Кольориметричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР

С.А. Куліченко, М.Г.Щербина®

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра аналітичної хімії
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна,®shcherbina@univ.kiev.ua

Надійшла: *28 жовтня 2011 р* / Прийнята до друку: *22 січня 2012 р*

Досліджено RGB-характеристики кольору комплексу молібдену з фенілфлуороном у міцелярних екстрактах на основі катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду. Оптимізовано умови отримання таких екстрактів та реєстрації характеристик їх кольору. Розроблено кольориметричну методику визначення молібдену з фенілфлуороном з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

S.A. KULICHENKO, M.G. SHCHERBYNA. *COLORIMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN MICELLAR EXTRACTS OF CATIONIC SURFACTANT. A micellar extraction procedure of molybdenum in different matrices was developed. After complexation with phenylfluorone, molybdenum is quantitatively extracted into micellar phase based on cationic surfactant cetylpyridinium chloride. The RGB-color characteristics of the molybdenum complex with phenylfluorone in micellar extracts were studied. The conditions of the micellar extracts obtaining and their color characteristics registration were optimized. The interference effect of different cations was also tested. The limit of detection and relative standard deviation for molybdenum preconcentrating from 10-mL sample were found to be 1 μg L^{-1} and < 11 % respectively. The method was successfully applied for the determination of molybdenum in tap waters and urine.*

Ключові слова: кольориметрія, молібден, цетилпіридиній хлорид, міцелярна екстракція

Keywords: colorimetry, molybdenum, cetylpyridinium chloride, micellar extraction

Екстракція органічними розчинниками є поширеним методом концентрування та розділення мікрокомпонентів [1]. Однак недоліками методу виступають невисокі коефіцієнти абсолютного концентрування, токсичність розчинників й, інколи, значна трудомісткість. Крім цього, у багатьох випадках при визначенні мікродомішок необхідною є багаторазова екстракція.

Зручною та екобезпечною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками виступає міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування при використанні невеликих об'ємів проби та легкістю сполучення з фізико-хімічними методами визначення [2]. Разом з цим, необхідність нагрівання розчинів НПАР обмежує застосування неіонних міцелярних фаз для концентрування лабільних субстратів та легко гідролізуючих іонів металів.

Фазоутворення у розчинах іонних ПАР (ІПАР) спостерігається при охолодженні нижче температури Крафта, що дозволяє зменшити температуру міцелярно-екстракційного концентрування та розширити асортимент визначуваних речовин [3, 4] . Добавки електролітів та органічних модифікаторів також стимулюють фазове розшарування у розчинах ІПАР [5, 6]. Серед багатьох досліджених модифікуючих добавок найбільш ефективною виявилась саліцилова кислота. Введення саліцилової кислоти у розчини аніонних та неіонних ПАР сприяє формуванню компактних рідких міцелярних фаз при кімнатній температурі [7, 8]. Такі фази забезпечують високі коефіцієнти концентрування та ступені вилучення мікрокомпонентів.

Останнім часом для цілей концентрування все частіше застосовують фази на онові катіонних ПАР (КПАР). Низькотемпературні фази КПАР використані для вилучення дизоксирибонуклеотиду [9], мікроцистинів [10], амінів та амінокислот [11]. Катіон-активні фази доцільно використовувати не лише для концентрування біооб'єктів, але й для вилучення іонів легко гідролізуючих металів у вигляді комплексів з аналітичними реагентами. Перспективність застосування таких фаз при визначенні іонів металів обумовлена здатністю КПАР утворювати різнолігандні комплекси, в яких катіони ПАР виступають одним з лігандів.

Молібден є поширеним мікроелементом, який міститься у прісних та морських водах, ґрунтах, продуктах харчування, входить до складу багатьох ферментів тощо. Нестача молібдену в організмі знижує активність молібденовмісних ферментів, підвищує дратівливість, порушує зорову

© С.А. Куліченко, М.Г.Щербина

адаптацію та викликає тахікардію. З іншого боку, надлишок молібдену, крім проблем загальної інтоксикації, викликає накопичення сечової кислоти, збільшуючи ризик виникнення подагри. Тому моніторинг вмісту молібдену в організмі людини та в об'єктах довкілля є важливим аналітичним завданням.

