

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В МОЛОКЕ**Ю.И. Матюшкина, А.А. Шабарин**

Юлия Ивановна Матюшкина *, Александр Александрович Шабарин

Кафедра неорганической и аналитической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевикская, 68, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация, 430005

E-mail: yrusyaeva@mail.ru*, shab_aa@mail.ru

Показана возможность ионометрического определения цинка в виде его роданидного комплекса в молоке. Индикаторным служил ионоселективный электрод с мембраной на основе нитробензолного раствора бромиды тетрадециламмония. В качестве комплексообразующего вещества выбран роданид калия, с оптимальной концентрацией в исследуемых растворах, равной 1,0 моль/л. На этом фоне получены градуировочные зависимости $E = f(pCZn(II))$, характерные для анионов. Крутизна электродной функции (29 ± 2 мВ/рС), близкая к теоретическому значению для двухзарядных ионов, дает основание предполагать, что электрохимически активными являются анионы состава $[Zn(NCS)_4]^{2-}$. Интервал линейности градуировочного графика составляет 1,0 – 5,7 ед. рС, предел обнаружения равен $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Методом “смешанных растворов” изучена селективность определения цинка в виде его роданидного комплекса в присутствии хлоридов калия, кальция, алюминия, железа (III), марганца (II), меди (II), иодида калия и азотной кислоты. Фоновые концентрации посторонних (j) веществ в исследуемых растворах рассчитаны по литературным данным и соответствуют их максимальному содержанию в молоке. Установлено, что возможно ионометрическое определение цинка в интервале 1,0 – 5,0 ед. рС при наличии всех указанных j-ионов. Разработана методика анализа различных сортов молока, включающая в себя предварительную пробоподготовку, применяемую в сертифицированных лабораториях соответствующего профиля и основанную на сухой минерализации пробы с последующим растворением ее в растворе азотной кислоты. Концентрация ионов цинка в анализируемых объектах определена методом “ограничивающих растворов”. Правильность полученных данных подтверждена методом “введено-найдено”. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,08.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, роданидный комплекс цинка, крутизна электродной функции, линейный диапазон градуировочного графика, предел обнаружения, селективность определения, метод “ограничивающих растворов”, молоко

IONOMETRIC DETERMINATION OF ZINC IN MILK**Yu.I. Matyushkina, A.A. Shabarin**

Yulia I. Matyushkina*, Alexandr A. Shabarin

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, N. P. Ogarev Mordovia State University, Bol'shevistskaya st., 68, Saransk, Respublika Mordovia, 430005, Russia

E-mail: yrusyaeva@mail.ru*, shab_aa@mail.ru

The possibility of ionometric determination of zinc in the rhodanide complex form in milk is represented. The indicator electrode was ion-selective electrode (ISE) with solution of tetradecylammonium bromide in nitrobenzene as a membrane. As a complexing agent the potassium thiocyanate with 1.0 mol/l optimal concentration in investigated solutions was selected. The calibration dependence $E = f(pCZn(II))$ were typical anionic functions. The steepness of the electrode function (29 ± 2 mV/pC), close to the theoretical value for the doubly-charged ions, suggests that the electrochemically active anions are $[Zn(NCS)_4]^{2-}$. The interval of linearity of calibration curves

is 1.0 to 5.7 pC, the detection limit is equal to $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. The selectivity of determination of zinc in the rhodanide complex form was investigated with "The mixed solutions" method in the presence of potassium, calcium, aluminum, iron (III), manganese (II), copper (II) chlorides potassium iodide and nitric acid solutions. The background concentration of extraneous (j) substances in investigated solutions was calculated with usage of published data and corresponds to their maximum content in milk. It was founded that the ionometric determination of zinc is possible in range from 1.0 to 5.0 pC for all investigated j-ions. The technique for different types of milk was developed including preliminary sample preparation, used in special certified laboratories and based on dry mineralization of sample and dissolving in nitric acid solution. The concentrations of zinc-ions in analyzed samples were determined with "limiting solutions" method. The correctness of obtained data was confirmed with "entered-found" scheme. The relative standard deviation was not higher than 0.08.

