

## **Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неocupроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице**

**Н.А. Гавриленко<sup>1</sup>, Н.В. Саранчина<sup>2\*</sup>, М.А. Гавриленко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

\*Адрес для переписки: Саранчина Надежда Васильевна, E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Поступила в редакцию 31 августа 2016 г., после исправления – 26 сентября 2016 г.

В статье представлена твердофазно-спектрофотометрическая методика определения меди(II) с использованием неocupроина, иммобилизованного в прозрачной полиметакрилатной матрице. Предложенная методика основана на восстановлении Cu(II) до Cu(I) в анализируемом растворе и образовании окрашенного комплексного соединения Cu(I) с неocupроином в полиметакрилатной матрице с максимумом поглощения 450 нм. Найдены оптимальные условия для определения меди(II) неocupроином, иммобилизованным в полиметакрилатной матрице, исследовано мешающее влияние посторонних ионов, присутствующих в воде. Определение содержания меди(II) проводили путем измерения поглощения ( $\lambda = 450$  нм) полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным неocupроином после ее контакта с анализируемым раствором в течение 15 минут при pH = 4-7. Оценены аналитические характеристики предлагаемой методики. В предложенных условиях диапазон определяемого содержания меди(II) составляет от 0.05 до 0.30 мг/л с пределом обнаружения, рассчитанным по 3 $\sigma$ -критерию, 0.018 мг/л. Предложенная методика использована для анализа питьевой воды на содержание меди(II) без предварительной пробоподготовки методом твердофазной спектрофотометрии, а также показана возможность использования полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным неocupроином в качестве готовой аналитической формы для экспрессного визуально-тестового определения меди(II).

**Ключевые слова:** медь, неocupроин, полиметакрилатная матрица, иммобилизованный реагент, твердофазная спектрофотометрия, визуально-тестовое определение.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 330-336

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.001

## **The determination of copper(II) using neocuproine immobilized in a polymethacrylate matrix**

**N.A. Gavrilenko<sup>1</sup>, N.V. Saranchina<sup>2\*</sup>, M.A. Gavrilenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, pr. Lenina, 36, Tomsk, 634050, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina, 30, Tomsk, Russian Federation

\*Corresponding author: Nadezhda V. Saranchina, E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Submitted 31 August 2016, received in revised form – 26 September 2016

This paper presents a solid-phase spectrophotometric method for the determination of copper(II) with neocuproine immobilized in a transparent polymethacrylate matrix. The proposed method is based on the reduction of Cu(II) to Cu(I) in a sample solution and the formation of the colored complex of Cu(I) with neocuproine in polymethacrylate matrix with the absorption maximum at 450 nm. The optimal determination conditions of Cu(II) with neocuproine immobilized in polymethacrylate matrix, and interference from the foreign ions were studied. The copper determination was carried out by measuring the absorbance at 450 nm of polymethacrylate matrix with immobilized neocuproine after its contact with the sample solution for 15 mins

at pH 4-7. The analytical performance characteristics of the developed method were estimated. Under these experimental conditions the range of determined concentrations are 0.05-0.30 mg/L with 3s limit of detection of 0.018 mg/L. The proposed method was used to perform drinking water analysis for the Cu(II) contents by solid-phase spectrophotometry method without pre-sample preparation, and the applicability of polymethacrylate matrix with immobilized neocuproine as the final analytical form for rapid visual Cu(II) test was shown.

**Keywords:** copper(II), neocuproine, polymethacrylate matrix, immobilized reagents, solid-phase spectrophotometry, visual test determination.

## ВВЕДЕНИЕ

Медь и ее соединения широко распространены в различных объектах окружающей среды. Контроль массовой концентрации меди в питьевых и природных водах является особо важной и актуальной задачей. Развитие промышленности приводит к загрязнению природных вод и медь(II) является одним из основных промышленных загрязнителей, относящихся к группе токсичных металлов широкого спектра токсического действия. В воде хозяйственно-питьевого назначения концентрация ионов меди(II) может превышать установленную предельно-допустимую концентрацию [1] за счет эрозии материалов трубопроводов.

Известно большое число методик определения содержания меди(II) с помощью физических и физико-химических методов анализа [2, 3], но они зачастую обладают невысокой чувствительностью и избирательностью, требуют применения токсичных органических экстрагентов, сложной пробоподготовки и использования дорогостоящего оборудования.

