

УДК 543.33:544.169

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

© 2021 г. Я. И. Симакина<sup>а</sup>, \*, Т. Г. Кузьмина<sup>а</sup>, В. Г. Сенин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: yana.igorevna@list.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой показано, что элементы (Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni) прочно удерживаются в фазе гидрогеля (ГГ) и практически не десорбируются. Разработан способ определения ионов металлов, основанный на сорбционном концентрировании элементов полимерными гидрогелями и последующем прямом анализе сорбента методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Показано, что для определения содержания элементов в ГГ после сорбции можно применять метод РФА непосредственно на твердой фазе, исключая стадию десорбции и дополнительной пробоподготовки. Градуировочные зависимости линейны в диапазоне 0.05–1.3 мкг/мл. Пределы обнаружения металлов в твердой фазе составляют 0.0002, 0.0003, 0.0002 и 0.0005 мас. % для ионов Fe(III), Cr(VI), Cu(II) и Mn(II), что соответствует концентрации этих элементов в исходном растворе 0.007, 0.017, 0.007 и 0.010 мкг/мл. Относительные стандартные отклонения составляют 4.1, 3.2, 4.1 и 5.2% соответственно. Способ апробирован при определении Cr(VI), Mn(II) и Cu(II) в водопроводной воде.

**Ключевые слова:** сорбция элементов, сорбционное концентрирование, полимерные гидрогели, определение веществ на твердой фазе, анализ жидкостей, РФА.

DOI: 10.31857/S0044450221110141

Большое количество комбинированных методов анализа объектов окружающей среды, промышленных, геологических и биологических объектов включает сорбционное концентрирование следовых количеств элементов. К концентрированию компонентов прибегают, прежде всего, в случаях, когда чувствительность методов прямого определения компонентов недостаточна. Концентрирование также необходимо, если компонент распределен в анализируемом образце неомогенно. Кроме того, при использовании физических методов анализа концентрирование дает возможность обойтись без большого числа образцов сравнения и стандартных образцов, так как можно получить концентраты на единой основе [1].

Существует два основных подхода к определению соединений после их сорбционного выделения: во-первых, проведение десорбции и анализ элюата, а во-вторых, регистрация аналитического сигнала напрямую с твердой фазы. Второй подход позволяет сократить продолжительность анализа и снизить возможные потери в процессе пробоподготовки. Для реализации второго под-

хода могут быть использованы нейтронно-активационный анализ (НАА) [2–4], рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [5–8], спектрофотометрический, цветометрический, люминесцентный анализ [9–12], спектроскопия диффузного отражения (СДО) [13], ИК-спектроскопия [14], атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС) [15, 16].

В качестве сорбентов применяют различные типы материалов, например гидрофобизированные кремнеземы, ксерогели кремниевой кислоты, пенополиуретаны, ионообменные смолы, сорбенты на основе полистирола, поливинилхлорида. Активно разрабатываются и внедряются сорбенты, поверхность которых модифицирована различными функциональными группами [17]. Перспективными сорбентами являются полимерные гидрогели (ГГ) на основе гидрофильных полимеров как синтетического, так и природного происхождения [18, 19]. К ним следует, в первую очередь, отнести полимеры белкового характера (желатин) и полисахариды (целлюлоза, декстран, их карбокси- и гидроксипроизводные, карраги-

нан, хитозан). Гидрогели находят применение в сельском хозяйстве, биотехнологиях, химической промышленности, медицине. Физико-механические свойства различных гидрогелей достаточно хорошо изучены, чего нельзя сказать об их сорбционных свойствах. По этой причине, а также из-за отсутствия соответствующих методических решений, ГГ в настоящее время редко применяются в качестве сорбентов для концентрирования элементов в аналитической практике.

В настоящей работе методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), РФА, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы полимерные высокомолекулярные гидрогели на основе акриламида (ПАА) в качестве сорбентов для определения Fe(III), Cr(VI), Mn(II) и Cu(II). Такие характеристики ГГ на основе ПАА, как исключительно высокая сорбционная емкость, магнитная и химическая инертность, доступность, удобство работы с материалом, механическая устойчивость, возможность использования в широком диапазоне температур и давлений, отражают их преимущества по сравнению с известными ранее полимерными материалами. В этой связи представляются целесообразными разработка и исследование аналитических систем на основе ПАА для анализа водных объектов спектроскопическими методами.

