

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА(II) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Я.И. Симакина^{1,а}, И.И. Кузьмин¹, Ю.И. Фабелинский¹, Т.Х. Чыонг²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва 119991, Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

^аАвтор для переписки, e-mail: yana.igorevna@list.ru

В статье представлены первые результаты апробации макета светодиодного минифотометра, предназначенного для быстрого и чувствительного определения элементов в форме окрашенных комплексов с аналитическими реагентами в лаборатории и во внелабораторных условиях, например, для анализа природной воды на месте отбора проб. Новый прибор состоит из двух фотометрических устройств, объединенных общей системой управления, регистрации и представления результатов. Одно из устройств обеспечивает измерение коэффициента пропускания, другое – измерение коэффициента диффузного отражения. Сигнал регистрируется в видимой области излучения. Метрологические параметры прибора определены на примере двух систем: цветных комплексов марганца(II) с органическими аналитическими реагентами 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) и 2-(2-хинолиназо)-5-диэтиламинофенолом (ХАДАФ), известная реакция и новая, соответственно, а также по собственной окраске. Проведено сравнение спектров, полученных на минифотометре и серийных спектрофотометрах. Результаты проиллюстрированы на примере анализа образцов чая. Разработан компьютерный алгоритм обработки результатов измерений, учитывающий различия интенсивностей излучения светодиодов в разных спектральных интервалах. Показана возможность определения ионов металлов на уровне ≤ 1 мкг/см³.

Ключевые слова: определение марганца(II), комплексные соединения, органические аналитические реагенты, анализ чая, светодиодный минифотометр, спектроскопия диффузного отражения.

MANGANESE(II) DETERMINATION BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

Ya.I. Simakina^{1,а}, I.I. Kuzmin¹, Yu.I. Fabelinsky¹, T.Kh. Chyong²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow 119991, Russia

² Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

^аCorresponding author e-mail: yana.igorevna@list.ru

Results of testing a prototype light-emitting diode miniphotometer for rapid and sensitive elements determination both in laboratory and in field conditions are presented. The new photometer consists of two devices providing measurements of absorbance and diffuse reflectance, having a

joint system of data management, registration and presentation of the results. The measurements of absorbance were registered in the visible spectrum. The explored reaction of Mn(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and the new reaction with 2-(2-quinolinazo)-5-diethylaminophenol were used to verify the device's metrological parameters. Spectra obtained by means of the proposed photometer were compared to those for commercial photometers. A computer algorithm considering the difference in light-emitting intensity between diodes was developed. The possibility of determination down to 1 mkg/ml metal ions in liquid samples was shown.

Keywords: determination of manganese(II), complex compounds, organic analytical reagents, analysis of tea, light-emitting diode miniphotometer, diffuse reflectance spectroscopy.

Введение

В настоящее время имеется значительное количество лабораторных аналитических приборов, обладающих хорошими аналитическими характеристиками: многоэлементностью, чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций, селективностью и высокими метрологическими параметрами. Однако такие приборы требуют, как правило, специально подготовленных помещений, специально подготовленного персонала и высоких эксплуатационных расходов.

Поэтому широкое распространение получили вне-лабораторные методы, которые позволяют проводить анализ на месте отбора пробы. Важное место среди этих методов принадлежит спектрофотометрии видимого диапазона, поскольку накоплен большой опыт использования цветных реакций для определения различных соединений. Для высокочувствительного определения широко используется метод спектроскопии диффузного отражения, причем и в РФ [1–4], и за рубежом [5–7].

Прогресс в технологии электронной промышленности обеспечил создание малогабаритных, но обладающих большой вычислительной мощностью и памятью, устройств; светодиодов с интенсивным излучением в различных интервалах видимого диапазона; высокочувствительных приемников излу-

чения. Используя эти компоненты, мы разработали минифотометр, состоящий из двух фотометрических устройств: одно для измерения коэффициента пропускания раствора, помещенного в кювету, другое для измерения коэффициента диффузного отражения окрашенного комплекса, сконцентрированного на твердой фазе. Оба устройства объединены общей системой управления, регистрации и представления результатов.