В настоящее время активно развиваются и применяются в аналитической практике комбинированные методы, которые сочетают сорбционное концентрирование и последующее определение в твердой фазе. Это позволяет добиваться повышения избирательности определения, а также возможности определения элементов на уровне ПДК и ниже, автоматизировать процесс определения. В качестве носителей для проведения реакций на твердой фазе используют самые разнообразные материалы: силикагели, пенополиуретаны, бумаги, ионообменные смолы, ацетилцеллюлозные мембраны, поливинилхлоридные пленки и другие. Широкий выбор твердых носителей способствует развитию методов определения, основанных на их использовании. Еще одним весьма существенным преимуществом использования реакций, протекающих на твердой фазе, является возможность простого, экспрессного внелабораторного определения веществ на месте отбора проб без использования дорогостоящего оборудования. В работах [4–14] предложены методы, основанные на применении твердой фазы с иммобилизованными ре-

Таблица 1

Сравнение аналитических характеристик определения меди(II) с использованием реакций на твердой фазе

Table 1

Comparison of analytical characteristics of copper(II) determination by using the solid phase reaction

| Носитель   | Метод                              | ДОС                                     | ПО                    | Литература |
|--|------------------------------------|---|-----------------------|------------|
| Полиметакрилатная матрица                          | Спектрофотометрия                  | 0.1-1.0 мг/л                            | 0.015 мг/л            | [4]        |
| Анионообменник АВ-17×8-С1                          | Спектрофотометрия                  | $0.32-3.2 \cdot 10^{-5}$ М              | 0.2 мкг/мл            | [5]        |
| Полиакрильное волокно, наполненное анионитом АВ-17 | Спектроскопия диффузного отражения | 0.02-0.15 мг/л                          | 0.02 мг/л             | [6]        |
|  | Визуальное тестирование            | 0.1-0.95 мг/л                           | 0.05 мг/л             | [7]        |
| Бумага   | Визуальное тестирование            | 0.001-2.0 мг/л                          | 0.001 мг/л            | [8]        |
| Силикагель   | Спектроскопия диффузного отражения | 0.1-10 мкМ/л                            | 8 мкг/л               | [9]        |
|  | Визуальное тестирование            | 13-320 мг/л                             | 13 мг/л               |            |
| Триацетилцеллюлозная мембрана                      | Спектрофотометрия                  | $7 \cdot 10^{-7}-1 \cdot 10^{-4}$ М     | $2.5 \cdot 10^{-5}$ М | [10]       |
| Поливинилхлоридная мембрана                        | Флуоресценция                      | $2 \cdot 10^{-8}-1 \cdot 10^{-5}$ М     | $5 \cdot 10^{-9}$ М   | [11]       |
|  | Спектрофотометрия                  | 1-100 мкМ                               | –                     | [12]       |
|  |                                    | $6.3 \cdot 10^{-7}-1.0 \cdot 10^{-4}$ М | $3.3 \cdot 10^{-7}$ М | [13]       |
|  |                                    | $10^{-6}-10^{-2}$ М                     | –                     | [14]       |

Примечания: ДОС – диапазон определяемых содержаний; ПО – предел обнаружения.

агентами, для определения меди(II) в различных объектах как индивидуально, так и в сочетании с другими элементами (табл. 1).

Настоящая работа посвящена изучению возможности твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения меди(II) с использованием неocupроина, иммобилизованного в оптически прозрачной полиметакрилатной матрице.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной  $0.60 \pm 0.04$  мм получали радикальной блочной полимеризацией по методике [15]. Из полученного образца вырезали пластины размером  $6.0 \times 8.0$  мм массой около 0.05 г. Исходный 0.1 % мас. раствор неocupроина готовили растворением навески препарата в этаноле. Рабочие водно-этанольные растворы реагента получали в день эксперимента разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой. Исходный раствор ионов  $\text{Cu(II)}$  с содержанием  $1 \text{ мг/см}^3$  готовили в соответствии ГОСТ 4212-76 [16] из препарата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В работе использовали свежеприготовленный 10 % раствор аскорбиновой кислоты, который готовили растворением препарата в дистиллированной воде. Также использовали ГСО состава водного раствора ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  с концентрацией  $1 \text{ мг/см}^3$ . Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов дистиллированной водой в день эксперимента. Необходимое значение pH создавали растворами HCl, универсальным и ацетатным буферными растворами [17] и контролировали стеклянным электродом на иономере И-160. Все измерения проводили при температуре  $22 \pm 3$  °C. Реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и применялись без дополнительной очистки.