Key words: ion selective electrode (ISE), zinc rhodanide complex, electrode function slope, calibration curve linear range, detection limit, determination selectivity, "limiting solutions" method, milk

Для цитирования:

Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А. Ионметрическое определение цинка в молоке. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 70–75

For citation:

Matyushkina Yu.I., Shabarin A.A. Ionometric determination of zinc in milk. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 70–75

ВВЕДЕНИЕ

Среди огромного количества различных продуктов животного и растительного происхождения наиболее ценными в пищевом и биологическом отношении являются молоко и молочные продукты [1]. Исследование минерального состава молока показало наличие в нем более 50 химических элементов, в том числе и цинка, который относится к числу нормируемых компонентов [2, 3]. Содержание цинка в молочных продуктах варьируется обычно в пределах 260-3420 мкг/кг [1, 4]. Информация о составе молока особенно важна для новорожденных [5] и детей дошкольного возраста [6]. По ГОСТу содержание цинка в молочных продуктах определяют полярографией в режиме переменного тока с ртутно-капельным электродом [7]. Также применяются рентгенофлуоресцентный [8-10], масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой [5, 6], атомно-абсорбционный [11] и другие [12, 13] методы анализа. В последнее время для контроля за содержанием элементов в различных продуктах питания широкое распространение получили биосенсоры. Так, в [14] предлагается биоаффинный метод на основе амперометрического ДНК-содержащего сенсора.

Однако перечисленные выше методики в большинстве случаев трудоемки, продолжительны во времени, требуют специального дорогостоящего оборудования и специфических реактивов. С этой точки зрения перспективным представляется применение ионметрии благодаря высокой селективности анализа, универсальности по отношению

к объектам исследования, возможности определения веществ в мутных и окрашенных средах, в неводных растворах, легкости автоматизации и компьютеризации измерений [15, 16]. Целью работы явилась разработка методики ионметрического определения цинка в молоке в виде его роданидного комплекса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применяли реактивы марок «х.ч.», «ч.д.а.». Исходный раствор хлорида цинка готовили по навеске с последующим установлением точной концентрации комплексометрическим титрованием.

Потенциометрические измерения проводили с помощью микропроцессорного лабораторного потенциометра HI 2211 (HANNA, Германия) с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве электрода, обратимого к роданидному комплексу цинка, выступал ионоселективный электрод (ИСЭ) с жидкостной мембраной на основе 10^{-2} М нитробензолного раствора бромид тетрадециламмония, изготовленный согласно [17]. Раствором сравнения служил 10^{-2} М KCl.

Пробоподготовка молока к анализу проводилась по методикам, применяемым в сертифицированных лабораториях соответствующего профиля [18], и была основана на сухой минерализации пробы с последующим растворением ее в растворе азотной кислоты. Отбор растворов осуществляли при помощи одноканальных пипеточных до-

затов Ленпипет Блэк переменного объема. Концентрацию ионов цинка в анализируемых объектах рассчитывали по формуле метода «ограничивающих растворов» [19]. Правильность ионометрического определения ионов цинка подтверждали методом «введено-найденно».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что цинк (II) с роданид-ионами способен образовывать комплексные соединения [20]. В работе в качестве источника лиганда использован роданид калия, концентрацию которого в растворе варьировали в пределах от 0,10 до 1,5 моль/л.

Установлено, что на фоне всех изученных содержаний KSCN получены градуировочные зависимости, соответствующие анионной функции, с крутизной, равной 29 ± 3 мВ/рС. Это дает возможность предполагать, что электрохимически активными являются ионы состава $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Данный вывод подтверждается и результатами работы авторов [21].

При увеличении концентрации лиганда в растворе до 1,0 моль/л линейный диапазон градуировочного графика (ЛДГГ) расширяется до 1,0-5,7 ед. рС, а при дальнейшем повышении содержания KSCN до 1,5 моль/л сужается на порядок (табл. 1), что обусловлено высокой гидрофобностью роданид-ионов [22] и, как следствие, проявляется в подавлении электродной функции $E = f(\text{pC}[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-})$. Закономерно изменяется и предел обнаружения (ПО).

