

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В СОЧЕТАНИИ С АЛГОРИТМОМ PLS

**П.А. Бурюкина, И.В. Власова, К.А. Спиридонова**

*ФГБОУ «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»  
Российская Федерация, 644077, г. Омск, ул. Мира, 55а  
appolinariya2006@mail.ru*

Поступила в редакцию 2 августа 2014 г.,  
после доработки – 26 сентября 2014 г.

Определение металлов в природных водах в настоящее время чаще всего проводят методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), что требует концентрирования элементов и увеличивает длительность пробоподготовки. С целью повышения экспрессности анализа предложено проводить определение металлов методом спектрофотометрии с использованием неселективного реагента пиридилазорезорцина (ПАР) и алгоритма проекции на латентные структуры (PLS).

Подготовка природной воды к анализу включает нейтрализацию предварительно законсервированной и отфильтрованной пробы воды, добавление раствора реагента и буферного раствора. Регистрируют спектры поглощения в диапазоне 350–600 нм.

Полученные спектры проб воды исследованы методом главных компонент. Установлено, что спектры не являются однородными и образуют несколько групп; наиболее информативным является участок спектра 400–520 нм. Впервые PLS-градуировка построена по спектрам реальных проб воды с использованием данных, полученных методом ААС. Такой подход позволяет учесть влияние других компонентов и определять в природных водах одновременно 4 металла (Fe, Cu, Mn, Zn) с погрешностями 1–5 % отн., и относительным стандартным отклонением от 0.01 до 0.06, что сопоставимо по точности с методом ААС. Минимальная пробоподготовка существенно сокращает время анализа и снижает трудозатраты.

**Ключевые слова:** спектрофотометрический анализ, метод проекции на латентные структуры, природные воды.

**Бурюкина Полина Анатольевна – соискатель кафедры аналитической химии ОмГУ им. Ф.М.Достоевского.**

**Область научных интересов – многокомпонентный анализ без разделения, хеометрические алгоритмы.**

**Автор 4 опубликованных работ.**

**Власова Ирина Васильевна – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии ОмГУ им. Ф.М.Достоевского.**

**Опубликовано более 60 работ, в том числе 3 авторских свидетельства, 2 учебника.**

**Спиридонова Ксения Андреевна – студент ОмГУ им. Ф.М.Достоевского.**

**Автор 2 опубликованных работ.**

### Введение

Тяжелые металлы являются одними из приоритетных загрязнителей вод разного типа. Существующие ГОСТы предполагают раздельное определение каждого металла, как правило, спектрофотометрическим методом [1–4] или методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [5]. Последний наиболее часто применяется в эколого-аналитических лабораториях для определения металлов в природных водах. Преобладающее число методик пламенной ААС в этом случае требует предварительного концентрирования элементов. Это может быть как простое упаривание воды [5], так и более сложные способы, напри-

мер, сорбция на сорбентах с последующим извлечением ионов металлов [6–10]. Таким образом, наряду с достоинствами пламенной ААС – высокой селективностью, чувствительностью и слабым влиянием матрицы, существенным недостатком методик является длительность пробоподготовки. В результате общий анализ воды на содержание разных элементов оказывается весьма длительным и трудоемким.

На пути создания экспрессных методик раздельного определения элементов в водах разного типа перспективным направлением может быть использование неселективного реагента [4–(2-пиридилазо)]резорцина (ПАР), дающего окрашенные

комплексы с разными ионами металлов [11], в сочетании с математической обработкой спектрометрических данных одним из подходящих алгоритмов – методом проекции на латентные структуры (PLS). Принципиальная возможность применения такого подхода к анализу вод была показана нами в предыдущей работе [12]. При этом мы строили PLS-градуировки, используя растворы модельных смесей металлов, что имело ряд недостатков. Прежде всего, не учитывалось присутствие других компонентов, что существенно усложнило подбор условий при построении градуировок и отразилось на правильности определений. Для разных металлов требовались обучающие выборки разного состава, а также для каждого металла дополнительно требовался еще подбор спектрального диапазона и числа главных компонент (ГК). Но даже после этого погрешности определения некоторых металлов оставались высокими и составляли более 20 % отн.