Иммобилизацию неocupроина в полиметакрилатную матрицу проводили из раствора в статическом режиме в течение 1-20 минут.

Взаимодействие меди(II) с реагентом, иммобилизованным в полиметакрилатной матрице, изучали в статических условиях. Для этого матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в 50 мл раствора меди(II) с различной концентрацией и значением pH в присутствии аскорбиновой кислоты, используемой в качестве восстановителя  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$ , перемешивали в течение 5...30 минут на универсальном вибромеханическом смесителе WU-4 со скоростью перемешивания  $150 \pm 10$  об/мин. Затем пластины вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность  $A$  полиметакрилатной матрицы в максимуме полосы поглощения комплексного соединения, образующегося в твердой фазе.

Спектры поглощения и оптические плотности полиметакрилатной матрицы измеряли с помощью

спектрофотометров Shimadzu UV mini – 1240 и Spekol 21. Для этого образцы полиметакрилатных матриц помещали в стеклянную кювету с длиной оптического пути 0.1 см. Оптические характеристики полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным неocupроином после контакта с раствором меди(II) измеряли относительно немодифицированной полиметакрилатной матрицы

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Неocupроин является чувствительным и одним из наиболее избирательных реагентов на медь(I) и применим для ее экстракционно-спектрофотометрического определения в различных объектах. Неocupроин с  $\text{Cu(I)}$  при pH = 3-10 образует внутрикомплексное соединение, экстрагируемое изоамиловым, н-амиловым, н-гексиловым спиртами, гексаном. Использование этого реагента позволяет избирательно экстрагировать медь в присутствии 56 металлов. В растворе изоамилового спирта комплекс поглощает свет в  $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ нм}$  [18, 19]. Существенным недостатком данного реагента является его высокая стоимость. Однако иммобилизация реагента на твердый носитель позволяет значительно снизить его расход и отказаться от использования токсичных экстрагентов, что делает методику определения меди более экономичной и экологически безопасной.

Полиметакрилатная матрица с иммобилизованным неocupроином после контакта с раствором меди(II) при ведении в анализируемый раствор аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя окрашивается в желтый цвет. Из спектров поглощения, представленных на рис. 1, видно, что изменение цвета полиметакрилатной матрицы сопровождается появлением максимума поглощения при длине волны 450 нм. Поглощение при данной дли-

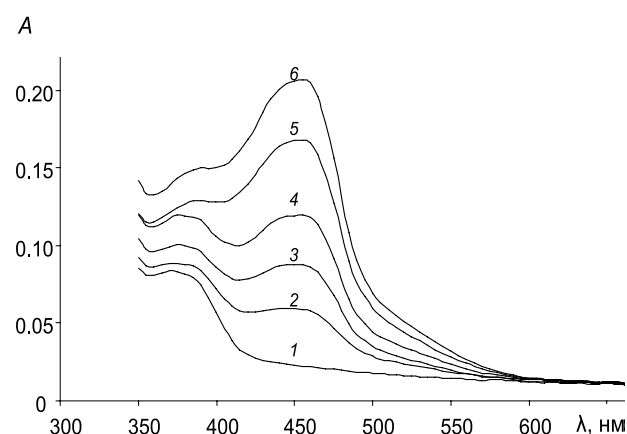


Рис. 1. Спектры поглощения неocupроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице, после контакта с раствором меди(II),  $c_{\text{Cu(II)}}$ , мг/л: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 4 – 0.4; 5 – 0.5

Fig. 1. Absorption spectra of neocuproine in polymethacrylate matrix after its contact with copper(II) solution,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 4 – 0.4; 5 – 0.5

не волны было выбрано в качестве аналитического сигнала. Совпадение спектров поглощения в растворе и полиметакрилатной матрице свидетельствует об образовании одного и того же конечного продукта реакции неocupроина с медью(II) в водной и полимерной средах [20].