Для определения элементов в твердой фазе ГГ выбрали широко используемый в аналитической практике метод РФА в связи с простотой пробоподготовки, возможностью многоэлементного анализа, экспрессностью, достаточно высокой воспроизводимостью и относительно низкой стоимостью анализа [1, 5]. При РФА жидкостей в традиционном исполнении в виде “толстых” излучателей пределы обнаружения большинства элементов в водных растворах составляют не ниже десятков мг/л. Применение РФА без предварительной пробоподготовки возможно, например, в случае высокоминерализованных пластовых вод, сточных вод металлургических предприятий, рудничных вод, при определении макроэлементов в морской воде [5]. Но и в этих случаях не исключаются общие проблемы, возникающие при РФА жидких проб, помещенных в специальные кюветы: появление пузырьков газа, образование выпуклой пленки на дне кюветы, высокая интенсивность рассеянного излучения, осаждение элементов из анализируемых растворов на пленке и др. Для определения малых содержаний элементов в водах широкое распространение получило сочетание РФА и предварительного концентрирования, которое позволяет получить твердый гомогенный концентрат в форме, пригодной для анализа. В частности, для РФА водных растворов описаны способы приготовления квазитвердых

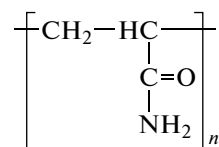
излучателей на основе гелеобразующих агентов (желатина или агар-агара), полимерных стекол на основе сахарозы [5].

Цель работы – изучение сорбционных свойств гидрогелей с применением спектральных методов анализа и разработка способа определения ионов металлов, основанного на сорбционном концентрировании элементов полимерными гидрогелями с последующим прямым анализом сорбента методом РФА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Использовали азотную и соляную кислоты ос. ч. (Сигма Тек, Россия), одноэлементные градуировочные стандарты (ЭАА “Экоаналитика”, Москва, Россия). Градуировочные растворы готовили разбавлением соответствующих стандартов ультрачистой деионизованной водой (15–18 МОм см, система очистки “Simplisity Millipore”, Франция). В качестве объектов сорбции использовали модельные растворы солей металлов ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.) квалификации ч. д. а., а также градуировочные стандарты (растворы).

Использовали неионный полиэлектролит ПАА, гранулированный ГГ (Аттлайн, Россия) с размером гранул от 2 до 1 мм. Формула звена ГГ приведена ниже:



Известно, что ГГ содержат большое количество ионов калия, соли которого вводят в качестве инициатора полимеризации. Элементный состав ГГ был определен ранее методом высокотемпературной пиролизной хроматографии и составил, %: углерод  $37.3 \pm 0.3$ , азот  $10.0 \pm 0.2$ , водород  $5.91 \pm 0.10$ .

**Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.** Полноту сорбции контролировали анализом жидкой фазы до и после сорбции методом АЭС-ИСП. Измерения проводили на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой “Varian 720-ES” (Agilent Technologies, Inc., США) с радиальным наблюдением плазмы. Полученные данные обрабатывали с помощью программы “ICP Expert II”. Параметры работы прибора: ВЧ-мощность – 1000 Вт, плазмообразующий поток – 15 л/мин, расход образца – 1.5 л/мин, скорость потока насоса – 1.5 мл/мин. Спектроскопическое определение элементов проводили при длинах волн по ГОСТ [20].

**Рентгеноспектральный микроанализ и растровую электронную микроскопию** использовали для

**Таблица 1.** Условия проведения рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре “AXIOS Advanced”

Элемент	Линия	Кристалл-анализатор	Коллиматор, мкм	Детектор	Режим работы, кВ/мА	Положение пика линии (2 $\theta$ , град)	Фон (2 $\theta$ , град)
Fe	K $\alpha$	LiF 200	150	пп*	50/60	57.5720	+0.6218
Mn	K $\alpha$	LiF 200	150	пп*	50/60	63.0430	+0.5926
Cr	K $\alpha$	LiF 200	150	пп*	50/60	69.4282	+0.7692
Cu	K $\alpha$	LiF 200	150	пп*	50/60	45.0374	-1.3054

\* Проточно-пропорциональный.