Учет влияния матричных эффектов можно осуществлять по-разному. Например, вводить в модельные растворы, предназначенные для построения градуировки (обучающий набор), такие же вспомогательные компоненты, которые присутствуют в реальных образцах. Но такой подход целесообразен тогда, когда объекты имеют известный номинальный и ограниченный по компонентам состав, например в анализе лекарственных или витаминных препаратов. Другой вариант – использование стандартных образцов, близких по составу к исследуемым объектам, как это делают авторы [13], анализируя природные объекты сложного переменного состава. Наконец, еще один вариант – использование в качестве обучающего набора серии однотипных проб, отобранных в разное время и проанализированных независимым методом (ГЖХ, ВЭЖХ, и т.п.) [14]. Именно такой подход решено было реализовать в настоящей работе и построить PLS-градуировку по спектрам реальных проб природной воды, используя данные, полученные методом ААС.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования были 46 проб природной воды, отобранные в реках Иртыш и Омь сотрудниками Центра по мониторингу окружающей среды (ЦМС) г. Омска в период с октября по декабрь 2013 года. Объекты определения – присутствующие в водах ионы тяжелых металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Все перечисленные ионы образуют в среде аммиачного буферного раствора устойчивые комплексы с ПАР [11]. Для приготовления растворов использовали реактивы марки «х.ч.». Исходный раствор реагента ( $C_{\text{ПАР}} = 4.65$  ммоль/дм<sup>3</sup>) готовили растворением точной навески в дистиллированной воде в колбе на 1000 см<sup>3</sup>. Рабочий раствор реагента готовили непосредственно перед анализом путем разбавления исходного в 20 раз.

Подготовку к анализу природной воды проводили следующим образом. Аликвоту предварительно законсервированной и отфильтрованной природной воды объемом 20.0 см<sup>3</sup> нейтрализовали  $\approx 0.2$  г сухого гидроксида натрия до  $\text{pH} \approx 6-7$ , затем добавляли 1.5 см<sup>3</sup> рабочего раствора реагента ( $C_{\text{ПАР}} = 0.23$  ммоль/дм<sup>3</sup>), 1.0 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора ( $C = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH} = 10.0$ ) и доводили дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 25.0 см<sup>3</sup>. Через 7-10 минут регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-2000-01 в кюветах толщиной 1 см в спектральном диапазоне 350-600 нм с шагом 1 нм. Концентрация реагента подобрана так, чтобы при условии присутствия в водах одновременно всех металлов на уровне 3 ПДК каждый, реагент был примерно в 1.5-кратном избытке.

Для реализации метода проекции на латентные структуры использовали программу UNSCRAMBLER CLIENT 9.8. Построение PLS-градуировки вели с использованием в качестве обучающего и тестового наборов пробы природной воды, содержание металлов в которых было установлено сотрудниками ЦМС методом атомно-абсорбционной спектроскопии по стандартной методике [5], и эти значения считали истинными. По результату определения каждого металла в  $j$ -ой тестовой смеси рассчитывали абсолютную погрешность  $((\bar{y} - y))$ , затем вычисляли усредненную по всем  $q$  тестовым смесям погрешность определения каждого металла,  $RMSE$ :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^q (\bar{y} - y)^2}{n}}$$

## Результаты и их обсуждение

**Изучение спектров поглощения проб природной воды с добавлением ПАР методом главных компонент.** Полученные спектры проб природной воды с добавлением реагента оказались достаточно схожи между собой независимо от места и даты отбора. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры четырех проб, отобранных из разных мест и в разное время. Как видно, все спектры имеют характерное для комплексов металлов с ПАР поглощение в области 500 нм.