Условия иммобилизации реагента в полиметакрилатную матрицу были подобраны в результате изучения влияния концентрации неocupроина и содержания этанола в растворе реагента на величину аналитического сигнала. Найденные условия соответствуют 0.03 % водно-этанольному раствору неocupроина, содержащему 20 % об. этанола. На величину аналитического сигнала, а также на чувствительность определения меди(II), заметное влияние оказывает и время иммобилизации. Установлено, что с увеличением времени контакта полиметакрилатной матрицы с раствором реагента возрастает и аналитический сигнал после контакта матриц с анализируемым раствором, и чувствительность определения меди(II). Данные параметры достигают максимальных и практически неизменяющихся значений при времени иммобилизации 10 минут и более. Поэтому во всех дальнейших экспериментах устанавливали время иммобилизации 10 минут.

При нахождении условий определения меди(II) неocupроином, иммобилизованным в полиметакрилатной матрице, показано, что кислотность анализируемого раствора оказывает заметное влияние на величину аналитического сигнала. Из зависимости, представленной на рис. 2, видно, что определение меди(II) неocupроином, иммобилизованным в полиметакрилатной матрице, следует проводить в растворе с pH в интервале от 4 до 7.

Изучение зависимости аналитического сигнала от времени контакта полиметакрилатной матрицы с анализируемым раствором показало, что продолжительность контакта матрицы с раствором влияет на оптическую плотность и определя-

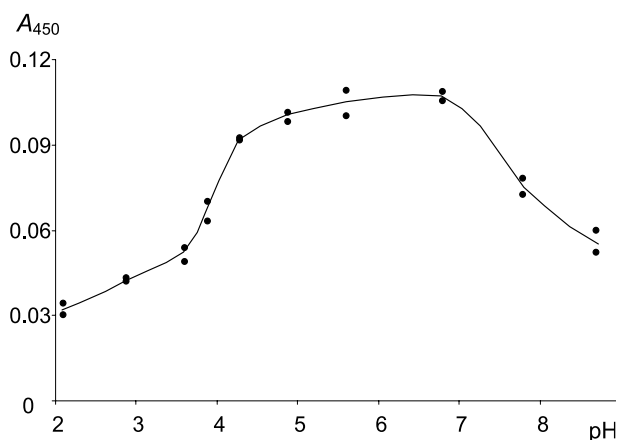


Рис. 2. Влияние pH раствора меди(II) на величину аналитического сигнала,  $c_{Cu(II)} = 0.25$  мг/л

Fig. 2. pH effect of the copper(II) solution on the analytical signal

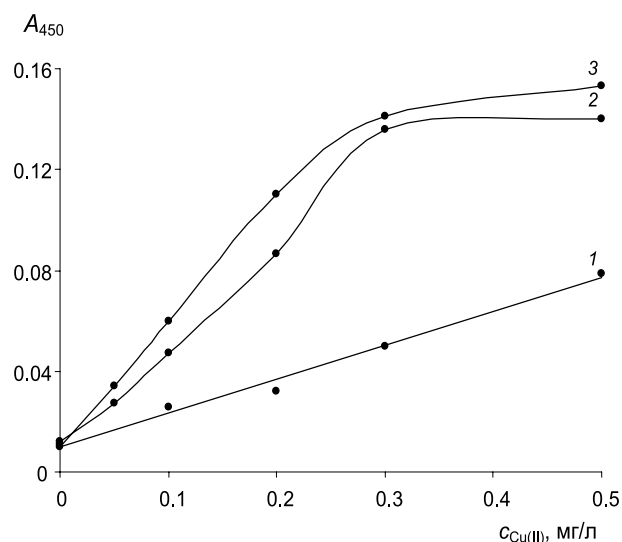


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала от концентрации меди(II) в растворе при контакте в течение: 5 (1), 15 (2) и 30 (3) минут

Fig. 3. The dependence of the analytical signal on the concentration of copper(II) in the solution with the contact time of 5 (1), 15 (2) and 30 (3) mins

ет интервал линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации меди(II) в растворе (рис. 3). Как видно, наибольшая чувствительность наблюдается при времени контакта 15 и 30 минут в интервале концентраций от 0.05 до 0.30 мг/л. На основании представленных результатов для определения меди(II) выбрано время контакта 15 минут. В выбранных условиях предел обнаружения меди(II), рассчитанный по 3s – критерию, составил 0.018 мг/л.