изучения морфологии ГГ, установления транспортных характеристик, влияющих на аналитические параметры сорбции. Исследования проводили на микроанализаторе “SX 100” (САМЕСА, Франция) с четырьмя кристалл-дифракционными спектрометрами и электронном микроскопе TESCAN Mira3 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Образцы заливали в эпоксидную смолу, шлифовали и полировали. Затем на их поверхность в вакууме наносили электропроводящую углеродную пленку. Морфологию частиц гидрогелей исследовали в режиме обратно рассеянных электронов (BSE).

Гидрогели неустойчивы под зондом и поэтому являются сложными объектами для РСМА. Похожую задачу пришлось решать при исследовании фотоэмульсионных слоев автордиограмм [21]. Использовали режим с низкой энергетической нагрузкой: ускоряющее напряжение электронов – 20 кВ, ток зонда – 10 нА.

**Рентгенофлуоресцентный анализ.** Для элементного анализа гранул ГГ использовали спектрометр “AXIOS Advanced” (PANalytical B.V., Нидерланды). Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4 кВт, сканирующим каналом по Соллеру с кристаллами-анализаторами (PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200, LIF-220) и детектирующим устройством, состоящим из проточного и запаянного пропорциональных счетчиков и сцинтилляционного детектора [8].

Сухой ГГ помещали в объем модельного раствора или природной воды. После полного набухания полимера гель высушивали. Сухой концентрат ГГ россыпью помещали в кювету для анализа. Измерения проводили несколько раз. Условия проведения анализа на данном спектрометре представлены в табл. 1.

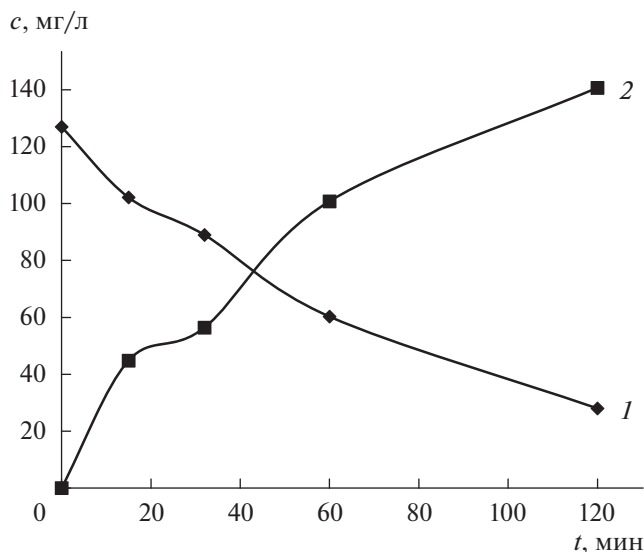
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Сорбционное концентрирование элементов полимерными гидрогелями.** Для выбора оптимальных условий анализа водных растворов с использованием ГГ исследовали степень набухания полимера, степень концентрирования определяемых элемен-

тов, а также возможность избирательной сорбции гидрогелем ионов из раствора. В ходе исследований навеску ГГ помещали в фиксированный объем раствора с определяемыми элементами (элементом), перемешивали, выдерживали заданное в эксперименте время, затем отделяли раствор от набухших гранул, определяли его объем и остаточное содержание в нем элементов методом АЭС-ИСП.

Найдено, что в кислой среде (до pH 2–3) гранулы ГГ набухают незначительно, а сорбция элементов происходит в режиме ионного обмена на поверхности, как для ионообменных смол. Это иллюстрирует рис. 1, на котором представлены изменения содержания ионов меди и калия в растворе во времени в присутствии ГГ. Видно, что при увеличении времени нахождения ГГ в растворе рост концентрации ионов калия коррелирует с уменьшением концентрации ионов меди. В аналогичных условиях изучена сорбция ионов Fe, Mn, Cu, Cr, Co и Ni с суммарной концентрацией в водном растворе 11.5 мкг/мл. Сорбция не-избирательна, степень сорбции составляет 13.5% (0.5 г ГГ), 16% (1 г ГГ) и 27% (2 г ГГ).

