,  $pH = 5.5 \pm 0.5$ ,  $t = 20 \pm 2$  °С;  $\tau = 30$  мин). \*Линейность соблюдается до концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  0.6 мг/л

носителем модифицированного сорбента на 10 нм для  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  и 20 нм для  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для установления зависимости функции  $\Delta F$  при сорбции на модифицированной глине ТМ от их содержания в водной фазе концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  варьировали в интервале 0.005-1.2 мг/мл, в объеме 100 мл для всех ТМ. Коэффициент диффузного отражения твердых фаз измеряли в режиме сканирования, рассчитывали функцию  $\Delta F$ . На основе полученных данных построены градуировочные графики (рис. 5).

Установлено, что цветовые различия комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, по  $\Delta E$  и другим цветометрическим характеристикам (табл. 1) имеют область линейности практически в том же интервале концентраций ТМ, что и функция  $\Delta F$  (рис. 5 и 6).

На основании приведенных в табл. 1 градуировочных уравнений можно сделать вывод о том, что функция  $\Delta E$  является многократно более чувствительной характеристикой окрашенных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с родамином Б, иммобилизованным на глине, чем функция  $\Delta F$ .

Для количественной оценки величины концентрирования вычислили коэффициент распределения ( $D$ ) по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{C_{\text{равн}}} \cdot \frac{V}{m}$$

где  $C_0$  – концентрация элемента в исходном растворе, мг/л;  $C_{\text{равн}}$  – остаточная равновесная концентрация извлекаемого элемента в растворе, мг/л;  $V$  – объем исследуемого раствора, л;  $m$  – масса воздушно-сухого сорбента, г [25]. Рассчитаны предел обнаружения ( $C_{\text{min}}$ ) и предел определения ( $C_{\text{lim}}$ ) по уравнениям:

$$C_{\text{min}} = 3 s_0 / S_b; C_{\text{lim}} = 3 C_{\text{min}}$$

где  $s_0$  – стандартное отклонение фонового сигнала;  $S_b$  – коэффициент чувствительности, определяемый как тангенс угла градуировочной прямой [26].

Из результатов, представленных в табл. 2, можно заключить, что на основе твердофазной реакции взаимодействия ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, возможно создать методики концентрирования и определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в водных растворах.

Установлено, что при СДО определении  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  не мешают  $n \cdot 10^4$ -кратные избытки  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ,  $n \cdot 10^3$ -кратные избытки  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (табл. 2). Избирательному определению мешают не только совместное присутствие  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , но и наличие в растворе  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в эквивалентных количествах, которые при  $pH = 5.5 \pm 0.5$  также образуют окрашенные комплексы с родамином Б, иммобилизованным на глине. Для устранения мешающего влияния этих металлов при их совместном присутствии в анализируемые растворы сложного состава необходимо вводить маскирующие реагенты.

Таблица 1

Уравнения градуировочных зависимостей функции  $\Delta F$  и цветометрических характеристик комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
$\Delta F$	$y = (5.2 \pm 0.9)x - (0.04 \pm 0.02)$ $R^2 = 0.994$	$y = (2.0 \pm 0.1)x - (0.012 \pm 0.004)$ $R^2 = 0.997$	$y = (7 \pm 1)x - (0.09 \pm 0.04)$ $R^2 = 0.988$	$y = (5.9 \pm 0.3)x - (0.12 \pm 0.03)$ $R^2 = 0.997$
$\Delta E$	$y = (429 \pm 3)x + (13.46 \pm 0.04)$ $R^2 = 0.999$	$y = (110 \pm 7)x + (11.2 \pm 0.1)$ $R^2 = 0.991$	$y = (389 \pm 19)x + (10 \pm 1)$ $R^2 = 0.987$	$y = (70 \pm 6)x + (9.9 \pm 0.6)$ $R^2 = 0.994$
$\Delta S$	$y = (459 \pm 10)x + (7 \pm 1)$ $R^2 = 0.998$	$y = (73 \pm 5)x + (12 \pm 1)$ $R^2 = 0.996$	$y = (158 \pm 8)x + (9 \pm 1)$ $R^2 = 0.984$	$y = (66 \pm 5)x + (5.1 \pm 0.4)$ $R^2 = 0.987$
$\Delta L$	$y = (247 \pm 8)x + (5.2 \pm 0.4)$ $R^2 = 0.998$	$y = (69 \pm 5)x + (22.3 \pm 0.2)$ $R^2 = 0.995$	$y = (152 \pm 17)x + (6 \pm 1)$ $R^2 = 0.988$	$y = (29 \pm 3)x + (6.7 \pm 0.2)$ $R^2 = 0.988$