Для швидкої оцінки вмісту молібдену у природних об'єктах використовують кольориметричні тест-методи; значна їх частина ґрунтується на взаємодії молібдену з ксантеновими реагентами, з яких найбільш вживаним є фенілфлуорон (ФФ). Так, у [12] запропоновано тест-визначення молібдену з ФФ у твердій фазі волокнистих сорбентів. Іммобілізовану фенілфлуороном целюлозну тканину було використано для визначення молібдену у морській та прісній воді [13]. При цьому введення катіонної ПАР у систему Мо-ФФ збільшує контрастність реакції та покращує візуальне сприйняття. Однак застосування тест-методик дозволяє визначати молібден лише на напівкількісному рівні. Перехід до кількісного визначення мікрокомпонентів в таких системах досягається застосуванням цифрових сканерів та комп'ютерних програм обробки зображень [14].

Тому метою роботи було розробити методику кількісного кольориметричного визначення молібдену з фенілфлуороном з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням фазою на основі катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду (ЦПХ).

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використовували цетилпіридиній хлорид ("Merck", вміст основної речовини > 99 %) та саліцилову кислоту "ч.д.а"; їх робочі розчини готували розчиненням відповідних точних наважок у дистильованій воді. Робочий розчин фенілфлуорону "ч.д.а" готували розчиненням відповідної наважки у 0,05 моль/л розчині ЦПХ. Основний розчин молібдену з концентрацією $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л готували розчиненням молібдату амонію "ч.д.а" у дистильованій воді. Робочий розчин молібдену з концентрацією $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л готували розбавленням основного. Точний вміст молібдену в $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ визначали прокалюванням до MoO_3 [15].

Кислотність розчинів контролювали за допомогою pH-метра "pH-340" зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика міцелярно-екстракційного концентрування.

Водні розчини ЦПХ, які містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали в штативі, занурювали у водяну баню та нагрівали. Після гомогенізації системи розчини поступово охолоджували. Після повного фазового розділення фіксували об'єм отриманої міцелярної фази і відділяли водну фазу декантацією.

Отримані міцелярні екстракти переносили у спеціальну кювету – закріплене на тонкому скельці фторопластове кільце (D= 1,5 см), поміщали в сканер та проводили сканування. Вимірювання кольориметричних характеристик міцелярних екстрактів здійснювали за допомогою сканера "Mustek Scanner 1200 UB". Фотографували забарвлені міцелярні екстракти на білому фоні з використанням цифрової фотокамери "Samsung Digimax V5" в умовах лабораторного освітлення з відстані 20 см при однаковій чутливості ПЗЗ-матриці. Кількісну оцінку яскравості R-, G-, B- каналів відсканованих / сфотографованих міцелярних екстрактів проводили в графічному редакторі Adobe Photoshop 7.0: на відсканованому / сфотографованому зображенні виділяли область забарвленого екстракту, вибирали команду "Image-Histogram" і розраховували середнє значення яскравості R-, G-, B- каналів.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередньо встановлено, що введення саліцилової кислоти у кислі розчини цетилпіридиній хлориду сприяє формуванню рідкої компактної фази при кімнатній температурі. При цьому зміна кислотності впливає на температуру фазоутворення та агрегатний стан фаз. Так, ефективне значення константи дисоціації саліцилової кислоти в 0,01 моль/л розчині ЦПХ ≈ 2,0. При pH > 2 саліцилова кислота перебуває у дисоційованій формі та утворює з катіоном ЦПХ малорозчинний іонний асоціат. З іншого боку, молекулярна форма саліцилової кислоти при pH < 2 зумовлює утворенню рідкої та компактної міцелярної фази.

Молібден взаємодіє з фенілфлуороном у кислому середовищі з утворенням малорозчинних комплексів із співвідношенням компонентів Мо:ФФ=1:1 [16]. При введенні КПАР у такі розчини спостерігається ряд "позитивних" аналітичних ефектів. Так, за рахунок солюбілізації комплексу міцелами ПАР відбувається стабілізація колоїдно-хімічного стану розчинів Мо-ФФ і утворення малорозчинних осадів навіть при стехіометричному співвідношенні компонентів не спостерігається [16]. У присутності КПАР поглинання комплексу Мо-ФФ суттєво зростає, що збільшує чутливість визначення молібдену. Область pH максимального виходу комплексу Мо-ФФ-КПАР (pH 0,8-1,0 [16]) добре узгоджується з умовами формування модифікованої саліциловою кислотою катіонної фази ЦПХ. За цих умов, комплекс кількісно вилучається у катіон-активну міцелярну фазу.