Оптимальной концентрацией роданида калия в растворе выбрана 1,0 моль/л, на фоне которой получены наилучшие электродные параметры (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики ИСЭ
Table 1. Characteristics of ISE

С (KSCN), моль/л	Хар-ки ИСЭ		
	S, мВ/рС	ЛДГГ, ед. рС	ПО, моль/л
0,1	30±2	1,7-4,0	4·10 ⁻⁵
0,3	28±2	1,0-4,0	4·10 ⁻⁵
0,5	30±2	1,0-5,0	4·10 ⁻⁶
0,7	32±2	1,0-5,0	2·10 ⁻⁶
1,0	29±2	1,0-5,7	1·10 ⁻⁶
1,5	26±2	1,0-4,7	3·10 ⁻⁶

Ионоселективные электроды не являются специфичными, поэтому целесообразным представляется изучение влияния находящихся в реальном объекте веществ на результаты анализа. Предварительное изучение состава некоторых молочных продуктов показало, что наряду с цинком в них могут присутствовать K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} ,

Fe^{3+} , Cl^- , I^- и другие ионы. Исходя из литературных данных [1], рассчитаны максимальные фоновые концентрации посторонних (j) ионов в исследуемых объектах. Поскольку для растворения полученной в процессе пробоподготовки золы необходимо применение азотной кислоты, то требовалось исследование и ее влияния на величину потенциала ИСЭ. Учитывая, что основным неорганическим анионом в составе молока является Cl^- , селективность определения $\text{Zn}(\text{II})$ изучена в присутствии хлоридов калия, кальция, алюминия, железа (III), марганца (II), меди (II), иодида калия и азотной кислоты. Все исследования проводились на фоне 1M KSCN.

Экспериментально установлено, что на определение цинка не влияет наличие в растворе ионов K^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , I^- (табл. 2). На фоне всех изученных содержаний указанных j-ионов величина потенциала ИСЭ, а также электродные параметры практически не изменяются. Некоторое воздействие, проявляющееся в сужении интервала линейности градуировочного графика до 1,0-5,0 ед. рС, оказывают Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , что, вероятно, связано с изменением ионной силы раствора и высокой гидрофобностью хлорид- и нитрат-ионов на фоне их значительных концентраций.

Для количественной оценки гидрофобности иона часто используют величину изменения стандартной энергии Гиббса для процесса гидратации ($\Delta G_{\text{гидр}}$): чем больше $\Delta G_{\text{гидр}}$ иона, тем выше его склонность к переходу из водной фазы в органическую. Значения $\Delta G_{\text{гидр}}$ удовлетворительно коррелируют с рядом селективности Гоффмейстера $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ [22]. В указанной последовательности уменьшается гидрофобность ионов и, как следствие, уменьшается их мешающее воздействие (при прочих равных условиях) на электродный потенциал анионо-селективного электрода. Незначительное содержание иодид-ионов в исследуемых растворах позволяет пренебречь их влиянием на величину электродного потенциала. В то же время достаточно высокая концентрация Cl^- и NO_3^- ($2 \cdot 10^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) несколько изменяет электрохимические характеристики за счет гидрофобности данных ионов.

В справочной литературе [20] отсутствуют данные по константам устойчивости роданидных комплексов марганца (II) и алюминия (III), однако в [21] приводятся сведения, указывающие на связывание ионов Mn^{2+} и SCN^- , но на фоне достаточно высокой концентрации лиганда (до 5,0 моль/л). При этом доказывается, что разработка электродов для определения ионов Mn^{2+} в виде роданидных комплексов практически невозможна.

При наличии в растворе ионов алюминия электрохимические параметры индикаторного электрода не менялись, на основании чего и был сделан вывод об отсутствии влияния Al^{3+} на результаты анализа.

Ионы же $Cu(II)$ и $Fe(III)$ являются хорошими комплексообразователями. Но, принимая во внимание результаты опубликованных ранее работ [23, 24], а также низкую концентрацию ионов меди(II) и железа(III) (10^{-4} моль/л) в растворах, можно утверждать, что присутствие $Cu(II)$ и $Fe(III)$ не скажется на результатах анализа.

Таким образом, возможно ионометрическое определение цинка до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в виде его роданидного комплекса в присутствии рассмотренных ионов на фоне их содержаний, указанных в табл. 2

На основе проведенных исследований разработана методика ионометрического определения цинка в молоке.