Таблица 2

Характеристики методики определения ТМ в водном растворе родамином Б, иммобилизованным на глине\*

Ион	$C_{\min}$ , мг/л	$C_{\lim}$ , мг/л	Диапазон линейности, мг/л	$D, n \cdot 10^4$ , мг/г	Не мешают, кратные количества
$\text{Cu}^{2+}$	0.0006	0.0018	0.0018-0.1	$1.8 \pm 0.3$	$\text{Na}^+ 1 : 11000$ ; $\text{K}^+ 1 : 35000$ ; $\text{Mg}^{2+} 1 : 1500$ ; $\text{Ca}^{2+} 1 : 1500$
$\text{Zn}^{2+}$	0.0016	0.0048	0.0048-0.1	$1.1 \pm 0.2$	$\text{Na}^+ 1 : 11000$ ; $\text{K}^+ 1 : 35000$ ; $\text{Mg}^{2+} 1 : 1500$ ; $\text{Ca}^{2+} 1 : 1500$
$\text{Cd}^{2+}$	0.0005	0.0015	0.0015-0.1	$3.3 \pm 0.4$	$\text{Na}^+ 1 : 25000$ ; $\text{K}^+ 1 : 70000$ ; $\text{Mg}^{2+} 1 : 2500$ ; $\text{Ca}^{2+} 1 : 2500$
$\text{Pb}^{2+}$	0.005	0.015	0.015 – 0.6	$3.1 \pm 0.4$	$\text{Na}^+ 1 : 45000$ ; $\text{K}^+ 1 : 10000$ ; $\text{Mg}^{2+} 1 : 4000$ ; $\text{Ca}^{2+} 1 : 4000$

Примечание: \* – характеристики методики определения ТМ в водном растворе представлены по  $\Delta E$

С целью разработки СДО методики определения ТМ при совместном присутствии анализировали следующие модельные растворы (табл. 3): № 1 раствор, содержащий один определяемый ТМ с концентрацией 0.05 мг/л; № 2 раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/л без маскирования; № 3 раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/л с применением соответствующих маскирующих реагентов: при определении  $\text{Cu}^{2+}$  – унитиола;  $\text{Zn}^{2+}$  – ДДТКNa;  $\text{Cd}^{2+}$  – винной кислоты;  $\text{Pb}^{2+}$  – глицина [27]. Из результатов расчета функции  $\Delta E$  представленных в табл. 3 видно, что при использовании соответствующего маскирующего реагента можно селективно определить каждый металл в водном растворе в присутствии других ТМ.

### Методика определения $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ и $\text{Pb}^{2+}$ в воде с использованием родамина Б, иммобилизованного на монтмориллонитсодержащую глину

Глина, модифицированная родамином Б, опробована для концентрирования и количественного определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в воде методом «введено-найдено». В пробы водопроводной воды объемом 1 дм<sup>3</sup> вводили ТМ определенной концентрации, добавляли 6 мл разведенной водой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), 0.5 г пероксодисульфата аммония для разрушения комплексов ТМ с органическими примесями и окисления марганца (II) до перманганата,

Таблица 3

Результаты определения  $\Delta E$  комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине\* ( $V = 100$  мл,  $m = 0.3$  г,  $t = 30$  мин,  $pH = 5.5 \pm 0.5$ )

Ион металла	$\lambda$ , нм	№ 1	№ 2	№ 3
$\text{Cu}^{2+}$	575	$34 \pm 3$	$92 \pm 8$	$35 \pm 3$
$\text{Zn}^{2+}$	575	$17 \pm 1$	$92 \pm 8$	$17 \pm 1$
$\text{Cd}^{2+}$	585	$26 \pm 3$	$88 \pm 8$	$27 \pm 3$
$\text{Pb}^{2+}$	585	$13.5 \pm 0.4$	$88 \pm 8$	$13.9 \pm 0.4$

Примечание: \* – № 1 раствор, содержащий один определяемый ТМ с концентрацией 0.05 мг/л; № 2 – раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/л без маскирования; № 3 – раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/л с применением маскирующих реагентов

