

## ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОГАЛЛОВОГО КРАСНОГО В КАЧЕСТВЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Е. В. Турусова, О. Е. Насакин

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»

Поступила в редакцию 8.11.2019 г.

**Аннотация.** Разработана спектрофотометрическая (СФ) методика определения микропримеси сурьмы в растительном сырье (РС), основанная на перегонке стибина в поглотительную систему, содержащую пирогалловый красный водорастворимый (ПГКВ), йод и ацетатный буферный раствор (4.6). Введение в поглотительную систему раствора йода обусловлено необходимостью предварительного окисления  $SbH_3$  до солей  $Sb^{+3}$ , которые, взаимодействуя с реагентом, образуют ионный ассоциат (ИА) состава  $M:R = 1:1$  и максимумом светопоглощения при 378 нм и молярным коэффициентом светопоглощения  $5.94 \cdot 10^3$ . Для устранения влияния избытка окислителя на результаты определения сурьмы, в поглотительную систему, после образования фотометрируемой формы, вводили раствор тиосульфата натрия. Совпадение спектральных характеристик продуктов комплексообразования ПГКВ с солями  $Sb^{3+}$  и  $SbH_3$  позволяет утверждать, что по составу образуемые ИА идентичны друг другу.

Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации ксенобиотика наблюдается в интервале 0.2÷3.0 мкг. Разработанная методика позволяет регламентировать содержание сурьмы в присутствии солей  $As^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ . Рассчитанные пределы обнаружения и количественного определения методики составили (0.821 и 2.46) мг/кг соответственно.

Апробацию методики проводили на образцах дикорастущего РС (*Chamomillae flores*), заготовленного в Чебоксарском, Алатырском и Канашском районах Чувашской Республики в период 2017-2019 гг. На основании полученных результатов установлено превышение содержания ксенобиотика в 1.3÷2.6 раза относительно эталонного образца (АО «Иван-чай», Россия), причем верхняя граница превышения соответствует образцам, заготовленным в Канашском районе. Незначительная корреляция содержания ксенобиотика в исследуемых образцах в данный период скорее связана с различной степенью активного поглощения соединений сурьмы растениями в вегетационный период.

Разработанная СФ методика определения сурьмы в РС проста в исполнении, не требует дорогостоящего аппаратного оформления, а, следовательно, может быть рекомендована для определения ксенобиотика в условиях любой контрольно-аналитической лаборатории.

**Ключевые слова:** стибин, пирогалловый красный водорастворимый, растительное сырье.

Загрязнение почвы тяжелыми металлами, в том числе и сурьмой, стало серьезной экологической проблемой, обусловленной бурным ростом горнодобывающей и химической отраслей промышленности [1]. Согласно авторам работы [1] фоновое содержание сурьмы в почвах варьируется от 0.3 до 8.6 мг/кг, однако на участках техногенеза ее количество может превышать регламентируемое в несколько раз [2, 3]. Закисление почвы на таких участках повышает фитодоступность соединений сурьмы [4-6], что приводит к биоаккумуляции ее растениями, в том числе и лекарственными. По-

ребление подобных образцов в терапевтических целях сопровождается блокировкой тиоловых групп белков и ферментов, что в конечном итоге приводит к гипоксии [4, 7]. Несмотря на токсичность и канцерогенность ее соединений, сурьма не входит в перечень «тяжелых металлов», количественное содержание которых регламентируют в растительном сырье (РС) (ОФС.1.5.3.0009.15). Тем не менее, проблема «экологической безопасности» РС актуализирует необходимость внедрения в фармацевтический анализ методы ее количественного определения. В настоящее время в аналитической практике наибольшее применение получили методы атомно-абсорбционной [8-13],

атомно-флуоресцентной [14-17] и рентгено-флуоресцентной [18] спектрометрии, возможности которых ограничиваются не только сложностью аппаратного оформления, но и необходимостью применения высокочистых реактивов. Спектрофотометрические (СФ) методы не требуют подобной спецификации реагентов, в связи, с чем широко используются в аналитической практике.