В нейтральной среде наблюдается набухание ГГ, в результате которого он равномерно заполняет весь объем раствора, образуя желеобразную массу (гель), процесс занимает до 10 мин. Максимальное набухание рассчитывали по формуле:  $(m - m_0)/m_0 \cdot 100\%$ , где  $m_0$  – начальная масса ГГ,  $m$  – масса ГГ после набухания в воде. Максимальная степень набухания, которой соответствует максимальная степень концентрирования, составляет  $3.4 \times 10^4\%$ . Набухший ГГ, в котором заключен весь объем исследуемого раствора (0.34 л на 1 г полимера), высушивали на воздухе при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 60°C. Продолжительность высушивания в наших экспериментах составляла 1–2 ч, однако это время можно значительно сократить, используя, например, вакуумную сушилку. Сухие гранулы ГГ вынимали из реакционного стаканчика и исследовали методом РФА, стаканчик обмывали небольшим количеством воды или разбавленной азотной кислоты (2%) и жидкую фазу анализиро-



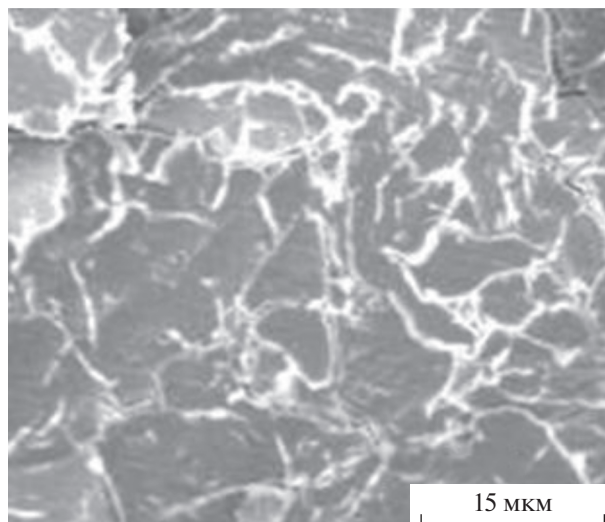
**Рис. 1.** Изменение содержания ионов меди и калия в растворе во времени в присутствии гидрогеля: 1 – Cu, 2 – K. Исходная концентрация Cu(II) 127 мг/л, масса гидрогеля 0.1 г, объем раствора 50 мл.

вали методом АЭС-ИСП. Результаты экспериментов показали, что степень сорбции ионов металлов (Fe, Mn, Cu, Cr, Co и Ni) в нейтральной среде составляет 97–99%.

Для исследования десорбции элементов гранулы ГГ подвергали элюированию кислотами (смесь 5%-ной HCl и 3%-ной HNO<sub>3</sub>) в течение 30 мин при перемешивании, после чего элюат анализировали методом АЭС-ИСП. Установлено, что сорбированные ионы прочно удерживаются в фазе полимера, неорганическими кислотами элюируется не более 3% от массы сорбированных металлов. Этот факт соответствует выводам, сделанным в работе [22], о том, что ионы металла прочно связываются с гидрогелем, при этом сорбент выступает в качестве лиганда, гетероатомы которого частично или целиком заполняют координационную сферу металла.

**Изучение гидрогелей с помощью рентгеноспектрального микроанализатора и растрового электронного микроскопа.** Морфологию твердой фазы исследовали на рентгеноспектральном микроанализаторе, используя режим сканирующего электронного микроскопа (рис. 2). По микрофотографии ГГ видно, что частицы полимера состоят из мелких агломератов неправильной формы. На СЭМ-изображении также видно, что микрогранулы ГГ имеют невыраженную пористость, поэтому набухание гидрогелей в основном происходит за счет диффузии воды в свободный объем.

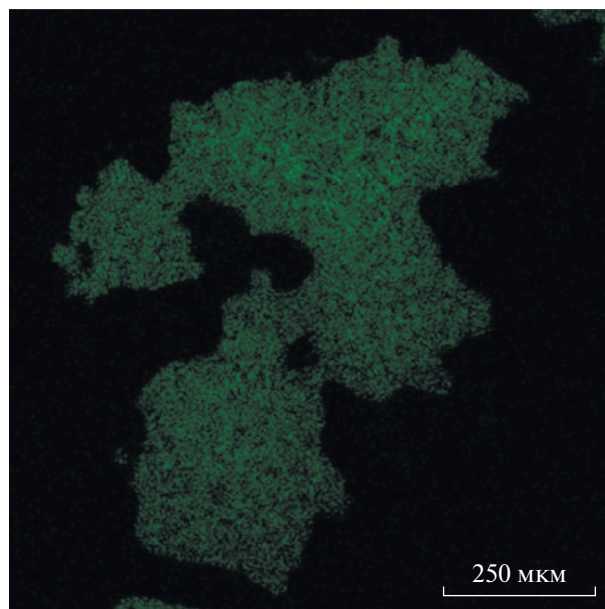
Методом РЭМ исследовали распределение ионов марганца внутри гранулы ГГ. Установили,



**Рис. 2.** Микрофотография фрагмента геля в обратно рассеянных электронах (BSE).

что ионы распределяются практически равномерно по объему (рис. 3).