Прежде чем приступить к формированию обучающего набора для построения PLS-градуировки, следовало оценить, являются ли спектры проб воды однородными, т.е. образуют ли они одну совокупность или распадаются на несколько групп, а также какой спектральный диапазон является наиболее информативным. Для этого в программу UNSCRAMBLER вводили матрицу оптических плотностей всех исследованных проб воды в интервале 380-580 нм с шагом 20 нм и выполняли анализ методом главных компонент (МГК). Ме-

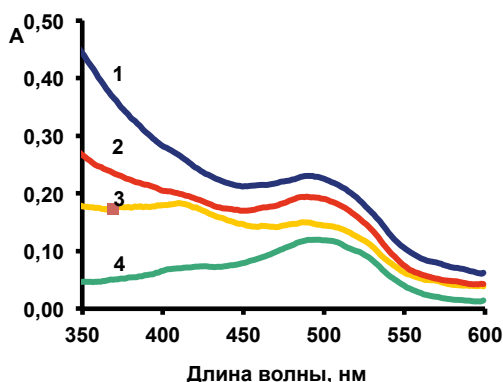


Рис. 1. Спектры проб природной воды, зарегистрированные с добавлением ПАА в среде аммиачного буферного раствора (рН = 10): 1 – проба № 1, 2 – проба № 2, 3 – проба № 3, 4 – проба № 4

тод выстраивает многомерные данные в новой, условной системе координат (главные компоненты) в тех направлениях, в которых наблюдаются наибольшие изменения данных (оптических плотностей). Результатом работы программы являются графики счетов и нагрузок. График счетов (рис. 2, А) показывает, как расположены образцы в проекционном пространстве друг относительно друга в соответствии со своими параметрами (в нашем случае спектрами поглощения). Каждая точка соответствует спектру одной пробы. График нагрузок (рис. 2, Б) показывает, какие переменные (длины волн) влияют на расположение образцов в координатах главных компонент. Судя по графику счетов, все пробы можно условно разбить на несколько групп, каждая из которых выделена овалом. Исходя из графика нагрузок, на расположение образцов в новом пространстве вдоль первой ГК влияет поглощение в области 400 нм, вдоль второй ГК – 520 нм. Интервал 420-500 нм влияет одновременно на расположение образцов вдоль первой и второй ГК. Наименее информативным является участок спектра 540-580 нм. Таким образом, при построении PLS-градуировки следует учитывать, во-первых, неоднородность проб и включать в состав обучающего набора образцы из всех групп. Во-вторых, использовать наиболее информативный участок спектра: 400-520 нм. Важно отметить, что ни место, ни дата отбора проб не повлияли на их расположение в координатах ГК, и выделенные группы отличались между собой только содержанием металлов. В качестве примера в табл. 1 приведены данные метода ААС о содержании металлов в некоторых пробах, относящихся к разным группам. Там же даны значения ПДК<sub>р</sub> металлов [15]. Концентрации металлов колебались в широком диапазоне – от нескольких единиц мкг/дм<sup>3</sup> для меди и цинка до нескольких сотен мкг/дм<sup>3</sup> для железа.

**Построение PLS-градуировки.** Выбор оптимальных условий для построения PLS-градуировок вели традиционным способом. Вначале, при постоянстве числа ГК = 8 увеличивали объем обучающего набора (N) до тех пор, пока погрешности не

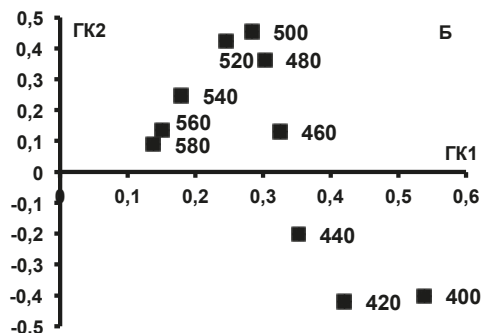
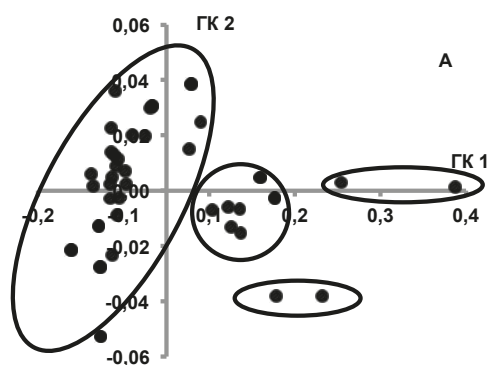