хрома (III) до дихромата и ванадия (IV) до ванадия (V), анионные формы которых с родамином Б, иммобилизованным на глине не образуют устойчивых комплексов. Избыток пероксодисульфата аммония разрушали путем кипячения растворов в течение 10-15 минут. После охлаждения анализируемых проб до комнатной температуры избыток кислоты нейтрализовали 10 % раствором NaOH до  $pH = 5.5 \pm 0.5$ . Затем к пробам воды добавляли 0.5 г  $\text{NH}_4\text{F}$  для маскирования  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  и по 0.5 г маскирующего реагента – унитиола для маскирования  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  при определении  $\text{Cu}^{2+}$ ; ДДТКNa

Таблица 4

Результаты определения ионов ТМ в питьевой воде г. Махачкала методами СДО и ААС ( $n = 5$ ;  $P = 95\%$ ;  $F_{таб} = 6.4$ ;  $t_{таб} = 2.31$ )

Ион	Введено, мкг/л	СДО		ААС		$F_{экс}$	$t_{экс}$
		Найдено, мкг/л	$s_r$	Найдено, мкг/л	$s_r$		
Pb <sup>2+</sup>	0.0	4.9 ± 0.1	0.02	4.7 ± 0.2	0.03	2.1	2.08
	10.0	15.0 ± 0.2	0.01	14.9 ± 0.2	0.01	1.7	1.55
	20.0	25 ± 1	0.04	25 ± 1	0.04	1.4	0.02
Cd <sup>2+</sup>	0.00	0.10 ± 0.03	0.08	0.08 ± 0.01	0.06	2.8	0.56
	1.0	1.10 ± 0.06	0.04	1.09 ± 0.07	0.05	1.5	0.32
	2.0	2.08 ± 0.05	0.03	2.08 ± 0.04	0.03	1.0	0.51
Zn <sup>2+</sup>	0.0	80 ± 4	0.04	80 ± 2	0.03	1.8	0.12
	10.0	90 ± 3	0.03	90 ± 2	0.05	2.8	0.07
	20.0	100 ± 3	0.05	98 ± 2	0.07	1.9	0.50
Cu <sup>2+</sup>	0.0	18 ± 2	0.07	19 ± 1	0.04	2.7	1.82
	10.0	28 ± 2	0.01	29 ± 2	0.02	4.3	2.09
	20.0	38 ± 2	0.04	39 ± 2	0.03	1.7	0.95

Таблица 5

Сравнительная характеристика методик определения Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> в воде

Ион	Твердофазный реагент	Предел определения, мг/л	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Литература
Pb <sup>2+</sup>	СЗ	0.01	0.01- 0.1	[4]
	ДФК-ППУ	8.3	8.3-116.0	[5]
	АМБ-ЦН	0.022		[6]
	Гель-БПГК	0.079	20.7	[7]
	РБ-Г	0.015	0.015-0.6	Предложенный
Zn <sup>2+</sup>	СЗ	0.013	0.013-0.13	[4]
	ДФК-ППУ	1.6	1.6-7.8	[5]
	АМБ-ЦН	0.043		[6]
	РБ-Г	0.0048	0.0048-0.1	Предложенный
Cu <sup>2+</sup>	ДФК-ППУ	0.014	0.014-0.102	[5]
	АМБ-ЦН	0.043		[6]
	РБ-Г	0.0018	0.0018-0.1	Предложенный
Cd <sup>2+</sup>	ДФК-ППУ	4.50	4.5-62.9	[5]
	РБ-Г	0.0015	0.0015-0.1	Предложенный

Примечание: СЗ – кремнезем, модифицированный тринилоктадециламмонием и комплексом Fe(III) с ксиленоловым оранжевым; ДФК-ППУ – пенополиуретан, модифицированный 1,5-дифенилкарбазоном; АМБ-ЦН – амберлит, модифицированный цинконом; Гель-БПГК - желатиновый гель, модифицированный бромпиригаллоловым красным; РБ-Г – глина, модифицированная родамином Б

для маскирования Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> при определении Zn<sup>2+</sup>; винную кислоту для маскирования Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> при определении Cd<sup>2+</sup>; глицин для маскирования Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> при определении Pb<sup>2+</sup> [27], перемешивали в течение 5 минут. В подготовленные пробы воды добавляли 0.3 г сорбента и перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Контроль процесса сорбции рН-метром серии «ЭКСПЕРТ-001» показал, что только при максимальном содержании ТМ в исследуемой воде рН системы уменьшался не более чем на 0.3 единицы. Поэтому для поддержания рН в системе не вводили фосфатный буфер.