Цель работы – сравнить результаты исследования комплексообразования ионов марганца(II) с реагентами ПАН и ХАДАФ, полученных с использованием нового комбинированного светодиодного минифотометра и на серийном оборудовании – спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Specord UV-VIS, и, показать практическое применение разработанных вариантов методики на примере анализа образцов чая.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В качестве органических реагентов (ОР) использовали 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ПАН (ТУ 6-09-1075-64, «Баум-Люкс») и 2-(2-хинолиназо)-5-диэтиламинофенол (ХАДАФ), синтезированный в ГЕОХИ РАН. Структурные формулы ОР приведены на рис. 1. Готовили 0.1% раствор ХАДАФ и 10^{-3} М раствор ПАН в изопропиловом спирте, ИПС (ИПС «Extra» СТО 57285790-010-2016).

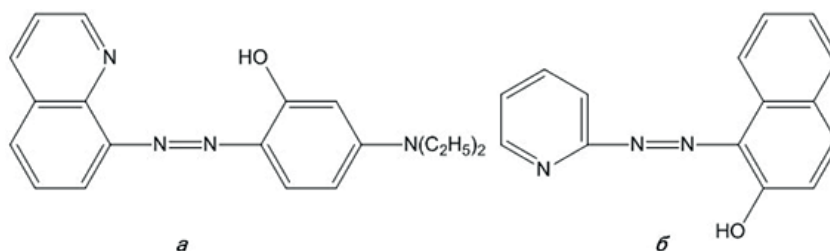


Рис. 1. Органические аналитические реагенты ХАДАФ (а) и ПАН (б).

Прочие реагенты – это кислота соляная («о.с.ч. 20-4», ГОСТ 14261–77), кислота азотная («о.с.ч. 18-4», ГОСТ 11125–84), кислота серная («х.ч.», ГОСТ 4204–77); хлороформ («х.ч.», стабилизированный, ТУ 2631–001–29483781–04); аммиак водный («о.с.ч.

23-5», ГОСТ 24147–80), калий марганцевокислый («ч.д.а.», ГОСТ 20490–75), марганец сернокислый 4-х водный («ч.д.а.», «Баум-Люкс»).

В качестве твердой фазы брали пористые поликапроамидные мембраны (ЗАО НТЦ «Владипор»,

г. Владимир), из которых вырезали квадраты размером 20×20 мм, средняя масса мембраны 0.0214 ± 0.0009 г, и хроматографическую бумагу Whatman (20×20 мм).

Приготовление модельного раствора. Раствор, содержащий ионы марганца(II) (1 г/дм^3 или $5 \times 10^{-3} \text{ М}$), готовили растворением соли $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в бидистиллированной воде. Содержание марганца(II) в растворе измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для этого отбирали аликвоту раствора 5 см^3 , помещали в колбу объемом 25 см^3 , доводили до метки 1%-ным раствором азотной кислоты и проводили анализ по стандартной методике.

Пробоподготовка листового чая. Объект: листовый чай улун «1725 Тегуаньинь» (Китай). Общая зольность – 6.1%, гигроскопическая влажность – 4.4%.

Пробоподготовка 1 (зола). Навеску образца массой 5 г помещали в фарфоровый тигель, добавляли 3 см^3 серной кислоты (конц.), нагревали на электрической плитке до прекращения выделения паров кислоты, затем помещали тигель в муфельную печь и выдерживали при температуре 500°C в течение 8 ч. Полученную золу растворяли в бидистиллированной воде с добавлением азотной кислоты при нагревании, переносили в колбу объемом 50 см^3 , доводили до метки, тщательно перемешивали. Определение проводили по методике персульфатного окисления.

Пробоподготовка 2 (водная вытяжка). Навеску 15 г образца заливали горячей водой ($\sim 95^\circ \text{C}$), настаивали в течение двух часов, отфильтровывали, переносили в колбу объемом 50 см^3 , доводили до метки бидистиллированной водой.

Получение комплекса марганца(II) с ПАН проводили в двух вариантах – в спиртосодержащем растворе и с экстракционным концентрированием.

Для образования комплекса в модельном растворе по реакции ионов Mn(II) с ПАН отбирали 2 см^3 раствора ОР, помещали в колбу объемом 25 см^3 , добавляли 1 см^3 аммиака водного, аликвоту раствора с ионами марганца и доводили до метки ИПС. Перемешивали в течение 15 мин и регистрировали величину оптической плотности раствора. Готовили серию растворов, содержащих $0\text{--}5 \text{ мкг/см}^3 \text{ Mn(II)}$, строили градуировочную зависимость. Для образования комплекса в модельном растворе по реакции ионов Mn(II) с ХАДАФ отбирали 1.5 см^3 раствора ОР, помещали в колбу объемом 25 см^3 , добавляли 3.5 см^3 ИПС, аммиак до pH 6-7, аликвоту раствора с ионами марганца и доводили до метки ИПС. Перемешивали в течение 15 мин и регистрировали величину оптической плотности раствора на макете светодиодного минифотометра новой усложненной модели с фотометрической кюветой. Для сравнения спектры регистрировали также на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Specord UV-VIS.