В работе исследовано мешающее влияние катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и анионов  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , наиболее часто встречающихся в водах на определение меди(II). Селективность оценивали при постоянной концентрации меди(II) и переменной концентрации изучаемого сопутствующего компонента, введенного в анализируемый раствор на уровне ПДК для питьевых вод в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 [1]. Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего компонента рассчитывали по формуле  $\delta (\%) = [(A_i - A)/A] \cdot 100$ , где  $A$  и  $A_i$  – оптическая плотность полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным неocupроином после контакта с раствором меди(II) в отсутствие и в присутствии постороннего компонента соответственно. Компоненты, введенные в раствор, не оказывают значительного мешающего влияния на определение меди(II). В их присутствии относительное отклонение аналитического сигнала не превышает  $\pm 10\%$ .

На основании проведенных исследований разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения меди(II).

**Методика определения.** В 50 мл анализируемого раствора с pH = 4-7 (контроль pH-метром), содержащим 0.0025-0.015 мг меди(II) и 0.1 мл 10 %

Таблица 2

Результаты определения Cu(II) ( $n = 3-4$ ,  $P = 0.95$ )

Table 2

Results of Cu(II) determination ( $n = 3-4$ ,  $P = 0.95$ )

| Объект анализа                                   | Введено, мг/л | Найдено, мг/л   | $s_r$ , % | $\sigma$ , % |
|--|---------------|-----------------|-----------|--------------|
| Вода питьевая (уличное водоразборное устройство) | 0             | < ПО            | –         | –            |
|  | 0.20          | $0.22 \pm 0.06$ | 11        | 7.8          |
| Вода водопроводная*                              | 0             | $1.5 \pm 0.4$   | 11        | –            |
|  | 1.0           | $2.6 \pm 0.6$   | 10        | 8.4          |

Примечания: \* – оценка влияния материала (медных труб), контактирующего с водой, на ее качество.

раствора аскорбиновой кислоты, помещали пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным неокупроином и перемешивали в течение 15 минут, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 450 нм. Содержание меди(II) находили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях. Уравнение градуировочной зависимости имеет вид:  $A_{450} = 0.015 + 0.405 \cdot c_{Cu(II)}$  ( $r = 0.996$ ), где  $c_{Cu(II)}$  – концентрация меди(II), мг/л.

Разработанную методику апробировали при анализе питьевых вод на содержание меди(II). Отбор проб питьевой воды проводили в соответствии с ГОСТ 31862–2012 [21]. Для анализа отбирали аликвоту воды и поступали согласно данной методике определения.

Результаты определения меди(II) представлены в табл. 2. Правильность разработанной методики оценивали по результатам определения добавок меди(II) в пробах питьевых вод. Для оценки правильности использовали величину ( $\sigma$ ), представляющую собой выраженное в процентах отношение разности между найденным (среднее значение) и введенным содержанием добавки к введенному значению. Прецизионность показана в виде среднего квадратического отклонения результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости ( $s_r$ ). Представленные результаты свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемой методики определения меди(II).

Используя полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным неокупроином возможно визуальное полуколичественное определение меди(II). Тест-определение выполняли аналогично методике твердофазно-спектрофотометрического определения. После контакта матриц с растворами меди(II) проводили сравнение их окраски с цветовой шкалой, представленной на рис. 4. Цветовые шкалы сравнения получали путем сканирования образцов полученных при построении градуировочной зависимости с использованием настольного офисного сканера ScanJet 5300C фирмы Hewlett Packard в цветном режиме 24 бит с разрешением 300



Рис. 4. Цветовая шкала для визуально-тестового определения меди(II)

Fig. 4. The color scale for the visual test-determination of copper(II)

dpi. Визуально-тестовое определение можно проводить в диапазоне содержаний меди(II) от 0.05 до 0.50 мг/л.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным неокупроином для твердофазно-спектрофотометрического определения 0.05–0.30 мг/л меди(II) с пределом обнаружения 0.018 мг/л при объеме анализируемой пробы 50 мл. Показана применимость предложенной методики к анализу питьевой воды, при этом предварительной пробоподготовки не требуется, поскольку солевой фон питьевой воды не оказывает заметного влияния на результаты анализа. Кроме того, полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным неокупроином можно использовать в качестве готовой аналитической формы для экспрессного внелабораторного визуально-тестового определения меди(II). Полученные в данной работе результаты исследований в дальнейшем будут использованы для создания колориметрического сенсора на антиоксидантную способность веществ с использованием индикаторной системы Cu(II)-неокупроин в полиметакрилатной матрице методом CUPRAC, основанным на восстановлении меди(II) антиоксидантами.