Рис. 2. Графики счетов (А) и нагрузок (Б) МГК-моделирования спектров поглощения природных вод с добавлением ПАА в координатах ГК1 - ГК2

переставали снижаться. Затем при постоянстве N увеличивали число ГК, добиваясь максимального снижения погрешностей для каждого металла. Пробы воды в каждый обучающий набор включали произвольным образом, но учитывая, чтобы в нем оказались пробы из всех групп. Тестовый набор оставляли постоянным с целью сопоставления погрешностей определения металлов по разным градуировкам. На рис. 3, А показано, как меняются погрешности определения металлов в тестовых пробах с увеличением объема обучающего набора. Видно, что при N = 19-20 смесей, погрешности достигают своих нижних значений и далее не меняются, для железа они не превышают 5 % отн., но для других металлов остаются все еще высокими –

Таблица 1

Концентрации металлов в природных водах, установленные методом ААС по методике [5]

№ пробы	С, мкг/дм <sup>3</sup>			
	Fe	Cu	Mn	Zn
A7	195.0	1.90	15.40	3.70
A16	320.0	1.90	12.20	2.80
A17	136.0	2.00	9.00	3.10
A18	311.0	1.40	8.30	3.60
ПДК <sub>р</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	50	1	10	50

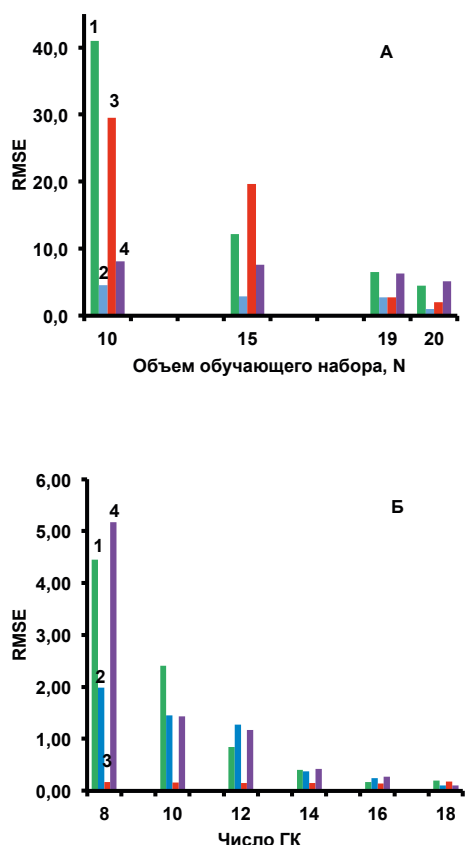


Рис. 3. Зависимость погрешностей определения металлов: А – от объема обучающего набора при GK = 8; Б – от числа ГК при N = 20: 1 – Fe, 2 – Cu, 3 – Mn, 4 – Zn

более 20-30 % отн. Определять остальные металлы с погрешностями менее 5 % отн. удалось только после увеличения числа ГК до 17-18 (рис.3, Б), погрешности определения железа при этом уменьшились до 0.1 % отн. Эти условия и были выбраны как оптимальные для одновременного определения всех металлов в воде: спектральный диапазон 380-520 нм, обучающий набор – 20 смесей, число ГК = 18. Сделанные ранее [12] рекомендации по объему обучающего набора N для смесей, где спектры n аналитов являются подобными ( $N = n^2 + n - 1$ ), нашли свое подтверждение в настоящей работе. Но подбор условий оказался проще, чем в случае использования модельных смесей металлов, и на наш взгляд, это связано, прежде всего, с тем, что реальные пробы позволили учесть влияние других компонентов, присутствующих в воде.

Увеличение числа ГК до 18 позволило определять на фоне макрокомпонента железа малые концентрации остальных металлов. Результаты анализа, полученные спектрофотометрически с применением PLS-градуировки (СФ + PLS), хорошо согласуются с данными, полученными методом ААС по стандартной методике [5]. В качестве примера в табл. 2 приведены результаты анализа проб, спектры которых представлены на рис. 1.