Методика спектрофотометрического определения марганца(II) с ПАН и ХАДАФ (методика 1).

Определение содержания марганца(II) в вытяжке из чая. Отбирали аликвоту 25 см^3 водной вытяжки, вносили 2 см^3 раствора ПАН и 10 см^3 хлороформа, экстрагировали при интенсивном перемешивании в течение 10 мин, разделяли фазы в стеклянной делительной воронке. Регистрировали сигнал органической фазы на макете минифотометра.

Методика спектрофотометрического определения марганца(II) по собственной окраске – персульфатный метод (методика 2) [8]. Готовили 0.05 М раствор перманганата калия. Для построения градуировочной зависимости приготовленный раствор разбавляли в 10 раз. Затем готовили серию растворов KMnO_4 в колбах объемом 100 см^3 (мкг/см^3): 0.56, 0.83, 1.11, 1.67, 2.22 и 2.78. До метки доводили бидистиллированной водой. По данной градуировке определяли также содержание марганца(II) в золе чая.

Методика импрегнирования окрашенного комплекса марганца(II) с ХАДАФ на хроматографической бумаге (методика 3). Из бумаги вырезали квадраты размером 20×20 мм. Бумагу отмывали соляной кислотой, а затем промывали бидистиллированной водой до отсутствия хлорид-ионов. Готовили серию растворов в колбах объемом 25 см^3 с концентрациями ионов Mn(II) (мкг/см^3): 0.38, 0.77, 1.15 и 1.92. В работе учитывали показание холостого опыта (добавление всех реактивов, кроме определяемого компонента).

Методика сорбционного концентрирования марганца из раствора в статическом режиме (методика 4). В этом случае ХАДАФ предварительно сорбировали на мембрану в статическом режиме в течение 30 мин. Количество ОР на мембране $\sim 0.3 \text{ мг}$.

Затем из исходного модельного раствора готовили рабочий раствор с содержанием ионов Mn(II) 2.75 мг/см^3 в колбах объемом 25 см^3 (четыре параллельных определения), переливали в стаканчики, помещали в них окрашенные мембраны и выдерживали в течение 5 ч. Затем мембраны вынимали, помещали в полиэтиленовый файл, слегка промокали фильтрами «белая лента» и измеряли коэффициент диффузного отражения на минифотометре.

Для повышения точности (уменьшение относительного среднеквадратичного отклонения в серии параллельных измерений) метода спектроскопии диффузного отражения предложено проводить нормирование значений коэффициента диффузного отражения, что показано на примере результатов обработки спектров.

Приборы. pH растворов измеряли на pH-метре pH-150МИ (РФ). Использовали весы аналитические электронные OHAUS Pioneer PA64C (США), одно-

конфорочную нагревательную плитку, муфельную печь ЭКПС-10 производства ОАО «Смоленское СКТБ СПУ» (РФ), аппарат для перегонки воды и кислот Berghof BSB-939-IR («Berghof Group», Германия), двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (Япония), двухлучевой спектрофотометр Specord UV-VIS (Германия).

На рис. 2 представлена схема разработанного фотометра диффузного отражения, предназначенного для определения элементов в виде окрашенных

комплексов с органическими реагентами на твердых матрицах [9]. Фотометр диффузного отражения содержит корпус, держатель с пробой и приемник излучения, установленные соосно корпусу. Разработан стендовый макет портативного комбинированного светодиодного фотометра и программное обеспечение регистрации, обработки и представления измерений для проверки технических решений при выполнении поставленных задач.