**Апробация метода рентгенофлуоресцентного анализа определения металлов, сорбированных на гидрогеле.** Метод АЭС-ИСП широко применяют для определения металлов в различных объектах. Нами исследована возможность применения АЭС-ИСП для анализа ГГ после сорбции. Для этого проводили высокотемпературное озонение гранул в муфельной печи при 550°C с последующим растворением сухого остатка в смеси кислот



**Рис. 3.** Распределение марганца по срезу гранулы гидрогеля.

**Таблица 2.** Значения коэффициентов вариации, характеризующих случайные погрешности анализа для Fe(III), Cr(VI), Cu(II) и Mn(II)

Элемент	$V_{\text{изм}}, \%$	$V_{\text{проба}}, \%$	$V_{\text{общ}}, \%$
Fe	3.3	2.4	4.1
Mn	3.8	3.8	5.4
Cr	2.3	2.2	3.2
Cu	3.4	2.3	4.1

и анализом раствора методом АЭС-ИСП. Такой подход не дал удовлетворительных результатов, так как из-за особенностей ГГ сопряжен с существенными потерями сорбированных элементов (до 30%), а также является трудозатратным.

Для определения элементов в твердой фазе ГГ выбрали метод РФА. В практике анализа твердых веществ этим методом обычно используют два способа пробоподготовки: растирание пробы до мелкодисперсного порошка и прессование его в таблетку или сплавление пробы с флюсом для получения стеклянных дисков. В данной работе пробы ГГ не подвергали предварительной обработке. Высушенные гранулы помещали в пластиковую кювету диаметром 38 мм с дном из майларовой пленки (облучение пробы происходит снизу, т.е. через майларовую пленку).

Предварительно установлено, что оптимальное количество гидрогеля, которое обеспечивает “насыщенный” слой для определяемых элементов и позволяет равномерно распределить пробу в кювете, составляет 5 г.

Для оценки погрешности, связанной с однородностью анализируемого материала и случайным расположением гранул гидрогеля в кювете, а также ошибки измерения интенсивности аналитического сигнала суммарную случайную погрешность (коэффициент вариации) разлагали по схеме однофакторного дисперсионного анализа:

$$(V_{\text{общ}})^2 = (V_{\text{изм}})^2 + (V_{\text{проба}})^2,$$

**Таблица 3.** Содержания элементов в исходном растворе до концентрирования (мкг/мл) и в высушенном гидрогеле после сорбции (мас. %)

Номер образца	Fe(III)		Cr(VI)		Mn(II)		Cu(II)	
	мкг/мл	мас. %	мкг/мл	мас. %	мкг/мл	мас. %	мкг/мл	мас. %
1	0.05	0.0016	0.06	0.0018	0.03	0.0010	0.08	0.0025
2	0.14	0.0041	0.15	0.0045	0.16	0.0048	0.21	0.0063
3	0.31	0.0092	0.45	0.0134	0.32	0.0095	0.63	0.0189
4	0.92	0.0276	0.89	0.0267	0.95	0.0285	1.29	0.0378

где  $V_{\text{изм}}$  – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерений аналитического сигнала, который зависит от стабильности работы аппаратуры,  $V_{\text{проба}}$  – коэффициент вариации, характеризующий однородность анализируемого материала и стабильность загрузки пробы в кювету. Для этого навеску гидрогеля засыпали в кювету, выравняли толщину слоя и трижды измеряли интенсивности аналитических линий: FeK $\alpha$ , MnK $\alpha$ , CrK $\alpha$ , CuK $\alpha$ . После этого пробу дважды извлекали из кюветы, засыпали в нее вновь и повторяли измерения. В табл. 2 приведены полученные результаты. Как видно, коэффициенты вариации  $V_{\text{изм}}$  и  $V_{\text{проба}}$  для всех элементов имеют примерно равные значения, т.е. погрешность  $V_{\text{проба}}$  не превосходит погрешности измерений, что свидетельствует об однородности анализируемого материала.