Таблица 2

Характеристики ИСЭ присутствии j-ионов
Table 2. Characteristics of ICE in the j-ions presence

C_j , моль/л	Хар-ки ИСЭ		
	S, мВ/рС	ЛДГГ, ед. рС	ПО, моль/л
-	30 ± 2	1,0-5,7	$1 \cdot 10^{-6}$
$Cu^{2+}: 1 \cdot 10^{-4}$	29 ± 2	1,0-5,7	$6 \cdot 10^{-7}$
$Al^{3+}: 1 \cdot 10^{-4}$	29 ± 2	1,0-5,7	$8 \cdot 10^{-7}$
$Mn^{2+}: 1 \cdot 10^{-4}$	30 ± 2	1,0-5,7	$9 \cdot 10^{-7}$
$Fe^{3+}: 1 \cdot 10^{-4}$	29 ± 2	1,0-5,7	$1 \cdot 10^{-6}$
Г: $1 \cdot 10^{-4}$	29 ± 2	1,0-5,7	$8 \cdot 10^{-7}$
$Ca^{2+}: 1 \cdot 10^{-1}$	29 ± 2	1,0-5,0	$6 \cdot 10^{-6}$
$Cl^-: 2 \cdot 10^{-1}$	28 ± 2	1,0-5,0	$7 \cdot 10^{-6}$
$NO_3^-: 6 \cdot 10^{-2}$	35 ± 2	1,0-5,0	$4 \cdot 10^{-6}$

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 25,0 мл количественно переносили золу, полученную методом сухой минерализации 100,0 мл молока. Золу растворяли в 15,0 мл 0,1М раствора азотной кислоты, добавляли 8,33 мл 3М раствора KSCN и доводили объем до метки дистиллированной водой. Далее отбирали 5,00 мл полученного раствора и измеряли разность потенциалов электродов. Указанный объем достаточен для контакта исследуемого раствора с активной поверхностью электродной пары при условии интенсивного перемешивания раствора.

Концентрацию $Zn(II)$ (в моль/л) в исследуемом объекте определяли по формуле метода «ограничивающих растворов» [19].

Массу цинка, содержащуюся в 100 мл молока, находили по формуле:

$$m(Zn) = C \cdot M \cdot V,$$

где C – молярная концентрация цинка (II) в полученном растворе, моль/л; M – молярная масса цинка, г/моль; V – объем исследуемого раствора, л ($V = 0,025$ л).

Результаты анализа различных видов молока представлены в табл. 3. Правильность полученных данных подтверждена методом «введено-найденно».

Таблица 3

Результаты определения цинка в молоке (n=5;
P=0,95)

Table 3. Results of determination of zinc in milk (n=5;
P=0.95)

Объект	Введено Zn^{2+} , мкг	Найдено Zn^{2+} , мкг/100 мл молока	S_r
№1*	0	$167,5 \pm 2,0$	0,010
	215	382 ± 5	0,016
№2**	0	$145,5 \pm 3,5$	0,03
	215	361 ± 9	0,03
№3***	0	$38,5 \pm 3,0$	0,08
	21,5	$60,0 \pm 4,5$	0,08
№4***	0	$91,0 \pm 1,5$	0,009
	108	196 ± 3	0,02
№5***	0	$19,0 \pm 0,6$	0,020
	21,5	$40,0 \pm 1,5$	0,04
№6***	0	$20,8 \pm 0,6$	0,020
	21,5	$42,0 \pm 1,0$	0,03

Примечания: *грудное женское молоко; **козье молоко; ***молоко различных производителей Мордовии
Notes: * breast milk; **goat's milk; *** milk of different producers of Mordovia

Пробоподготовка молока к анализу проводилась по методикам соответствующего ГОСТа и никаких изменений в эту стадию процесса не вводилось. Применение метода «ограничивающих растворов» не требует предварительной градуировки индикаторного электрода, так как градуировка осуществляется непосредственно в процессе измерения. Поэтому по предлагаемой методике можно осуществить анализ на содержание цинка в полученном растворе (после растворения золы) в течение нескольких минут.