## Благодарности

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 16-43-700353 p\_a.*

## Acknowledgements

*The study was supported by the Russian Foundation to Fundamental Research (grant nos 16-43-700353r\_a).*

## ЛИТЕРАТУРА

- СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. / Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, № 48, 2001.
- ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. М.: Стандартинформ, 2010. 13 с.

3. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
4. Гавриленко Н.А. Саранчина Н.В. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием полиметакрилатной матрицы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 1. С. 6-8.
5. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение меди(II) с применением метилтимолового синего // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 1. С. 9-13.
6. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектрометрический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и из одной пробы на двухслойном носителе // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 7. С. 716-720.
7. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения Cu(II), Ni(II) и Cr(VI) из одной пробы // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 851-855.
8. Экспрессное определение ионов меди (I, II) с помощью реактивной индикаторной бумаги / О.В. Гайдук [и др.] // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 2. С. 216-220.
9. Запорожец О.А., Кеда Т.Е., Богославец И.М. Сорбционно-спектроскопическое и тест-определение Cu(II) с помощью иммобилизованного на силикагеле дитизоната цинка // Химия и технология воды. 2005. Т. 27, № 6. С. 549-558.
10. Design of a novel optical sensor for determination of trace amounts of copper by UV/vis spectrophotometry in the real samples / E. Pourbasheer [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 26. P. 370-374.
11. An Optode Sensor for Cu<sup>2+</sup> with High Selectivity Based on Porphyrin Derivative Appended with Bipyridine / H.J. Luo [et al.] // Analytical Sciences. 2007. V. 23. P. 551-555.
12. Steinberg. I.M., Lobnik A., Wolfbeis O.S. Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator Pyrocatechol Violet // Sensors and Actuators B. 2003. V. 90. P. 230-235.
13. Rezaei B., Hadadzadeh H., Azimi A. Fabrication of an Optical Sensor Based on the Immobilization of Qsal on the Plasticized PVC Membrane for the Determination of Copper(II) // Journal of Analytical Chemistry. 2012. V. 67, № 8. P. 687-693.
14. Liu X., Qin Y. Ion-Exchange Reaction of Silver(I) and Copper(II) in Optical Sensors Based on Thioglutaric Diamide // Analytical Sciences. 2008. V. 24. P. 1151-1156.
15. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Пат. 2272284 Рос. Федерация; № 2004125304/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006. Бюллет. № 8. 9 с.
16. ГОСТ 4212-76. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 22 с.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2013. 446 с.
18. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. М. Металлургия, 1980. 232 с.
19. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1960. 311 с.
20. A novel hydrogen peroxide scavenging assay of phenolics and flavonoids using cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) methodology / M. Özyürek [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. 2010. V. 2. P. 589-598.
21. ГОСТ Р 31862-2012. Вода питьевая. Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2013. 11 с.