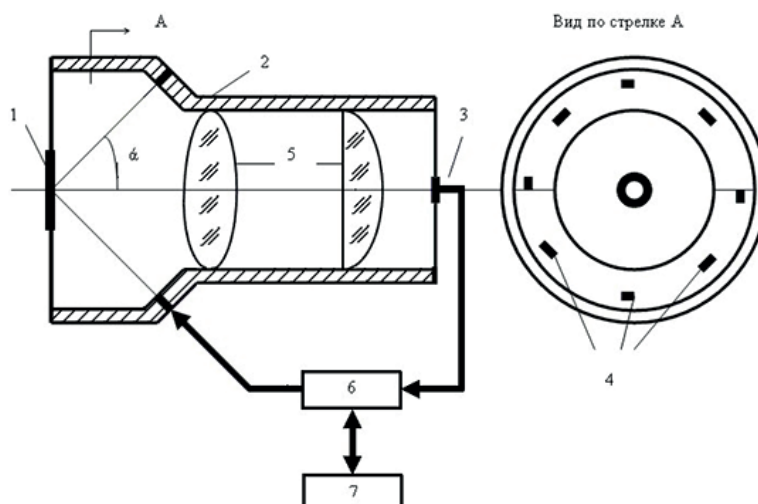


Рис. 2. Схема фотометрического устройства диффузного отражения:

1 – образец; 2 – корпус; 3 – фотодиод; 4 – светодиоды; 5 – оптическая система;

6 – блок управления работой светодиодов и первичной обработкой информации; 7 – вычислительное устройство.

Конструктивно фотометр представляет собой усеченный конус (фотометрическая головка), с узкой стороны продолженный цилиндрической частью (корпус). На конической части по кругу расположены излучатели (светодиоды), причем ось пучка излучения каждого светодиода лежит в одной плоскости с осью конуса и пересекается с ней под одинаковым углом для всех светодиодов. При таком геометрическом расположении оси пучков излучения всех светодиодов пересекаются с осью конуса в одной точке, в которую помещается цветная подложка. Диффузно отраженный от матрицы свет собирается оптической системой, расположенной в цилиндрической части корпуса фотометра, и фокусируется на чувствительную площадку фотоприемника. Габаритные размеры: диаметр основания конуса 60 мм; диаметр цилиндрической части 45 мм; длина устройства 95 мм. Масса ~0.3 кг. Используются светодиоды с длинами волн (нм): 400, 453, 503, 515, 520, 560, 574, 590, 627 и 660. Всего позиций – 10. В приборе использованы светодиоды диаметром 5 мм, выпускаемые многими фирмами. При необходимости они могут быть легко заменены другими для решения новых задач. Полуширина диаграммы направленности излучения каждого светодиода – 18–200. Угол наклона осей пучков излучения к оси конуса 45°. Основание конуса перекрыто диафрагмой, в центре которой отверстие диаметром 12 мм. К этому от-

верстию с помощью световой ловушки прижимается исходная (холостая) или цветная матрица – образец.

Рабочее положение прибора – любое. В фотометре отсутствуют светофильтры, не требуется механических перемещений. Это в сочетании с большим сроком службы светодиодов (около 20000 ч) обеспечивает продолжительное время безотказной работы. Для проверки аналитических возможностей фотометра собран стенд, состоящий из фотометрической головки, блока питания светодиодов, синхронного нановольтметра, подключенного к выходу фотоприемника, и цифрового вольтметра, сопряженного с персональным компьютером. Постоянная времени нановольтметра 0.1 с. Частота модуляции питания светодиодов и опорного напряжения нановольтметра 200 Гц.

Предварительно проходит калибровка прибора по образцам черной ловушки и белой поверхности. В качестве образца черной ловушки использовали черный неотражающий объект – световую ловушку, представляющую собой цилиндрический объем диаметром 30 мм и глубиной 20 мм, стенки которого выстланы черным бархатом. В качестве образца белой поверхности – оксид магния (рассеиватель).

Устройство для измерения коэффициента пропускания состоит из осветителя на светодиодах, каждый диаметром 3 мм, полуширина пучка излучения 18°–20°, полуширина по длинам волн 20–30 нм; кювет-

ного отделения для кювет с входным окном $11 \times 21 \times 30$ мм; фотодиода, перед которым установлена собирающая линза. Светодиоды собраны в матрицу, размером соответствующую входному окну кюветы. Использовали стеклянную кювету с толщиной поглощающего слоя 24 мм. Длины волн излучения (нм) – 390, 460, 517, 573, 592, 612, 633 и 670 (последний излучает полосу по половинной интенсивности 610-735 нм). Всего позиций – 8.

Результаты и их обсуждение

По методике 1 нами получены спектры поглощения комплексов и реагентов (рис. 3–5).