Із збільшенням концентрації молібдену у системі інтенсивність забарвлення міцелярного екстракту зростає, а його колір змінюється від жовтого до рожевого. Найбільш чутливим до зміни вмісту молібдену виявився G-канал кольору екстракту. При цьому, із збільшенням концентрації Мо яскравість G-каналу зменшується (рис.1).

Дослідженням залежності $G=f(C_{Mo})$ встановлено, що час витримування системи перед декантацією водної фази дещо впливає на параметри

кольору екстракту. Разом з цим, при невеликому зсуві такої залежності у часі по осі ординат, діапазон лінійності та чутливість визначення молібдену змінюються мало. Встановлено, що при вимірюванні характеристик кольору за допомогою сканера, розділення водної та міцелярної фаз необхідно проводити через 30 хв після повного фазового розшарування. При фотографуванні міцелярних екстрактів декантувати водну фазу доцільно відразу після фазоутворення. При такому способі розділення фаз аналітичний сигнал (яскравість G-каналу кольору міцелярного екстракту) залишається стабільним протягом 2 годин. Однак отримані за допомогою фотоапарату значення яскравості G-каналу кольору не змінюється у часі лише до $C_{Mo} \leq 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л (рис.2).

Характер залежності $G=f(C_{Mo})$ дещо залежить від способу реєстрації R-, G-, B- каналів кольору. Так, яскравість G-каналу кольору екстракту при малому вмісті молібдену при скануванні зразків спадає більш “круто”, у порівнянні з залежністю, отриманою за допомогою фотоапарату.

Варіювання роздільної здатності режиму сканування в діапазоні 150–600 dpi на інтенсивність аналітичного сигналу молібдену практично не впливає (табл.1). Однак сканування при невеликій роздільній здатності проходить швидше, що підвищує експресність методу.

Цікаво, що покращення якості фотографічної зйомки до збільшення точності вимірювання аналітичного сигналу також не призводить.

Із збільшенням товщини шару яскравість G-каналу кольору міцелярного екстракту монотонно зменшується з виходом на плато. Показано, що товщина шару фази 1,7–2,7 мм є оптимальною і забезпечує отримання стабільного аналітичного сигналу при скануванні зразка (рис. 3).

З урахуванням розмірів кювети, така товщина зразка досягається при використанні 0,3–0,5 мл міцелярної фази, що дозволяє реалізувати коефіцієнти концентрування в інтервалі 30–20. Аналогічні об’єми міцелярних фаз слід використовувати, проводячи реєстрацію G-каналу кольору за допомогою фотоапарату. Знайдені оптимальні умови розділення фаз та зйомки характеристик кольору міцелярних екстрактів були використані при розробці методики кольориметричного визначення молібдену з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

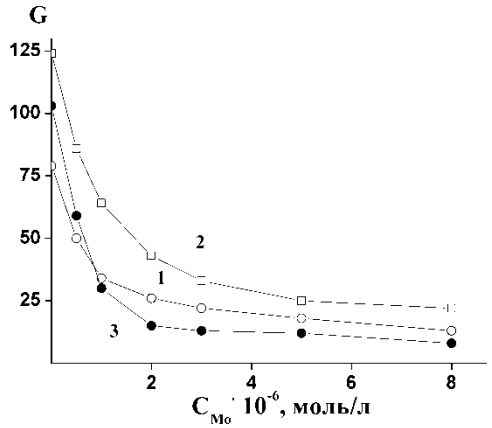

Рис. 1. Залежність яскравості G-каналу кольору міцелярного екстракту від концентрації молібдену у системі ФФ-ЦПХ-H_2Sal. Декантація водної фази відразу після фазового розшарування (1), через 30 хв (2), через 180 хв (3). $C_{ФФ}$ =$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{H2Sal}=0,01 моль/л; сканер