## REFERENCES

1. SanPin 2.1.4.1074-01. Pit'evaia voda. Gigienicheskie trebovaniia k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pit'evogo vodosnabzheniia. Kontrol' kachestva [Sanitary-epidemiological rules and norms 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control.] / Bulletin of normative acts of federal enforcement authorities, no. 48, 2001 (in Russian).
2. GOST 4388-72. Voda pit'evaia. Metody opredeleniia massovoi kontsentratsii medi [State Standard 4388-72. Drinking water. Methods for determination of copper mass concentration]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 13 p. (in Russian).
3. Podchaynova V.N., Simonova L.N. Analiticheskaia khimiia elementov. Med' [Analytical chemistry of elements. Copper]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 279 p. (in Russian).
4. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V. [Solid Phase Extraction and spectrophotometric determination of copper(II) using a polymethacrylate matrix] *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Material Diagnostics], 2008, vol. 74, no. 1, pp. 6-8 (in Russian).
5. Kostenko E.E. [Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using methylthymol blue] *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Material Diagnostics], 2008, vol. 74, no. 1, pp. 9-13 (in Russian).
6. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-Spectroscopic Method for Multielement Analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from One Sample Using a Two-Layer Adsorbent. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010, vol. 65, no. 7, pp. 699-703. doi: 10.1134/S1061934810070075.
7. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. Test determination of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) in a single sample. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 56, no. 8, pp. 758-762. doi: 10.1023/A:1016745929604
8. Gaiduk O.V., Pantaler R.P., Grebenyuk N.N., Ostrovskaya V.M. Rapid determination of copper (I, II) ions using reagent indicator paper. *Journal of Analytical Chemistry*, 2009, vol. 64, no. 2, pp. 201-205. doi: 10.1134/S1061934809020191.
9. Zaporozhets O.A., Keda T.Ye., Bogoslavets I.M. [Sorption-spectroscopic and test determination of Cu(II) by using zink dithizonate immobilized onto silica] *Khimiia i tekhnologiia vody* [Chemistry and technology of water], 2005, vol. 27, no. 6, pp. 549-558. (in Russian).
10. Pourbasheer E., Morsali S., Banaei A., Aghabalazadeh S., Ganjali M.R., Norouzi P. Design of a novel optical sensor for determination of trace amounts of copper by UV/vis spectrophotometry in the real samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 26, pp. 370-374. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.011.
11. Luo H.Y., Zhag X.B., Jiang J.H., Li C.Y., Peng J., Shen G.L., Yu R.Q. An Optode Sensor for Cu<sup>2+</sup> with High Selectivity Based on Porphyrin Derivative Appended with Bipyridine. *Analytical Sciences*, 2007, vol. 23, no. 5, pp. 551-555. doi: 10.2116/analsci.23.551.
12. Steinberg. I.M., Lobnik A., Wolfbeis O.S. Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator Pyrocatechol Violet. *Sensors and Actuators B*, 2003, vol. 90, pp. 230-235. doi:10.1016/S0925-4005(03)00033-9.
13. Rezaei B., Hadadzadeh H., Azimi A. Fabrication of an Optical Sensor Based on the Immobilization of Qsal on the Plasticized PVC Membrane for the Determination of Copper(II). *Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, no. 8, pp. 687-693. doi: 10.1134/S1061934812080060.
14. Liu X., Qin Y. Ion-Exchange Reaction of Silver(I) and Copper(II) in Optical Sensors Based on Thioglutaric Diamide.

*Analytical Sciences*, 2008, vol. 24, no. 9, pp. 1151-1156. doi: 10.2116/analsci.24.1151.

15. Gavrilenko N.A., Mokrousov G.M. *Indikatornyi chuvstvitel'nyi material dlia opredeleniia mikrokolichestv veshchestv* [Indicating sensitive material for determination of trace substances]. Patent RF, no. 2272284, 2006 (in Russian).

16. GOST 4212-76. *Reaktivy. Metody prigotovleniia rastvorov dlia kolorimetriceskogo i nefelometriceskogo analiza*. [State Standard 4212-76. Reagents. Methods for the preparation of solutions for the colorimetric and nephelometric analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 22 p. (in Russian).

17. Lurie Y.Y. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Alliance Publ., 2013. 446 p. (in Russian).

18. Lazarev A.I. *Organicheskie reaktivy v analize metallov* [Organic reagents in analysis of metals]. Moscow, Metallurgy Publ., 1980. 232 p. (in Russian).

19. Morrison J., Fraser G. *Ekstraksiia v analiticheskoi khimii* [Extraction in Analytical Chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1960. 311 p. (in Russian).

20. Özyürek M., Betaşođlu B., Cüclü K., Güngör N., Apak R. A novel hydrogen peroxide scavenging assay of phenolics and flavonoids using cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) methodology. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2010, vol. 23, pp. 589-598. doi:10.1016/j.jfca.2010.02.013.

21. GOST R 31862-2012. *Voda pit'evaia. Otbor prob* [Russian State Standard 31862-2012. Drinking water. Sampling]. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 11 p. (in Russian).