Построена градуировочная зависимость коэффициента оптической плотности от концентрации ионов $Mn(II)$. Зависимость описывается уравнением $y=0.271x$; $R^2=0.931$. Построена также градуировочная зависимость для определения количества марганца в хлороформном экстракте. По градуировочной зависимости найдено содержание марганца(II) в чае в количестве 1.6 мг на 1 кг сырой массы. Применена упрощенная операция пробоподготовки.

По методике 2 получены спектры поглощения растворов на минифотометре и построена градуировочная зависимость. Зависимость описывается уравнением

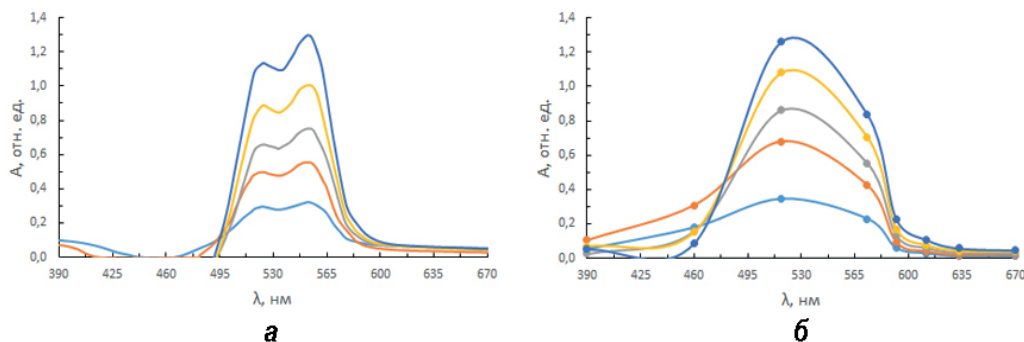


Рис. 3. Зависимость коэффициента оптической плотности от длины волны комплекса $Mn(II)$ с ПАН. Концентрация ионов $Mn(II)$ 1-5 мкг/см³. **а** – спектрофотометр Shimadzu UV-1800, $l=10$ мм; **б** – светодиодный минифотометр, $l=30$ мм.

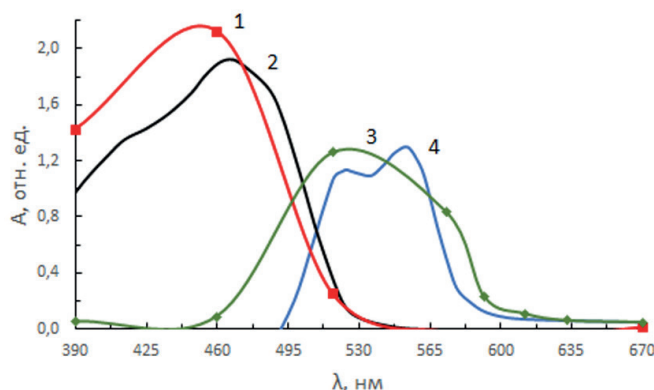


Рис. 4. Спектры поглощения ПАН (1, 2) и его комплекса с ионами $Mn(II)$ (3, 4). $V = 25$ см³, pH 9. Концентрация ионов $Mn(II)$: 3 – 5 мкг/см³; 4 – 5 мкг/см³. 2, 4 – Shimadzu UV-1800, $l=10$ мм; 1, 3 – светодиодный минифотометр, $l=30$ мм.

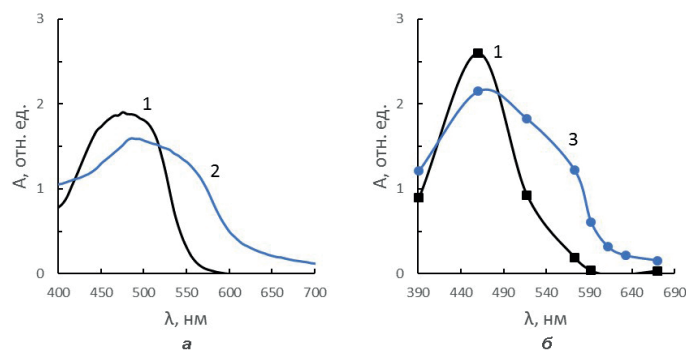
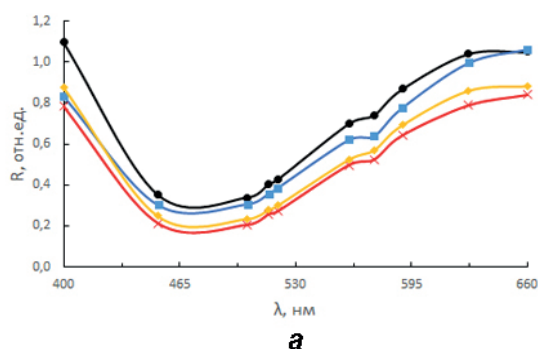