Для построения градуировочных графиков использовали пробы ГГ, содержащие ионы Fe(III), Cr(VI), Cu(II) и Mn(II). Для этого ГГ помещали в модельный раствор объемом 1.5 л, содержащий определяемые элементы. Перемешивали, после набухания ГГ и полного поглощения раствора влажный сорбент переносили в чашку Петри и высушивали на воздухе или в сушильном шкафу при 60°C. Исходные содержания ионов в модельных водных растворах и соответствующие расчетные содержания этих элементов в твердой фазе представлены в табл. 3. Коэффициенты концентрирования в экспериментах составляли примерно 300. Градуировочные графики представляют собой линейные зависимости скорости счета (тыс. имп/с) от концентраций элементов (мас. %) (рис. 4). Одно из важных достоинств ГГ как сорбентов – возможность длительного хранения проб. Как показали эксперименты с этими же пробами, проведенные через несколько месяцев, градуировочные графики не изменяются.

В табл. 4 приведены диапазоны определяемых содержаний элементов, стандартные отклонения, характеризующие погрешность градуировочных функций (RMS, мас. %), и пределы обнаружения, рассчитанные по 3- $\sigma$  критерию.



\*\*\*

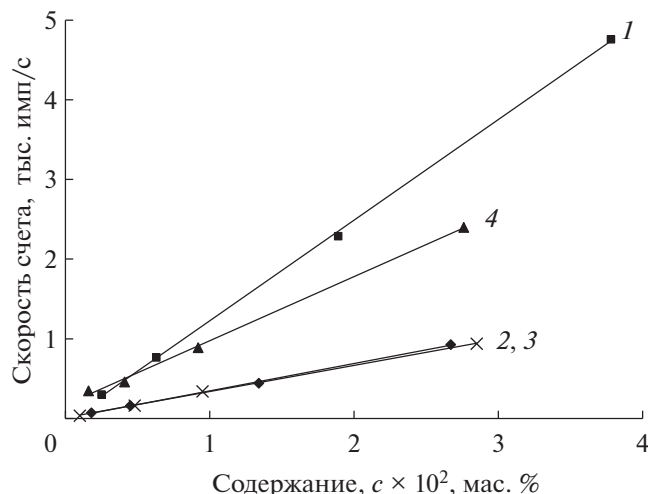


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Cu (1), Mn (2), Cr (3), Fe (4). Условия см. в тексте.

Разработанный способ применили для анализа проб чистой водопроводной воды и воды с добавками Cr(VI), Cu(II) и Mn(II). Эти же образцы анализировали стандартным методом АЭС-ИСП. Из данных табл. 5 следует, что результаты, полученные разработанным способом и методом АЭС-ИСП, удовлетворительно совпадают.

Таким образом, полимерные ГГ на основе акриламида являются эффективными сорбентами для концентрирования металлов из водных растворов. Показано, что набухание максимально в нейтральных средах и составляет  $3.3 \times 10^4\%$ . Сорбированные ионы прочно удерживаются в фазе ГГ и практически не элюируются неорганическими кислотами. Концентраты в фазе ГГ устойчивы длительное время. Для определения сорбированных элементов непосредственно в фазе ГГ впервые применен метод РФА. Градуировочные зависимости линейны в диапазоне 0.03–1.3 мкг/мл. Показано, что пределы обнаружения составляют 0.007, 0.017, 0.007 и 0.01 мкг/мл, относительные стандартные отклонения составляют 4.1, 3.2, 4.1 и 5.2% для ионов Fe(III), Cr(VI), Cu(II) и Mn(II) соответственно. Предложенный способ анализа апробирован на водопроводной воде. В настоящее время имеется большой выбор недорогих портативных рентгеноспектральных приборов, пригодных для использования в полевых условиях. Наличие таких приборов в сочетании с простой пробоподготовкой, стабильностью получаемых градуировочных зависимостей и анализируемых проб обуславливает перспективность применения предложенного способа, например, во внелабораторных экологических исследованиях.