Обобщая полученные данные, можно констатировать, что по точности разработанная методика не уступает методике ААС, о чем свидетельствуют ее метрологические характеристики (табл. 3), и существенно превосходит ее по экспрессности, прежде всего за счет сокращения времени на этапе пробоподготовки и регистрации аналитического сигнала. Но, в отличие от ААС, предложенная методика в настоящий момент может быть использована для определения металлов в ограниченных интервалах концентраций. Диапазоны определяемых концентраций соответствуют диапазону концентраций каждого из металлов в тех реальных пробах, что были нами исследованы. В случае появления проб с содержанием металла, выходящим за указанные границы, такие пробы следует включить в обучающий набор и после этого перестроить градуировку. Таким образом, PLS-градуировка может быть скорректирована в соответствии с составом реальных проб воды, отобранных из тех же водоемов. Для других водных объектов градуировки необходимо строить заново.

**Анализ реальных проб воды.** После построения PLS-градуировки последующий анализ вод занимает очень мало времени – не более 10-15 минут на одну пробу. По предложенной схеме можно выполнять анализ быстрее и с меньшими затратами, чем методом ААС. Это позволяет проводить постоянный мониторинг природной воды на содержание тяжелых металлов. В настоящее время время определение металлов методом ААС ведут один раз в месяц, хотя пробы отбирают не реже двух раз в неделю.

По разработанной методике был проведен анализ нескольких десятков проб природной воды. Общая картина содержания металлов в водах Иртыша и Оми выглядит следующим образом. Во всех пробах отмечено превышение ПДК<sub>p</sub> по железу в 2-7

Таблица 2

Результаты анализа проб природной воды, выполненного методами ААС и СФ + PLS, мкг/дм<sup>3</sup>

Метод анализа	№ пробы	Fe	Cu	Mn	Zn
ААС	1	370.0	2.20	11.70	7.60
	2	120.0	1.90	5.10	1.10
	3	120.0	1.90	0.00	0.00
	4	80.0	1.80	0.00	0.00
СФ + PLS	1	370.1 ± 4.0	2.25 ± 0.04	11.78 ± 0.60	7.48 ± 0.36
	2	120.2 ± 1.0	2.00 ± 0.03	5.28 ± 0.25	0.84 ± 0.04
	3	119.8 ± 1.2	1.81 ± 0.04	0.00 ± 0.00	0.24 ± 0.01
	4	80.1 ± 0.8	1.84 ± 0.03	0.07 ± 0.00	0.00 ± 0.00



Таблица 3

Метрологические характеристики спектрофотометрической методики анализа природной воды (СФ + PLS)

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мкг/дм <sup>3</sup>	Относительная погрешность, %	S <sub>r</sub> (n = 3)
Fe	70.0 – 380.0	0.1	0.01
Cu	1.40 – 2.80	3.8	0.02
Mn	0.00 – 20.00	5.5	0.05
Zn	0.00 – 10.00	5.7	0.05

раз и по меди в 1.5-2.8 раза. Примерно в половине проб отмечено превышения ПДК<sub>р</sub> марганца в 1.2-2 раза. Для цинка превышение ПДК<sub>р</sub> не отмечено ни в одной из проб.

## Заключение

Как известно, одна из задач хемометрики – это замена длительных и дорогостоящих прямых измерений на косвенные, которые более доступны, дешевы и экспрессны, с последующей их математической обработкой. В этом отношении спектрофотометрический анализ с применением данных, полученных методом ААС, и обработкой результатов по заранее построенной PLS-градуировке позволяет удачно сочетать достоинства обоих методов – спектрофотометрический анализ выполняется быстро, при этом сохраняется точность и селективность ААС. Использование в качестве обучающего набора спектров реальных проб воды позволяет учесть влияние других компонентов. Построенная PLS-градуировка может быть использована для серийного анализа однотипных проб. К ограничениям предложенного подхода следует отнести необходимость построения новой PLS-градуировки при переходе к другим, отличным по составу пробам, например, пробам воды из других водоемов, а также подземной или сточной воды.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦМС г. Омска за предоставленные образцы вод и результаты анализа методом ААС.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект № 2235) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № Г-003р).*