Рис. 5. Спектры поглощения ХАДАФ (1) и его комплекса с ионами $Mn(II)$ (2, 3). $V = 25$ см³, pH 6-7, $C_{OP} = 0.006\%$. Концентрация ионов $Mn(II)$: 2 – 11 мкг/см³; 3 – 1.1 мкг/см³. **а** – Specord UV-VIS, $l=10$ мм; **б** – светодиодный минифотометр, $l=30$ мм.

$y=0.352x$; $R^2=0.932$. По градуировочной зависимости найдено общее содержание марганца в чае в количестве 284 мг на 1 кг сырой массы.

Для выбора оптимальных условий комплексообразования исследовали влияние кислотности среды и состава растворителя на скорость протекания реакции образования комплекса в растворе и эффективность адсорбции комплекса. Реакцию проводили при pH от 0 до 11. Значение pH устанавливали раствором соляной кислоты и аммиака водного.

Цветная реакция ионов Mn(II) с ПАН чувствительна, контрастна, устойчива и развивается в щелочной среде (pH 9-12) в течение 5 мин. Максимумы поглощения ПАН 465 нм, комплекса 552 и 525 нм. Контрастность реакции ($\Delta\lambda$) 87 нм. Реакция селективна к ионам железа, цинка, меди, никеля, серебра и кобальта [10].



По методике 3 получены спектры диффузного отражения, построена градуировочная зависимость, проведена операция нормирования полученных результатов. Уравнение градуировочной зависимости без нормирования: $y=0.13x+0.003$; $R^2=0.99$, а с нормированием: $y=0.26x+0.006$; $R^2=0.99$. Абсолютное содержание марганца(II) на твердой фазе (мкг): 0.08, 0.15, 0.23 и 0.38.

По методике 4 получены спектры диффузного отражения, проведена операция нормирования и метрологическая обработка полученных результатов (таблица).

Проведена работа по исследованию комплекса Mn(II) с ХАДАФ методом спектрофотометрии диффузного отражения. Реакция проходит в нейтральной среде (pH 6-7), реакция селективна к ионам железа, меди, калия, натрия и кальция. Получены спектры отражения (рис. 6).

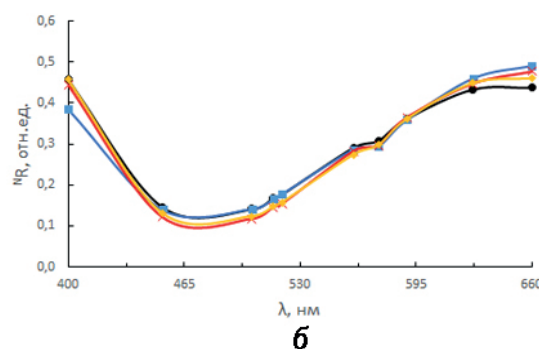


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузного отражения (а) и нормированного коэффициента диффузного отражения (б) комплекса Mn(II)-ХАДАФ, адсорбированного на поликапроамидные мембраны, от длин волн светодиодов минифотометра.

Оптимальное содержание стабилизирующей добавки ИПС 20% об. При увеличении содержания ИПС в системе до 80% об. скорость реакции снижается, при уменьшении – образуется слаборастворимый в воде осадок комплекса.

Методом насыщения определен состав комплекса Mn:ХАДАФ=1:2, что согласуется с данными, полученными ранее методом лазерно-индуцированной десорбции/ионизации (LETDI) [11].

Обработка получаемых данных. Общий аналитический сигнал отражения от матрицы с окрашенным слоем (S) при отсутствии излучения светодиодов в общем случае представляет собой сумму сигналов:

$$S = S_T + S_K + S_O,$$

где: S_T – сигнал при отсутствии излучения светодиодов;
 S_K – сигнал от рассеянного излучения во внутреннем объеме конуса – основной сигнал от окрашенного слоя;

S_O – сигнал от рассеянного излучения от самого материала матрицы.

На практике при начальной разработке прибора нет необходимости в «супертонкой» обработке данных, учитывая, что матрица покрыта плотно и поэтому S_O мало,

а S_T также составляет малые доли процента (порядка сотых), в данном случае ими мы можем пренебречь.