Таблица 4. Метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного анализа при определении металлов в твердой фазе гидрогеля, диапазоны определяемых содержаний и расчетные пределы обнаружения элементов в исходных растворах и в гидрогеле

Элемент	Диапазон содержания в ГГ, мас. %	Диапазон содержания в растворе, мкг/мл	RMS, мас. %	Пределы обнаружения в ГГ, мас. %	Пределы обнаружения в растворе, мкг/мл
Fe	0.0016–0.027	0.05–0.92	0.00029	0.0002	0.007
Mn	0.0010–0.029	0.03–0.95	0.00022	0.0003	0.010
Cr	0.0018–0.027	0.06–0.89	0.00046	0.0005	0.017
Cu	0.0025–0.038	0.08–1.29	0.00048	0.0002	0.006

Таблица 5. Результаты (мкг/мл) анализа водопроводной воды методами рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Элемент	Чистая вода		Вода с добавками	
	РФА	АЭС-ИСП	РФА	АЭС-ИСП
Mn	$0.044 \pm 0.007$	$0.034 \pm 0.006$	$1.00 \pm 0.156$	$0.98 \pm 0.15$
Cr	н/о*	н/о*	$1.28 \pm 0.115$	$1.3 \pm 0.19$
Cu	$0.42 \pm 0.052$	$0.35 \pm 0.051$	$2.25 \pm 0.15$	$2.06 \pm 0.22$
Fe	$0.049 \pm 0.005$	$0.057 \pm 0.004$	$0.55 \pm 0.06$	$0.51 \pm 0.04$

\* Не обнаружено.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
2. Колесов Г.М., Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Когарко Л.Н. Гидрогели как новые концентраторы редкоземельных и радиоактивных металлов в процессах их выщелачивания из пород Ловозерского массива // Геохимия. 2012. № 3. С. 333.
3. Колесов Г.М., Саввин С.Б., Михайлова А.В. Водные системы: концентрирование и определение металлов с использованием полимерных гидрогелей и нейтронно-активационного анализа // Вода: химия и экология. 2009. № 9. С. 37.
4. Колесов Г.М., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Саввин С.Б., Когарко Л.Н. Особенности нейтронно-активационного анализа геологических образцов в исходной форме и сорбированных полимерным гидрогелем // Вестник ОНЗ РАН. 2010. № 2. С. 137. <https://doi.org/10.2205/2010NZ000036>
5. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 122
6. Химченко С.В., Экспериандрова Л.П., Бланк А.Б. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение микроэлементов в воде с использованием квазитвердых излучателей // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 6. С. 506.
7. Takao Moriyama. Trace heavy element analysis for wastewater and river water by X-ray fluorescence spectrometry. Examples for ppm to sub ppm level analysis of heavy elements // The Rigaku J. 2009. V. 25. № 1. P. 13.
8. Кузьмина Т.Г., Никашина В.А., Ромашова Т.В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения процессов сорбции на клиноптилолитах, используемых в качестве геохимических барьеров // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 8. С. 15.
9. Рунов В.К. Сорбционно-люминесцентный анализ // Рос. хим. журн. 1994. Т. 3. № 1. С. 36.
10. 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.
11. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 6. С. 484.
12. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411.
13. Симакина Я.И., Кузьмин И.И., Фабелинский Ю.И., Чыонг Т.Х. Определение марганца(II) методом спектроскопии диффузного отражения // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 5. С. 47.
14. Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование сорбционных характеристик модифицированных цеолитов методами инфракрасной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // Вестн. Технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 3. С. 24.
15. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. Атомно-адсорбционное/атомно-флуоресцентное определение следов элементов в природных водах с использованием атомизатора – микроколонки для концентрирования // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 11. С. 1163.
16. Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Formanovsky A.A., Kuz'min N.M., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in river water by electrothermal atomic absorption spectrometry after sorption preconcentration in a microwave field // Analyst. 1994. V. 119. P. 2477.
17. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991–2010 гг.) // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1135.
18. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолекулярные соединения. 2009. Т. 51А. № 7. С. 1075.
19. Mahdavinia G.R., Pourjavadi A., Hosseinzadeh H., Zohuriaan M.J. Modified chitosan. Superabsorbent hydrogels from poly (acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1399.
20. ГОСТ Р 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2019.
21. Сенин В.Г., Шилобреева С.Н. Определение углерода комплексным методом “автордиография-рентгеноспектральный микроанализ” // Заводск. лаборатория. 1994. № 8. С. 17.
22. Щербакова Я.И., Ефимов Н.Н., Михайлова А.В., Саввин С.Б., Минин В.В. Особенности комплексообразования переходных металлов с гидрогелями // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 936.