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. М., 1972. 9 с.
- ПНД Ф 14.1:2.44-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-Р-солью. М., 1996. 9 с.
- ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра. М., 1972. 19 с.
- РД 52.24.494-2006. Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. М., 2006. 12 с.
- ПНД Ф 14.1:2.214-06 (ФР.1.31.2007.03809). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. М., 2006. 22 с.
- Lee Y.N., Choi H.S. Determination of copper (II) in various samples by flame atomic absorption spectrophotometry after column preconcentration onto pulverized amberlite XAD-4 loaded with N-benzoylphenylhydroxylamine // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 9. С. 936-942.
- Hazer O., Kartal S., Tokahoglu S. Atomic absorption spectrometric determination of Cd (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions in water, fertilizer and tea samples after preconcentration on Amberlite XAD-1180 resin loaded with L-(2-Pyridylazo)-2-naphthol // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 6. С. 627-632.
- Determination of cadmium and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction / M. Arvand [и др.] // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 10. С. 1050-1055.
- Концентрирование и атомно-абсорбционное определение кобальта (II) при анализе питьевых и природных вод полимерным хелатным сорбентом / Н.Н. Басаргин [и др.] // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74, № 9. С. 11-13.
- Сорбционное-атомно-абсорбционное определение кадмия (II) в природных водах / М.А. Бабуев [и др.] // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77, № 8. С. 3-5.
- Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
- Бурюкина П.А., Власова И.В., Спиридонова К.А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения // Аналитика и контроль. 2013. Т.17, № 3. С. 333-338
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. Т. 13, № 1. 2009. С. 23-32.
- Вершинин В.И., Коптева Е.В., Троицкий В.В. Определение структурно-группового анализа бензинов по их светопоглощению в ближней ИК-области // Заводская лаборатория. 2005, Т. 71, № 11. С.10-15.
- Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20. М., 2010. 215 с.

# DETERMINATION OF METALS IN NATURAL WATERS BY SPECTROPHOTOMETRY IN COMBINATION WITH PLS ALGORITHM

*P.A. Buriukina, I.V. Vlasova, K.A. Spiridonova*

*Dostoevsky Omsk State University,  
ul. Mira, 55a, Omsk, 644077, Russian Federation  
appolinariya2006@mail.ru*

Currently determination of metals in natural waters is carried out by an atomic absorption spectroscopy (AAS). The main disadvantage of the existing methods is the time-consuming sample preparation. The determination of metals by spectrophotometry using non selective piridilazorezortsin reagent (PAR) and the algorithm of projection to latent structures (PLS) was proposed to improve the rapidity of analysis.

Preparation of natural water for the analysis comprises of neutralizing of pre-conserved and filtered water sample followed by adding the reagent and buffer solutions. Absorption spectra were recorded in the range of 350-600 nm.

Spectra of the samples were investigated by the method of principal components. It is shown that the spectra are not homogeneous and form several groups. The most informative part of the spectrum is 400-520 nm. For the first time PLS-calibration was built on the spectra of real water samples using the data obtained by AAS. This approach allows us to take into account the influence of other components and to determine simultaneously 4 metals (Fe, Cu, Mn, Zn) in natural waters with errors of 1-5% rel. and the relative standard deviation of 0.01 to 0.06 that is comparable to the method of AAS in accuracy. The minimal sample preparation significantly reduces the analysis time and labor intensity.