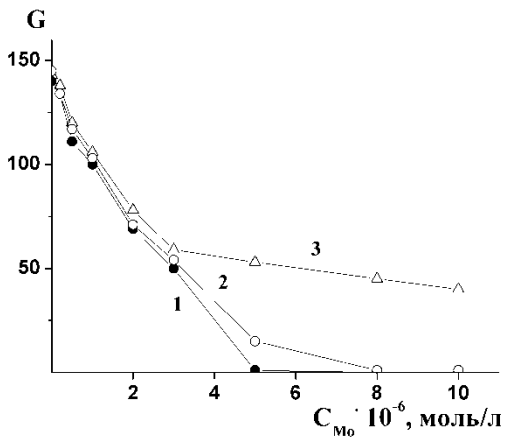

Рис. 2. Залежність яскравості G-каналу кольору міцелярного екстракту від концентрації молібдену у системі ФФ-ЦПХ-H_2Sal. $C_{ФФ}$=$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{H2Sal}=0,01 моль/л; фотографування зразків через 0 хв (1), 60 хв (2) , 120 хв (3); фотоапарат

Таблиця 1. Яскравість G-каналу кольору міцелярних екстрактів за різних умов сканування та фотографічної зйомки. C_{Mo}=$2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{ФФ}$ =$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{ЦПХ}$=0,01 моль/л, C_{HSal}=0,01 моль/л. n=3, P=0,95

Реєструючий пристрій	Роздільна здатність сканування (dpi) / якість фотозйомки	G	S_r
Сканер	150	35±1	0.017
	300	36±1	0.016
	600	34±1	0.017
Фотоапарат	Низька	74±1	0.008
	Середня	75±4	0.023
	Висока	76±3	0.015

Методика визначення молібдену

У мірний циліндр об'ємом 10 мл вносили 0,5 мл 0,1 моль/л розчину ЦПХ, 2,5 мл 0,04 моль/л саліцилової кислоти, 1,0 мл $2\cdot10^{-4}$ моль/л розчину фенілфлурону, аліквотну частину аналізованого розчину, встановлювали pH=1 нітратною кислотою, доводили до мітки дистильованою водою та проводили міцелярно-екстракційне концентрування.

Таблиця 2. Характеристики градуювальних залежностей визначення молібдену

№	Рівняння	R^2
1*	$\ln(A/(Y-Y_0)) = (1.03 \pm 0.04)\cdot(1/t)\ C_{Mo}$	0.995
2*	$G = (10.9\pm1.3) - (15.1\pm0.5)\cdot\ln C_{Mo}$	0.991
3*	$\ln(A/(Y-Y_0)) = (0.92\pm0.04)\ (1/t)\cdot C_{Mo}$	0.997
4*	$G = (15.3\pm1.4) - (13.0\pm0.3)\cdot\ln C_{Mo}$	0.998
5**	$\ln(A/(Y-Y_0)) = (0.86\pm0.03)\ (1/t)\cdot C_{Mo}$	0.997

Примітки. * -вимірювання параметрів кольору за допомогою сканера; ** - вимірювання параметрів кольору за допомогою фотоапарату

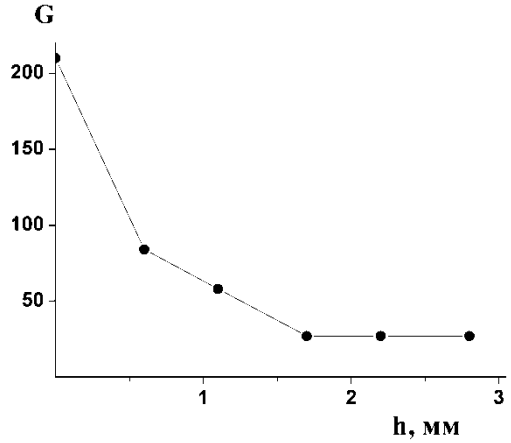

Рис 3. Залежність яскравості G-каналу кольору міцелярного екстракту у системі Mo-ФФ-ЦПХ-H_2Sal від товщини шару зразка. C_{Mo}= $3\cdot10^{-6}$ моль/л, $C_{ФФ}$= $2\cdot10^{-5}$ моль/л, $C_{ЦПХ}$= 0.01 моль/л, C_{H2Sal}= 0.01 моль/л; сканер.

Отримані міцелярні екстракти об'ємом ~0,5 мл переносили у кювету та вимірювали їх характеристики кольору за допомогою сканера при 150 dpi та фотоапарату. Характер залежностей $G = f(C_{Mo})$ передбачає вибір оптимальної функції для її опису та з'ясування можливості та якості лінеаризації градуювальних залежностей визначення молібдену.

У літературі [17, 18] залежності яскравості каналу кольору проби від концентрації аналіту передають рівняннями

$G=a+b\cdot\ln C$ або $G=Y_0+A\cdot\exp(-C/t)$

де a, b, Y_0, A, t – параметри регресій, C – концентрація визначуваного мікрокомпонента.