Твердофазные комплексы ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и переноноси-

ли в кювету с  $l = 1$  мм для измерения коэффициента диффузного отражения ( $R$ ) относительно модифицированного сорбента. Значения  $R$  комплексов Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> определяли при 585 нм, комплексов Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> – при 575 нм. Содержание Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> в пробах воды рассчитывали по уравнениям градуировочных графиков  $\Delta E$  (табл. 1). Для сравнения дисперсий результатов СДО анализа содержание ТМ в пробах воды параллельно определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в элюатах, полученных обработкой окрашенных твердофазных комплексов 10 мл 1 М раствора HCl (табл. 4).

Сравнение величин относительных стандартных отклонений ( $s_r$ ) результатов определения ТМ методами СДО и ААС (табл. 4), табличных и экспериментальных коэффициентов Фишера ( $F$ ) и Стью-

дента ( $t$ ) ( $F_{\text{экс}} < F_{\text{табл}}; t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}}$ ), свидетельствует о близости результатов полученных разными методами, и воспроизводимости обеих методик одинакова, т.е. «дисперсии однородны» [26]. Полученные результаты показывают возможность использования данной методики для количественной оценки содержания ТМ в воде, измеряя коэффициенты диффузного отражения твердофазных комплексов. При этом исключается необходимость проведения стадии десорбции ТМ в жидкую фазу и анализа на более дорогостоящей аппаратуре.

Из сравнительной характеристики предложенной и некоторых известных методик определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в воде методом диффузного отражения, в которых в качестве матрицы использованы синтетические материалы, видно, что предложенная методика является наиболее чувствительной (табл. 5). Кроме того, преимуществом разработанного твердофазного реагента является то, что в нем в качестве матрицы использована монтмориллонитсодержащая глина, проявляющая высокую сорбционную активность по ТМ (0.26-0.28 ммоль/г) и химическую стойкость [8]. Модифицирование данной глины родамином Б привело к увеличению емкости сорбента по определяемым ТМ в несколько раз (1.5-2.2 ммоль/г, рис. 3) и образованию окрашенных комплексов ТМ с модифицированным сорбентом для СДО определения в воде.

## Заключение

Определены условия концентрирования меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов с использованием природного сорбента – глинистого минерала на основе монтмориллонита, модифицированного родамином Б. Установлено, что цветометрические характеристики окрашенных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с родамином Б, иммобилизованным на монтмориллонитсодержащую глину, зависят от  $pH$  и концентраций металлов в водной фазе. Для оценки величины концентрирования металлов рассчитаны коэффициенты их распределения. Установлены граничные концентрации макрокомпонентов воды, не мешающих образованию комплексов исследуемых тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на глине. Для устранения мешающего влияния определяемых металлов при совместном присутствии в воде предложены соответствующие маскирующие реагенты. На основе полученных зависимостей разработана методика определения меди, цинка, кадмия и свинца в питьевой воде методом спектроскопии диффузного отражения. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: относительные стандартные отклонения ( $s_r$ ) результатов анализа проб воды составили 0.01-0.08; предел обнаружения ТМ в питьевой воде и диапазон линейности соответственно составили, мкг/л:  $\text{Cu}^{2+}$  – 0.6, 1.8-100;  $\text{Zn}^{2+}$  – 1.6, 4.8-100;  $\text{Cd}^{2+}$  – 0.5, 1.5-100;  $\text{Pb}^{2+}$  – 5.0, 15-600. Методика проверена на реальных образцах природной воды.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», проект № 10 С.

## Acknowledgements

Work carried out in the framework of the strategic development of federal state budgetary educational institution of higher professional education "Dagestan State University," project number 10 С.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов и [др.]. М.: Наука, 2007. 320 с.
2. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 3. С. 203-217.
3. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 5. С. 411-427.
4. Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 4. С. 434-439.
5. Твердофазные аналитические реагенты на основе дифенилкарбазона / Н.А. Никитина [и др.] // Вісник Харківського національного університету. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21(44). С. 200-211.
6. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедов К.Э. Групповое концентрирование и спектроскопическое определение некоторых d-элементов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 4. С.394-398.
7. Сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II) с бромпирогаллоловым красным, иммобилизованным в отвержденный желатиновый гель / Т.Б. Починок [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С.477-484.
8. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып. 1. С. 179-183.
9. Везенцев А.И., Королькова С. В., Воловичева Н. А. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  нативными и магний-замещенными формами монтмориллонитовых глин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 1. С.115-120.
10. Костин А.В., Мосталыгина Л. В., Бухтояров О.И. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 949-957.
11. Adsorption of lead on tosmeclite from aqueous solution / M. Mhamdi [et al.] // Environ Sci Pollut Res.2012. [Электронный ресурс]: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-1015-9#page-1> (дата обращения: 01.02.2014).
12. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite / U. Wingenfelder [et al.] // Water Research. 2005.V. 39.P. 3287-3297.
13. Zuzana Melichova, Ladislav Hromada. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite // Pol. J. Environ. Stud. 2013.V. 22. №. 2. P. 457-464.

14. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies / Yahya S. Al-Degs [et al.] // *Water research*. 2006. № 40. P. 2645-2658.
15. Khachatryan Sh. V. Heavy metal adsorption by Armenian natural zeolite from natural aqueous solutions // *Chemistry and Biology*. 2014. № 2. P. 31-35.
16. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Brazilian Natural Materials / Alves Carvalho Wagner [et al.] // *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2005. V.36. No. Especial.
17. Abdel Salam Omar E., ReiadNeama A., El-Shafei Maha M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents // *Journal of Advanced Research*. 2011. P. 297-303.
18. Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites // *Journal of Colloid and Interface Science* 280. 2004. P. 309-314.
19. Modeling the Competitive Adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto a Natural Heterogeneous Sorbent Material (Italian "Red Soil") / M.P. Papini [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2004, 43, 5032-5041.
20. Modeling and Optimization of Removal of Rhodamine-B from Wastewaters by Adsorption on Modified Clay / Bahram Morteza [et al.] // *Chiang Mai J. Sci.* 2014; 41(5.2). P. 1230-1240.
21. Ellass K., Laachach A., Azzi M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies to study the sorption of Rhodamine-B by moroccan clay // *Global NEST Journal*. 2013. Vol. 15. №. 4. P. 542-550.
22. HajiraTahir, Muhammad Sultan, Zainab Qadir. Physicochemical Modification and Characterization of Bentonite Clay and Its Application for the Removal of Reactive Dyes // *International Journal of Chemistry*. 2013. Vol.5. №.3. P.19-34.
23. AL-Saadi Khulood A.S. Adsorption of dye rhodamine в by Iraqi bentonite clay / Khulood A.S. AL-Saadi, AL-Mammer Dunya Edan, Al-safi. A. J. Saria // *Journal of Al-Nahrain University*. 2007. V. 10. P. 109-117.
24. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 1, № 1. С. 71-77.
25. Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. 157 с.
26. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2012. 47 с.
27. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М.: Наука, 1990. 222 с.
- Immobilized on Silica. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 59, no 4, pp. 386-391.
5. Nikitina N.A., Reshetniak E.A., Khristenko I.V., Kholin Iu. V., Bondarenko I. A., Shevchenko V.N., Khulap V. V. [Solid-phase analytical reagents based on diphenylcarbazone] *Visnik Kharkivs'kogo natsional'nogo universitetu* [Bulletin of Kharkov National University], 2012, *Khimiia. Vip* [Chemistry], vol. 21(44), no. 1026, pp. 200-211 (in Ukrainian).
6. Tataeva S.D., Ramazanov A.Sh., Magomedov K.E. [Group concentration and spectroscopic determination of some d-elements]. *Analitika i kontrol'* [Analytcs and Control], 2012, vol. 16, no. 4, pp.394-398 (in Russian).
7. Pochinok T.B., Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Reshetniak E.A. [Sorption-spectroscopic determination of Pb (II) with bromopyrogallol red immobilized in hardened gelatin gel]. *Analitika i kontrol'* [Analytcs and Control], 2013, vol. 17, no. 4, pp.477-484 (in Russian).
8. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K. [Sorption concentration of ions of copper, zinc, cadmium and lead from aqueous solutions of natural clay]. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Dagestan State University], 2014, vol.1, pp. 179-183 (in Russian).
9. Vezentsev A.I., Korol'kova S.V., Volovicheva N.A. [Establishing kinetics of sorption of Cu<sup>2+</sup> by magnesium-substituted montmorillonite clay]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2010, vol. 10, pp. 115-120 (in Russian).
10. Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. [The study of the mechanism of sorption of copper and lead in the bentonite clay]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2012, vol. 12, no. 6, pp. 949-957 (in Russian).
11. Mhamdi M., Galai H., Mnasri N., Elaloui E., Trabelsi-Ayadi M. Adsorption of lead onto smectite from aqueous solution, *Environ SciPollut Res*. 2012, [Electronic resource]: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-1015-9#page-1> (Accessed 01.02.2014).
12. Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Research*, 2005, vol. 39, pp. 3287-3297. DOI:10.1016/j.watres.2005.05.017
13. Melichova Z, Hromada L. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 457-464.
14. Al-DegsYahya S., El-Barghouthi Musa I., Issa Ayman A., Khraisheh Majeda A., Walker Gavin M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 2006, no. 40, pp. 2645-2658. DOI: 10.1016/j.watres.2006.05.018
15. Khachatryan Sh. V. Heavy metal adsorption by Armenian natural zeolite from natural aqueous solutions. *Chemistry and Biology*, 2014, no. 2, pp. 31-35.
16. Wagner Alves Carvalho, Gisele de Souza Alves, Arlene Oliveira Souza, Juliane Fontana, CarolinaVignado. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Brazilian Natural Materials. *Revista CENIC CienciasQuímicas*. 2005, vol.36, no. Especial.
17. Abdel Salam Omar E., ReiadNeama A., El-Shafei Maha M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2011, pp. 297-303. DOI:10.1016/j.jare.2011.01.008
18. Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 2004, pp. 309-314. DOI:10.1016/j.jcis.2004.08.028
19. Marco Petrangeli Papini, Teresa Saurini, Annalisa Bianchi, Mauro Majone, Mario Beccari. Modeling the Competitive Adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto a Natural Heteroge-