Цель настоящей работы: исследование реакции комплексообразования стибина с пирогалловым красным водорастворимым (ПГКВ) и разработка методики количественного определения сурьмы в РС.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования: образцы РС, заготовленные на территории Алатырского, Чебоксарского и Канашского районов Чувашской Республики (ЧР). Заготовку сырья и отбор средней пробы проводили согласно ОФС. 1.1.005.15. Для исключения влияния антропогенных факторов загрязнения сбор производили в 500 м от автотранспортных дорог. Изучение анатоморфологических признаков отобранных образцов не выявило изменений в их строении. В качестве эталона использовали фармацевтическую субстанцию «Ромашки цветки» (*Chamomillae flores*) (АО «Иван-чай», Россия). Пробоподготовку образцов проводили в соответствии с методикой, рекомендованной ОФС.1.5.3.0009.15.

Рабочий раствор сурьмы готовили разведением государственного стандартного образца (ГСО) в 0.1 М растворе HCl непосредственно перед проведением анализа. В работе использовали йодид калия, аскорбиновую кислоту, ПГКВ, ацетат свинца, гидроксид калия, йод, тиосульфат натрия квалификации «чда», цинк и соляную кислоту квалификации «хч», этиловый спирт (95 % об.). Рабочие растворы Mo (VI), V (V), Cu (II), Bi (III), Pb (II), Hg (II), Cd (II), As (III), Ag (I) готовили разведением ГСО непосредственно перед выполнением анализа. Кислотность, необходимую для образования фотометрируемой формы, создавали введением в поглотительную систему ацетатного буферного раствора (pH 4.6).

Минерализат, полученный по методике, рекомендованной [19], из 20 г РС, растворяли в 5.0 см<sup>3</sup> 4 М раствора HCl и количественно переводили в круглодонную колбу [20], содержащую 1.5 см<sup>3</sup> 40 %-ного раствора йодида калия, 1.0 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 10-15 см<sup>3</sup> 4 М раствора HCl (общая кислотность составляла: 4 М по HCl). Спустя

15 мин в колбу вносили 4 г гранулированного цинка и присоединяли ее к поглотительной ячейке, содержащей 5.0 см<sup>3</sup> 2.0·10<sup>-4</sup> М спиртового раствора ПГКВ, 1.0 см<sup>3</sup> 2.0·10<sup>-5</sup> М раствора I<sub>2</sub>, 3.0 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора (pH 4.6). Перегонку проводили в течение 35 мин. Содержимое поглотительной ячейки количественно переносили в мерную колбу емкостью 25.0 см<sup>3</sup>, прибавляли 0.5 см<sup>3</sup> 1.0·10<sup>-5</sup> М раствора тиосульфата натрия, доводили до метки диализованной водой и фотометрировали при 378 нм относительно раствора сравнения.

О содержании сурьмы в пробе судили по градуировочному графику (рис. 1). Правильность полученных результатов подтверждали методом добавок и данными арбитражного метода [21].

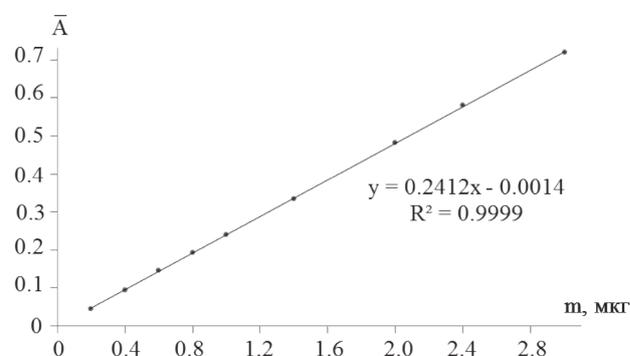


Рис. 1. Зависимость оптической плотности фотометрируемой формы от количества введенной сурьмы

Изучение состава образуемого ионного ассоциата (ИА) устанавливали на основе методов молярных отношений и изомолярных серий.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что реакции комплексообразования протекают достаточно сложно и на состав образуемого соединения оказывает влияние множество факторов, в том числе кислотность. Согласно [22] образование ИА Sb<sup>3+</sup> с реагентом протекает в слабокислой среде (pH 4.5). Анализ зависимости, представленной на рис. 2, подтверждает литературные данные о протекании реакции в интервале pH 3.8÷4.5.

Так как в реакцию комплексообразования с ПГКВ вступают соли Sb<sup>3+</sup>, проводили предварительное окисление стибина раствором йода, избыток которого в поглотительной ячейке может привести к протеканию ряда побочных реакций. В действительности присутствие избытка окислителя в поглотительной системе привело к появлению минимума на спектре поглощения (рис. 3, кривая 3).