Таким образом, предлагаемая методика ионометрического определения нормируемого компонента (цинка) в молоке выгодно отличается от способа его анализа по ГОСТу, а также от других физико-химических методов, простотой и доступностью аппаратного оформления в сочетании с высокой селективностью определения. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,08.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химический состав российских продуктов питания. Под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна. М.: ДеЛи принт. 2002. 236 с.
2. **Горбатова К.К., Гунькова П.И.** Химия и физика молока и молочных продуктов. СПб.: ГИОРД. 2012. 336 с.
3. **Тепел А.** Химия и физика молока. М.: Профессия. 2012. 850 с.
4. **Пonomарёв А.Н., Мельникова Е.И., Долматова О.И., Ключникова Д.В., Богданова Е.В., Попова Е.Е.** Химический состав молока коров разных пород. *Молочная пром-ть*. 2015. № 7. С. 63-65.
5. **Сенькевич О.А., Комарова З.А.** Потребление цинка и селена маловесными новорожденными при естественном вскармливании. *Вопр. современ. педиатрии*. 2014. Т. 13. № 2. С. 120-123.
6. **Ткачук Е.А., Тармаева И.Ю., Цыренжапова Н.А., Боева А.В.** Оценка минерального состава продуктов питания, поступающих в дошкольные образовательные учреждения. *Казан. мед. журн.* 2014. Т. 95. № 3. С. 434-438.
7. ГОСТ 26934-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения цинка. М.: Стандартиформ. 2010. 10 с.
8. **Мальцев А.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.** Возможности рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением при определении следовых элементов в молоке без разложения матрицы. *Вестн. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 3. С. 49-53.
9. **Пашкова Г.В.** Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов. *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 1. С. 4-15.
10. **Пашкова Г.В., Смагунова А.Н., Финкельштейн А.Л.** Возможности рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов с помощью спектрометра с полным внешним отражением. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2011. Т. 19. № 3. С. 295-304.
11. **Бровко А.В., Тихомирова О.В., Гончарук Е.П.** Использование атомно-абсорбционной спектрометрии для определения концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и продовольственном сырье. *Здоровье. Мед. экология. Наука*. 2016. № 3. С. 171-174. DOI: 10.18411/hmes.d-2016-135.
12. **Веротченко М.А.** Экологическая оценка молока на содержание в нем тяжелых металлов в соответствии с требованиями технического регламента таможенного союза. *Зоотехния*. 2014. № 7. С. 20-21.
13. **Фомина О.Н.** Молоко и молочные продукты. Энциклопедия международных стандартов. М.: Протектор. 2011. 880 с.
14. **Фесюн А.Д., Бабкина С.С., Яковлев М.Ю.** Определение содержания тяжелых металлов в природных и биологических объектах и продуктах питания как средство контроля среды реабилитации. *Вопр. курортологии, физиотерапии и лечебной физич. культуры*. 2016. Т. 93. № 2. С. 171.
15. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т. 1. Под ред. А.А. Ищенко. М.: Академия. 2010. 352 с.
16. **Белюстин А.А.** Потенциометрия. Физико-химические основы и применения. СПб.: Лань. 2015. 336 с.
17. **Шабарин А.А., Матюшкина Ю.И., Лазарева О.П., Белянушкин А.В.** Ионметрическое определение молибдена (VI) в растворах травления. *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 4. С. 25-27.

REFERENCES

1. The chemical composition of Russian food products: a directory. Ed. by I.M. Skurikhin, V.A. Tutelyan. M.: DeLiprint. 2002. 236 p. (in Russian).
2. **Gorbatova K.K., Gunkova P.I.** Chemistry and physics of milk and dairy. SPb: GIORД. 2012. 336 p. (in Russian).
3. **TepeI A.** Chemistry and physics of milk. M.: Profession. 2012. 850 p. (in Russian).
4. **Ponomarev A.N., Melnikova E.I., Dolmatova O.I., Klyuchnikova D.V., Bogdanova E.V., Popova E.E.** Chemical composition of milk of cows of different breeds. *Molochnaya Prom.* 2015. N 7. P. 63-65 (in Russian).
5. **Senkevich O.A., Komarova Z.A.** Consumption of zinc and selenium by malignant newborns with natural feeding. *QVoprosy Siv. Peditrii*. 2014. V. 13. N 2. P. 120-123 (in Russian).
6. **Tkachuk E.A., Tarmaeva I.Yu., Tsyrenzhapova N.A., Boeva A.V.** Characteristics of mineral composition of food used in primary schools. *Kazan Med. Zhurn.* 2014. V. 95. N 3. P. 434-438 (in Russian).
7. GOST 26934-86. The raw materials and food-stuffs. Methods of determination of zinc. M.: Standartinform. 2010. 10 p. (in Russian).
8. **Maltsev A.S., Bakhteev S.A., Yusupov R.A.** Facilities of XRF analysis with total external reflection in the determination of trace elements in the milk without decomposition of the matrix. *Vest.Tekhnol. Un-ta*. 2017. V. 20. N 3. P. 49-53 (in Russian).
9. **Pashkova G.V.** X-ray fluorescence analysis of milk and milk-based products. *Analyt. Kontrol*. 2010. V. 14. N 1. P. 4-15 (in Russian).
10. **Pashkova G.V., Smagunova A.N., Finkelshtein A.L.** Possibilities of the X-ray fluorescence analysis of dairy products with the help of the spectrometer with complete external reflectance. *Khim. Inter. Ust. Razv.* 2011. V. 19. N 3. P. 295-304 (in Russian).
11. **Brovko A.V., Tikhomirova O.V., Goncharuk E.P.** The use of atomic absorption spectrometry to determine the concentration of heavy metals in environmental objects, food products and food raw materials. *Zdorovie. Med. Ekol. Nauka*. 2016. N 3. P. 171-174 (in Russian). DOI: 10.18411/hmes.d-2016-135.
12. **Verotchenko M.A.** Ecological assessment of heavy metal contents in milk according to technical regulations of Customs Union. *Zootekhnika*. 2014. N 7. P. 20-21 (in Russian).
13. **Fomina O.N.** Milk and dairy products. Encyclopedia of International Standards. M.: Protector. 2011. 880 p. (in Russian).
14. **Fesyun A.D., Babkina S.S., Yakovlev M.Y.** The determination of the content of heavy metals in natural and biological objects and food products as a means of monitoring the rehabilitation environment. *Vopr.Kurorolog. Fizioterp. Lech. Fizich. Kult.* 2016. V. 93. N 2. 171 p. (in Russian).
15. Analytical chemistry and physicochemical methods of analysis. V. 1. Ed. by A.A. Ishchenko. M.: Academy. 2010. 352 p. (in Russian).
16. **Belyustin A.A.** Potentiometry. Physical and chemical basis and applications. St. Petersburg: Lan. 2015. 336 p. (in Russian).
17. **Shabarin A.A., Matyushkina Yu.I., Lazareva O.P., Belyanushkin A.V.** The ionometric determination of molybdenum (VI) in etching solutions. *Zav. Lab. Mater. Diagnostika*. 2016. V. 82. N 4. P. 25 - 27 (in Russian).

18. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов ГОСТ 26934-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения цинка. М.: Стандартинформ. 2010. 12 с.
19. Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А., Лазарева О.П. ИонOMETрическое определение железа (III) в овощах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 22-25.
20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
21. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Ясинецкий В.В. Роданидные комплексы d-металлов: изучение водных растворов методами УФ-, видимой и ИК-спектromетрии. *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 1. С. 106–111.
22. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В. Изучение селективности цинк- и кобальтороданидных электродов к роданид-ионам в присутствии ClO_4^- и NO_3^- . *Методы и объекты хим. анализа*. 2014. Т. 9. № 2. С. 95 – 100.
23. Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А. ИонOMETрическое определение меди (II) в отработанных электролитах травления. *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 12. С. 23-26.
24. Русяева Ю.И., Шабарин А.А., Лазарева О.П. ИонOMETрическое определение железа (III) в виде его анионных комплексов. *Деп. в ВИНТИ* 12.05.04. № 788-B2004.
18. GOST 26929-94. Raw material and food-stuffs. Preparation of samples. Decomposition of organic matters for analysis of toxic elements. M.: Standartinform. 2010. 12 p. (in Russian).
19. Matyushkina Yu. I., Shabarin A.A., Lazareva O.P. The ionometric determination of iron(III) in vegetables. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 3. P. 22-25 (in Russian).
20. Lurie Yu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.: Alliance. 2007. 448 p. (in Russian).
21. Matveichuk Yu.V., Rakhman'ko E.M., Yasinetskii V.V. Thiocyanate complexes of d-metals: study of aqueous solutions by UV-, visible and IR-spectrometry. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2015. V. 60. N 1. P. 106-111 (in Russian).
22. Rakhman'ko E.M., Matveichuk Yu.V., Yasinetskii V.V. Study of the selectivity of zinc - and cobalt-containing electrodes for thiocyanate-ions in the presence of ClO_4^- and NO_3^- . *Method. Obekty Khim. Anal.* 2014. V. 9. N 2. P. 95-100 (in Russian).
23. Matyushkina Yu.I., Shabarin A.A. The ionometric determination of copper(II) in the spent etching electrolyte. *Zav. Lab. Diagnost. Mater.* 2016. V. 82. N 12. P. 23-26 (in Russian).
24. Rusaeva Yu.I., Shabarin A.A., Lazareva O.P. The ionometric determination of iron(III) in anionic complexes form. *Dep. VINITI* 12.05.04. N 788-B2004. (in Russian).

Поступила в редакцию 05.11.2018

Принята к опубликованию 11.06.2019

Received 05.11.2018

Accepted 11.06.2019