## REFERENCES

1. Zolotov Iu.A., Tsizin G.I., Dmitrienko S.G., Morosanova E.I. *Sorbtsionnoe kontsentrirovaniye mikrokomponentov iz rastvorov: primeneniye v neorganicheskom analize* [Sorption concentration of microcomponents of solutions: use in inorganic analysis]. Moscow, Science. 2007. 320 p. (in Russian).
2. Savvin S.B., Dedkova V.P., Shvoeva O.P. Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials. *Russ. Chem*, 2000, Rev. 69, pp.187-200. DOI: 10.1070/RC2000v069n03ABEH000538.
3. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem.*, 2001, Rev. 70, pp. 357-372. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636.
4. Zaporozhets O.A., Tsyukalo L. E. Test Determination of Lead and Zinc in Water with the Use of Xylenol Orange



- neous Sorbent Material (Italian "Red Soil"). Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, pp. 5032-5041.
20. Morteza Bahram, Robabeh Talebi, Abdolhossein Naseri. Modeling and Optimization of Removal of Rhodamine - B from Wastewaters by Adsorption on Modified Clay. Chiang Mai J. Sci, 2014, vol. 41, pp.1230-1240.
21. Ellass K., Laachach A., Azzi M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies to study the sorption of Rhodamine-b by moroccan clay. Global NEST Journal, 2013, vol. 15, no. 4, pp. 542-550.
22. HajiraTahir, Muhammad Sultan, Zainab Qadir. Physiochemical Modification and Characterization of Bentonite Clay and Its Application for the Removal of Reactive Dyes. International Journal of Chemistry, 2013, vol. 5, no. 3. pp. 19-34.
23. AL-Saadi Khulood A. S., AL-Mammer Dunya Edan, Al-safi. Saria A. J. Adsorption of dye rhodamine в by Iraqi bentonite clay. Journal of Al-Nahrain University, 2007, vol. 10, pp. 109-117.
24. Runov V.K., Tropina V.V. Optical sorption molecular spectroscopic analytical methods - methodological problems of quantitative measurements in diffuse-reflectance spectroscopy. Journal of analytical chemistry, 51, 1996, pp. 64-70.
25. Salnikov E.V., Mursalimova M.L., Stryapkov A.V. *Metody kontsentrirvaniia i razdeleniia mikroelementov* [Methods of concentration and separation of microelements]. Orenburg: SEI OSU, 2005. 157 p. (in Russian).
26. Garmash A.V., Sorokina N. M. *Metrologicheskie osnovy analiticheskoi khimii* [Metrological basis of analytical chemistry]. M.: MSU, 2012. 47 p. (in Russian).
27. Piatnitskii I.V, SukhanV.V. *Maskirovanie i demaskirovanie v analiticheskoi khimii* [Masking and unmasking in analytical chemistry]. M.: Science, 1990. 222 p. (in Russian).