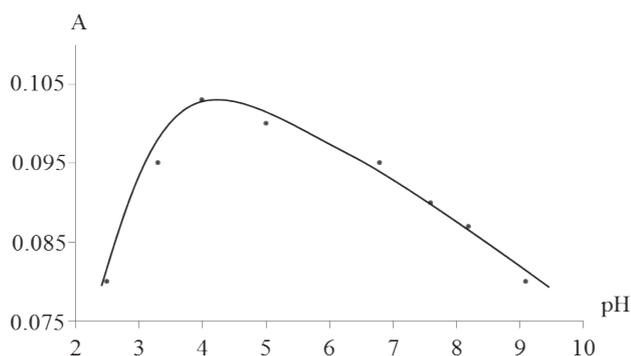


Рис. 2. Зависимость оптической плотности ИА от рН

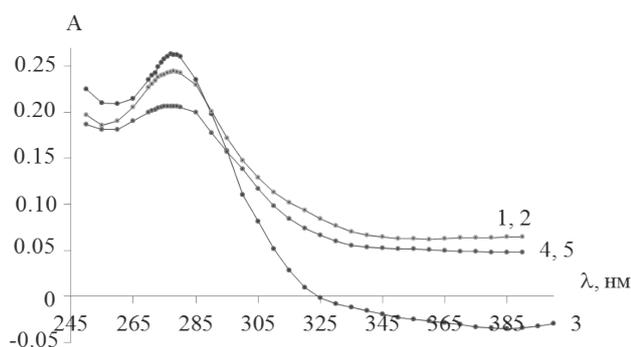


Рис. 3. Спектр поглощения ИА, образованного в результате взаимодействия ПКВ с солями  $Sb^{3+}$  (1), стибина в присутствии окислителя (2-с последующим его устранением, 3-без устранения), стибина в отсутствие окислителя (4) и реагента (5)

Наблюдаемое можно обосновать наложением спектров поглощения образуемого комплекса, продуктов электрофильного замещения реагента, и избытка окислителя. Введение в поглощательную систему тиосульфата натрия позволяет разрушить избыток окислителя и восстановить спектральные характеристики продукта реакции (рис. 3, кривая 2). В отсутствие окислителя образование ИА не наблюдалось (рис. 3, кривая 4, 5).

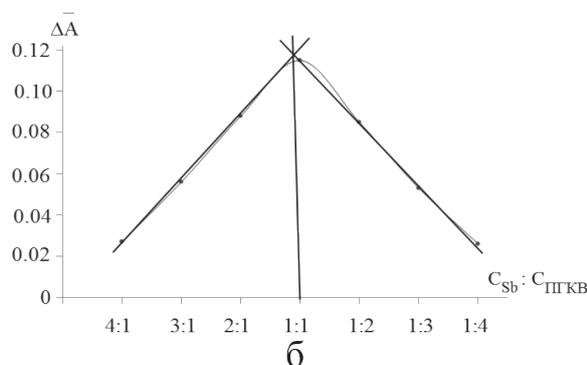
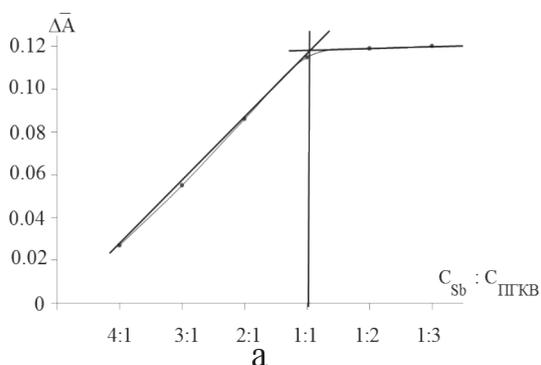


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности раствора от молярного соотношения комплексообразователя и лиганда (а) и состава изомолярного раствора (б),  $C_{Sb} = 3.27 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{ПКВ} = 5.00 \cdot 10^{-6}$  М

Максимальный аналитический сигнал окрашенной формы наблюдается при 378 нм (рис. 3). Совпадение спектральных характеристик продуктов комплексообразования ПКВ с солями  $Sb^{3+}$  и  $SbH_3$  (рис. 3, кривые 1, 2) позволяет утверждать, что по составу образуемые ИА идентичны друг другу. Молярный коэффициент светопоглощения составил  $5.94 \cdot 10^3$ .