Останню експоненціальну залежність зазвичай лінеаризують у допоміжних координатах, що дозволяє порівняти якість регресій між собою, табл.2.

Аналіз якості апроксимації залежностей $G=f(C_{Mo})$, отриманих при сканерометричному вимірюванні аналітичного сигналу, та оцінка відповідних похибок показали доцільність окремого описання різних інтервалів концентрацій аналіту, зокрема в області його найменшого вмісту. Спроба описання всього концентраційного інтервалу реєстрації аналітичного сигналу одним рівнянням приводила до зменшення коефіцієнту лінійної кореляції лінеаризованої залежності та збільшення межі виявлення.

Так, лінійність залежності, що описується рівнянням (1), зберігається до 0,8 мг/л; при цьому межа виявлення молібдену становить 0,005 мг/л. При зменшенні верхньої межі визначуваних концентрацій до 0,1 мг/л (рівняння (3)) коефіцієнт лінійної кореляції майже не змінюється, а межа виявлення зменшується до 0,001 мг/л, що дозволяє визначати молібден в об'єктах з низьким його вмістом.

При фотографічному вимірюванні аналітичного сигналу залежність $G=f(C_{Mo})$ лінеаризується лише в координатах $\ln(A/(Y-Y_0)) – C_{Mo}/t$, рівняння (5); градуювальний графік лінійний до концентрації 0.3 мг/л, а межа виявлення молібдену становить 0.003 мг/л.

Розроблена методика була випробувана при аналізі модельних розчинів, вміст молібдену в яких визначали за рівнянням (1) для сканерометричного та (5) – для фотографічного способу реєстрації сигналу.

Дані табл.3 свідчать про достатню правильність та точність отриманих результатів. Розроблена методика була випробувана при визначенні вмісту молібдену у водопровідній воді та сечі. Попередньо було перевірено заважаючий вплив мікро- та макрокомпонентів сечі та води. Потенційно на результати визначення молібдену можуть впливати метали, які при pH=1 утворюють комплекси з ФФ, але в досліджуваних об'єктах вони зазвичай відсутні або знаходяться у невеликих кількостях.

Методика визначення молібдену у водопроводній воді та сечі

З метою підвищення коефіцієнтів концентрування, компоненти аналітичної реагентної системи вносили у сухому вигляді. У мірний циліндр об'ємом 10 мл, вносять 9 мл водопровідної води або сечі (використовували профільтровану ранкову сечу середньої фракції хлопчика 9 років), 0,035 г ЦПХ, 0,024 г саліцилової кислоти, 1 мл $2\cdot10^{-4}$ моль/л розчину фенілфлуорону та встановлюють pH=1 нітратною кислотою. Розчин перемішують при слабкому нагріванні до повного розчинення компонентів системи та проводять міцелярно-екстракційне концентрування. Визначення молібдену проводять за схемою описаною вище.

Таблиця 3. Результати визначення молібдену у модельних розчинах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням (n=3, P=0.95)

Сканування			Фотографування		
Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	S_r	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	S_r
0.10	0.12±0.02	0.075	0.10	0.10±0.02	0.071
0.20	0.19±0.02	0.033	0.20	0.21±0.01	0.027
0.40	0.41±0.01	0.015	0.30	0.29±0.01	0.020

Таблиця 4. Результати визначення молібдену у водопровідній воді та сечі з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням (n=5, P=0.95)

Об'єкт	Сканування		
	Введено, мкг/л	Знайдено, мкг/л	S_r
Водопровідна вода	0	1.4±0.2	0.119
	2.0	3.3±0.1	0.027
Сеча	0	5.0±0.2	0.023
	2.0	7.1±0.2	0.022
	5.0	9.9±0.2	0.011

Побудова градуювального графіка.

У 6 мірних циліндрів об'ємом 10 мл вносять всі необхідні компоненти в зазначених у методиці кількостях і додають 0; 0.2; 0.4; 1.0; 2.0 та 4.0 мл робочого розчину молібдену, створюючи в кінцевому об'ємі концентрації 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10 та 20 мкг/л відповідно та проводять міцелярно-екстракційне концентрування. Отримані міцелярні екстракти об'ємом ~0.5 мл переносять у кювету та вимірюють їх характеристики кольору за допомогою сканера при 150 dpi.