Известно [12], что интенсивность излучения на разных длинах волн различается на полтора порядка. Поэтому для сопоставления сигналов отражения матрицы на разных длинах волн мы применили нормирование.

Сбор рассеянного излучения с большого телесного угла обеспечивает высокое отношение сигнал/шум (отношение сигнала от белого рассеивателя к среднеквадратическому отклонению шумов регистрации около 10000 для большинства светодиодов), позволяет измерять отраженное излучение даже от слабоотражающих объектов (например, черный бархат) и определять малые различия в форме спектров исследуемых объектов.

Разработана программа для первичной обработки результатов измерений образцов на всех длинах волн по формуле:

$$R^i = \frac{S^i - S_b^i}{S_w^i - S_b^i},$$

где: R^i – коэффициент отражения в каждой i -ой длине волны (спектральном интервале);

S^i – сигнал от пробы на i -ой длине волны;

S_b^i – сигнал от световой ловушки на i -ой длине волны;

S_w^i – сигнал от белого рассеивателя на i -ой длине волны.

Расчет нормированных коэффициентов отражения.

Расчет проводили по предложенной авторами формуле:

$$^N R = \frac{R_a}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (R_i)^2}},$$

где: i – длины волн, на которых были проведены измерения;

$^N R$ – нормированный коэффициент отражения;

R_a – коэффициент отражения той длины волны, для которой выполняется операция нормирования.

Нормированный коэффициент отражения определяется долей рассеянной энергии в данном спектральном интервале от полной рассеянной энергии и не зависит от полной энергии рассеянного излучения в интервале 400–700 нм.

В таблице приведены результаты расчета относительного стандартного отклонения нормированного коэффициента отражения [13]. При сравнении с исходными данными отчетливо видно влияние нормирования на повышение точности единичного определения.

Характеристики коэффициентов диффузного отражения комплекса Mn(II)-ХАДАФ с нормированием

λ	Комплекс Mn(II)-ХАДАФ			Комплекс Mn(II)-ХАДАФ с нормированием		
	R_{cp}	$s(R)$	$s_r(R), \%$	R_{cp}	$s(R)$	$s_r(R), \%$
400	0.898	0.138	15.4	0.437	0.034	7.8
453	0.279	0.061	21.7	0.134	0.011	8.2
503	0.272	0.061	22.6	0.131	0.012	9.5
515	0.325	0.068	21.0	0.157	0.012	7.5
520	0.346	0.072	20.8	0.167	0.013	7.7
560	0.586	0.092	15.8	0.284	0.007	2.5
574	0.618	0.094	15.3	0.299	0.006	2.0
590	0.745	0.099	13.3	0.362	0.002	0.6
627	0.921	0.118	12.8	0.448	0.011	2.5
660	0.959	0.115	11.9	0.467	0.023	5.0

Выводы

Разработаны методики определения марганца(II) с органическими реагентами ПАН и ХАДАФ. Проведено сравнение спектров окрашенных комплексов марганца(II).

Представлена новая конструкция комбинированного минифотометра диффузного отражения и пропускания. Макет нового минифотометра применен для определения ионов марганца(II) в жидких средах с помощью известной реакции Mn(II)-ПАН и мало изученной реакции Mn(II)-ХАДАФ. Приведено сравнение аналитических характеристик разработанного макета и серийных приборов, которое продемонстрировало их приемлемое совпадение. Преимуществом

минифотометра является возможность регистрации сигналов от аналитов, находящихся как в растворе, так и на твердой фазе, а также его использование для внелабораторного анализа.

Показано улучшение точности единичного определения при использовании нормирования коэффициентов диффузного отражения. Например, для комплекса Mn(II)-ХАДАФ наблюдается улучшение показателя относительного стандартного отклонения приблизительно в 7 раз при длине волны поглощения комплекса 574 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01114.

Список литературы:

1. Иванов В.М., Ершова Н.И. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксином // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. 1999. Т. 40. № 1. С. 22–26.
2. Дмитриенко С.Г., Апари В.В. Пенополиуре-

References:

1. Ivanov V.M., Ershova N.I. Diffuse reflectance spectroscopy of nickel complexes immobilized on silica gel with dimethylglyoxime and benzildioxine // Vestnik moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya (Bulletin of the Lomonosov Moscow State University. Series 2. Chemistry). 1999. V. 40. № 1. P. 22-26. (In Russ.).