**Keywords:** spectrophotometric analysis, method of projection to latent structures, natural waters.

## REFERENCES

- GOST 4388-72. *Voda pit'evaia. Metody opredeleniia massovoi kontsentratsii medi* [State Standard 4388-72. Drinking water. Methods for determination of the mass concentration of copper]. Moscow, 1972. 9 p. (in Russian).
- PND F 14.1:2.44-96. *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii ionov kobal'ta v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s nitrozo-R-sol'iu* [Federal Environmental regulatory document 14.1:2.44-96. Methods for measuring the mass concentration of cobalt ions in natural and waste waters by photometric method with nitroso-R-salt]. Moscow, 1996. 9 p. (in Russian).
- GOST 18293-72. *Voda pit'evaia. Metody opredeleniia soderzhaniia svintsia, tsinka, srebra* [State Standard 18293-72. Drinking water. Methods for determination of lead, zinc and silver]. Moscow, 1972. 19 p. (in Russian).
- RD 52.24.494-2006. *Massovaia kontsentratsiia nikelia v vodakh. Metodika vypolneniia izmerenii fotometricheskim metodom s dimetilglioksimom* [Regulatory document 52.24.494-2006. Mass concentration of nickel in the waters. Methods for measuring by the photometric method with dimethylglyoxime]. Moscow, 2006. 12 p. (in Russian).
- PND F 14.1:2.214-06 (FR.1.31.2007.03809). *Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii zheleza, kadmiia, kobal'ta, margantsa, nikelia, medi, khroma i svintsia v probakh prirodnykh i stochnykh vod metodom plamennoi atomno-absorbtsionnoi spektrometrii* [Federal Environmental regulatory document 14.1:2.214-06. Quantitative chemical analysis of water. Methods for measuring the mass concentration of iron, cadmium, cobalt, manganese, nickel, copper, zinc, chromium and lead in samples of natural and waste waters by flame atomic absorption spectrophotometry]. Moscow, 2006. 22 p. (in Russian).
- Lee Y. N., Choi H.S. [Determination of copper (II) in various samples by flame atomic absorption spectrophotometry after column preconcentration onto pulverized Amberlite XAD-4 loaded with N-benzoylphenylhydroxylamine]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2007, vol. 62, no. 9, pp. 936-942
- Hazer O., Kartal S., Tokahoglu S. [Atomic absorption spectrometric determination of Cd (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions in water, fertilizer and tea samples after preconcentration on Amberlite XAD-1180 resin loaded with L-(2-pyridylazo)-2-naphthol]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2009, vol. 64, no. 6, pp. 627-632
- Arvand M., Pourhabib A., Afshari A., Bagherinia M., Ghodsi N., Shemshadi R. [Determination of cadmium and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 63, no. 10, pp. 1050-1055
- Bassargin N.N., Oskotskaja E.R., Karpushina G.I., Rozovskij Y.G. [Concentration and atomic - absorption determination of cobalt (II) in the analysis of drinking and natural waters with polymeric chelate sorbent]. *Industrial Laboratory*, 2008, vol. 74, no. 9, pp. 11-13 (in Russian).
- Babuev M.A., Bassargin N.N., Arslanbejkov A.D., Rozovskij Y.G., Gasimov M.A. [Sorption-atomic-absorption determination of cadmium (II) in natural waters]. *Industrial Laboratory*, 2011, vol. 77, no. 8, pp. 3-5 (in Russian).
- Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskie azotsoderzhashchie azosozedineniia* [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds]. Moscow, Nauka, 1982. 230p. (in Russian)
- Buryukina P.A., Vlasova I.V., Spiridonova K.A. [Application chemometric algorithms in the spectrophotometric analysis of mixtures analytes with similar absorption spectrum]. *Analitika i kontrol'*, 2013, vol. 17, no. 3, pp. 333-338 (in Russian).
- Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. [Modeling of data structure using multivariate calibration in atomic emission spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2009, vol. 13, no. 1, pp.23-32 (in Russian).
- Vershinin V.I., Kopteva E.V., Troitskij V.V. [Determination of structural-group analysis of gasoline to their light absorption in the near-infrared region]. *Industrial Laboratory*, 2005, vol. 71, no. 11, pp.10-15(in Russian).
- Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh ob'ektov rybohoziaistvennogo znachenii, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsii vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob'ektov rybohoziaistvennogo znachenii: prikaz Federal'nogo agentstva po rybolovstvu ot 18.01.2010. № 20* [The order of the Federal Agency for Fisheries of 18.01.2010. On approval of the water quality standards fishery water bodies, including standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in the water bodies]. Moscow, 2010. 215 p. (in Russian).