Вміст молібдену у сечі коливається у межах 5–250 мкг/л, а у питній воді – 2–10 мкг/л. Чутливість визначення молібдену з фотографічним способом реєстрації аналітичного сигналу не достатня для аналізу таких об'єктів, тому проводили відповідне сканерометричне вимірювання з побудовою градуювальної залежності за рівнянням (3).

Цікаво, що концентрація молібдену в проаналізованих зразках водопровідної води виявилась меншою від наявних у літературі оцінок його вмісту в таких об'єктах, табл.4.

При цьому чутливість розробленої методики є достатньої для кількісного визначення молібдену в об'єктах з низьким його вмістом без використання додаткового концентрування, наприклад шляхом випаровування проби. Примітною також є тотожність результатів визначення вмісту молібдену за допомогою градуювального графіка та за методом добавок, що свідчить про відсутність матричних ефектів.

Результати аналізу проб були перевірені за арбітражною екстракційно-фотометричною методикою по реакції з роданідом [19]. Вміст молібдену у водопровідній воді та сечі становив 1,0±0,4 (S_r=0.183) та 5.0±1,0 (S_r = 0.098, n=3, P=0.95) відповідно. У зв'язку з недостатньою чутливістю роданідної методики об'єм проби пропорційно збільшували.

ВИСНОВКИ

У роботі показана можливість раціонального поєднання міцелярно-екстракційного концентрування з кольориметричним методом визначення молібдену у вигляді комплексу з фенілфлуороном.

Знайдено оптимальні умови отримання міцелярних екстрактів та розроблено техніку підготовки проб для оцінки характеристик їх кольору.

Досліджено вплив роздільної здатності режиму сканування та якості фотографічної зйомки на характеристики кольору екстрактів.

Розроблено кольориметричну методику визначення молібдену по реакції фенілфлуороном з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у модифіковану фазу цетилпіридиній хлориду.

Методика випробувана та перевірена при визначенні молібдену у водопровідній воді та сечі на рівні його природного вмісту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Улахович Н.А. Экстракция как метод разделения и концентрирования. *Соросовский образовательный журнал*. 1999, 6, 39-46.

2. Stalikas D.C. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 2002, 21(5), 343-355.

3. Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira S. The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate. *Talanta*. 2005, 66(1), 45-50.

4. Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, 382, 1413-1418.

5. Nascentes C.C., Arruda M.A.Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta*. 2003, 61(6), 759-768.

6. Varade D., Bahadur P. Effect of hydrotropes on the aqueous solution behavior of surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2004, 7(3), 257-261.

7. Куличенко С. А., Федорчук О. И., Дорощук В. А. Влияние природы, структуры и гидрофобности индуцирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100. *Доп. НАН Укр.* 2008, 8, 131-138.

8. Kulichenko S.A., Starova V.S. Phase separation in the sodium dodecylsulphate solutions in the presece of salicylic acid. *Chem. Papers.* 2010, 64(1), 98-105.

9. Goto M., Momota A., Ono T. DNA extraction by cationic reverse micelles. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2004, 37(5), 662-668.

10. Lam M.H., Lam P.K., Man B.K. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36(18), 3985-3990.

11. Evangelos K. P. Cationic surfactant-based polyfluorate salts: Phase separation and analytical applications in the extraction and preconcentration of ionic species prior to liquid chromatography. *J. Chromat. A.* 2005, 1066, 19-25.

12. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения молибдена (VI) с фенилфлуороном на твердой фазе волокнистых сорбентов. *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2000, 66(5), 13-15.

13. Амелин В. Г., Абраменкова О. И. Тест-определение молибдена (VI) с использованием фенилфлуорона, иммобилизованного на целлюлозной ткани. *Журн. аналит. хим*. 2007, 62(12), 1316-1318.

14. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2004, 45(2), 131-138.

15. Коростелев П.П. Приготовление стандартных растворов для химико-аналитических работ. Москва: Наука, 1964. С. 400.

16. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. Москва: Наука, 1973. С. 182.

17. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Снежко Д.В., Житняковская Я.А., Бондаренко Я.А., Островская В.М. О применении портативного фотометра для регистрации цвета сорбентов в химическом анализе. *Вісник Харків. ун-ту. Хімія*. 2010. 42(932), 208-215.

18. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана. *Журн. аналит. хим.* 2008, 63(6), 581-588.

19. ГОСТ 18308-72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена. 2010.