таны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД. 2010. 210 с.

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. 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. 59. № 3. С. 203–217.

5. da Silva A.S., Fernandes F.C.B., Tognolli J.O., Pezza L., Pezza H.R. A simple and green analytical method for determination of glyphosate in commercial formulations and water by diffuse reflectance spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. V. 79. №. 5. P. 1881–1885.

6. Luiz V.H.M., Pezza L., Pezza E.R. Rapid determination of furosemide by combined spot test/diffuse reflectance spectroscopy to detect doping in sport // Microchemical Journal. 2013. V. 109. P. 68–72.

7. Martinez A.W., Phillips S.T., Whitesides G.M. Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices // Anal. Chem. 2010. V. 82. №. 1. P. 3–10.

8. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Пер. с польск. М.: Бином. 2007. 711 с.

9. Щербак Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Фотометр диффузного отражения. Патент на полезную модель № 125337. 24.08.2012. Опубл. 27.02.2013

10. Safari Z., Gholivand M. B., Hosseinzadeh L. Spectrophotometric study of complex formations between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and some metal ions in organic solvents and the determination of thermodynamic parameters // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 78. №. 5. P. 1606–1610.

11. Гречников А.А., Бородкин А.С., Симакина Я.И., Арапова З.М., Михайлова А.В., Кузьмин И.И., Дедков Ю.М., Минин В.В. Комплексообразование гетероциклических азосоединений с ионами переходных металлов по данным метода лазерно-индуцированной десорбции/ионизации // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 12. С. 2789–2794.

12. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А. Мини-спектрофотометр Eye-One Pro как альтернатива спектрометру диффузного отражения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 2. С. 148–154.

13. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. 2012. 47 с.

2. Dmitrienko S.G., Apyari V.V. Polyurethanes: Sorption properties and use in chemical analysis. Moscow: Krasand, 2010. 210 p. (In Russ.).

3. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2001. V. 70. № 5. P. 357–372. (In Russ.).

4. Savvin S.B., Dedkova V.P., Shvovaya O.P. Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2000. V. 69. № 3. P. 187–200. (In Russ.).

5. da Silva A.S., Fernandes F.C.B., Tognolli J.O., Pezza L., Pezza H.R. A simple and green analytical method for determination of glyphosate in commercial formulations and water by diffuse reflectance spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. V. 79. №. 5. P. 1881–1885.

6. Luiz V.H.M., Pezza L., Pezza E.R. Rapid determination of furosemide by combined spot test/diffuse reflectance spectroscopy to detect doping in sport // Microchemical Journal. 2013. V. 109. P. 68–72.

7. Martinez A.W., Phillips S.T., Whitesides G.M. Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices // Anal. Chem. 2010. V. 82. № 1. P. 3–10.

8. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. Spectrophotometry methods of UV-Visible spectral region in inorganic analysis / Moscow: Binom, 2007. 711 p. (In Russ.).

9. Shcherbakova Ya.I., Mikhailova A.V., Fabelinsky Yu.I. Diffuse reflectance photometer. Utility model patent № 125337. Filled on August 24, 2012. Publ. on February 27, 2013. (In Russ.).

10. Safari Z., Gholivand M. B., Hosseinzadeh L. Spectrophotometric study of complex formations between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and some metal ions in organic solvents and the determination of thermodynamic parameters // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 78. №. 5. P. 1606–1610.

11. Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Simakina Ya.I., Arabova Z.M., Mikhailova A.V., Kuzmin I.I., Dedkov Yu.M., Minin V.V. Complexation of heterocyclic azo-compound with transition metal ions as found by laser-induced desorption/ionization method // Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya (Russian Chemical Bulletin: Chemical series). 2016. № 12. P. 2789–2794. (In Russ.).

12. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Batov I.V., Zolotov Yu.A. Eye-One Pro mini-photometer as an alternative for diffuse reflectance spectrometer // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. №. 2. P. 148–154. (In Russ.).

13. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metrological basics of analytical chemistry. Lomonosov Moscow State University. 2012. 47 p. (In Russ.).

Об авторах:

Симакина Яна Игоревна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

Кузьмин Илья Игоревич, младший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

Фабелинский Юрий Иммануилович, старший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

Чыонг Тхи Хань, студент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About authors:

Yana I. Simakina, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

Ilya I. Kuzmin, Junior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

Yury I. Fabelinsky, Senior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

Tkhi Kh. Chyong, Student, Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).