Стехиометрические коэффициенты реакции комплексообразования устанавливали методом молярных отношений и изомолярных серий (рис. 4), согласно которым стибин взаимодействует с реагентом в присутствии окислителя в молярном соотношении М:R = 1:1.

Несмотря на сложность микроэлементного состава аналита, предложенная поглощательная система позволяет регламентировать содержание сурьмы в присутствии солей  $As^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$  (табл. 1). Исследования проводились в соответствии с методикой, по которой получена градуировочная зависимость с той лишь разницей, что восстановление всех форм сурьмы и перегонка гидроксида проводилась в присутствии третьего компонента.

Рассчитанные пределы обнаружения и количественного определения разработанной методики составили (0.821 и 2.46) мг/кг соответственно.

Апробацию разработанной методики проводили на образцах дикорастущего РС, заготовленного в ЧР в период 2017-2019 гг. В связи с тем, что для сурьмы и ее соединений отсутствует нормативная документация, регламентирующая содержание ксенобиотика в РС, при определении его «экологической безопасности» отталкивались от найденного ее количества в эталонном образце.

Анализ данных, представленных в табл. 2, свидетельствует о превышении содержания ксе-

Таблица 1.

Результаты определения сурьмы в присутствии металлов и металлоидов, содержание которых регламентируют в соответствии с ОФС.1.2.2.2.0012.15

Ион	m, мкг	Найдено Sb		
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$ , мкг	S <sub>p</sub> , %	% от введённого количества
As (III)	80.0	39.8±2.4	6.0	99.5
Cu (II)	80.0	40.4±2.3	5.7	101.0
Pb (II)	80.0	40.9±2.4	5.9	102.3
Bi (III)	100.0	39.5±2.3	5.8	98.8
Hg (II)	100.0	39.0±2.3	5.9	97.5
Sn (II)	100.0	29.7±1.9	6.4	74.3
Cd (II)	100.0	40.6±2.4	5.9	101.5
Ag (I)	100.0	38.7±2.3	5.9	96.8
Mo (VI)	100.0	41.2±2.0	4.9	103.0
V (V)	100.0	40.3±2.4	6.0	100.8

Примечание: m<sub>sb</sub> = 40.0 мкг, n=5, p=0.98

Таблица 2.

Результаты определения сурьмы в образцах РС (за 2017-2019 гг.)

Образец	Год заготовки	Введено, мкг	Найдено					
			СФ				[21]	
			$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$ , мкг	S <sub>p</sub> , %	в РС, мг/кг	S <sub>p</sub> , %	в РС, мг/кг	S <sub>p</sub> , %
1		0.0	1.22±0.06	4.92	0.061±0.005	8.20	0.054±0.005	9.26
		2.0	3.15±0.15	4.76	0.058±0.004	6.90		
		4.0	4.17±0.19	4.56	0.059±0.004	6.78		
Чебоксарский район ЧР	2017	0.0	1.85±0.09	4.86	0.093±0.006	6.45	0.097±0.006	6.19
		2.0	3.80±0.15	3.95	0.090±0.006	6.67		
		4.0	5.80±0.20	3.45	0.090±0.006	6.67		
	2018	0.0	1.63±0.08	4.91	0.082±0.006	7.31	0.090±0.006	6.67
		2.0	3.59±0.15	4.18	0.080±0.005	6.25		
		4.0	5.60±0.20	3.57	0.080±0.005	6.25		
	2019	0.0	2.34±0.11	4.70	0.117±0.006	5.13	0.109±0.006	5.50
		2.0	4.29±0.20	4.66	0.115±0.006	5.22		
		4.0	6.30±0.22	3.49	0.115±0.006	5.22		
Алагирский район ЧР	2017	0.0	2.41±0.11	4.56	0.121±0.006	4.96	0.119±0.006	5.04
		2.0	4.45±0.20	4.49	0.123±0.006	4.88		
		4.0	6.32±0.23	3.64	0.116±0.006	5.17		
	2018	0.0	2.17±0.10	4.61	0.109±0.006	5.50	0.112±0.006	5.36
		2.0	4.15±0.19	4.58	0.108±0.006	5.55		
		4.0	6.20±0.22	3.55	0.110±0.006	5.45		
	2019	0.0	1.98±0.10	5.05	0.099±0.006	6.06	0.089±0.005	5.62
		2.0	3.87±0.16	4.13	0.094±0.006	6.38		
		4.0	4.90±0.20	4.08	0.095±0.006	6.32		
Канашский район ЧР	2017	0.0	2.72±0.12	4.41	0.136±0.007	5.15	0.140±0.007	5.00
		2.0	4.76±0.19	3.99	0.138±0.007	5.07		
		4.0	6.74±0.23	3.41	0.137±0.006	4.38		
	2018	0.0	3.05±0.12	3.93	0.153±0.007	4.58	0.160±0.008	5.00
		2.0	5.00±0.20	4.00	0.150±0.007	4.67		
		4.0	7.04±0.23	3.27	0.152±0.007	4.61		
	2019	0.0	2.92±0.12	4.11	0.146±0.007	4.79	0.151±0.007	4.64
		2.0	4.86±0.19	3.91	0.143±0.007	4.90		
		4.0	6.84±0.23	3.36	0.142±0.007	4.93		

Примечание: 1 - АО «Иван-чай», Россия (серия: 030618, 01.07.2019). n= 6, p= 0.98.

нобиотика в 1.3÷2.6 раза относительно эталонного образца. При этом наиболее «экологически небезопасным» районом ЧР оказался Канашский, что скорее связано с развитой железнодорожной инфраструктурой (рис. 5). Незначительная корре-

кция содержания ксенобиотика в образцах в изучаемый период скорее связана с различной степенью активного поглощения соединений сурьмы растениями в вегетационный период. Содержание сурьмы, найденное согласно разработанной мето-

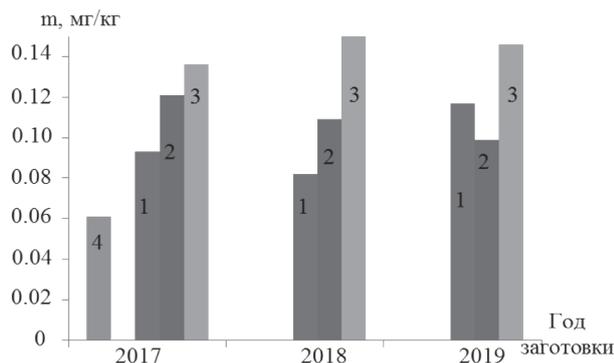


Рис. 6. Содержание ксенобиотика в РС, заготовленном в Чебоксарском (1), Алатырском (2) и Канашском (3) районах ЧР и эталонном образце (4) дике, согласуется с данными арбитражной.

Таким образом, разработанная СФ методика определения сурьмы в РС проста в исполнении, не требует дорогостоящего аппаратного оформления, а, следовательно, может быть рекомендована для определения ксенобиотика в условиях любой контрольно-аналитической лаборатории.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате взаимодействия ПКВ со  $SbH_3$  при pH 4.6 в присутствии окислителя (йода) наблюдается образование ИА состава M:R = 1:1 с максимумом поглощения 378 нм и молярным коэффициентом поглощения  $5.94 \cdot 10^3$ . Разработанная методика позволяет регламентировать содержание сурьмы в присутствии солей  $As^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ . Рассчитанные пределы обнаружения и количественного определения методики составили (0.821 и 2.46) мг/кг соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tschan M., Robinson B.H., Schulin R. // Environ. Chem. 2009. Vol. 6, pp. 106-115.
2. Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Смирнова О.К. // Вестник ЗабГУ. 2013. Т. 94. № 3. С. 30-38.
3. Shtangeeva I., Bali R., Harris A. // J. of Geochemical Exploration. 2011. Vol. 110. №. 1, pp. 40-45.
4. Li J., Zheng B.H., He Y., Zhou Y., Chen X., Ruan S., Yang Y., Dai C., Tang L. // Ecotoxicology and

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

Турусова Е.В., к. фарм. н., доцент кафедры общей, неорганической и аналитической химии  
e-mail: elvastur@ya.ru

Environmental Safety. 2018. Vol. 156, pp. 125-134.

5. Feng R., Wei C., Tu S., Ding Y., Wang R., Guo J. // Environmental and Experimental Botany. 2013. Vol. 96, pp. 28-34.

6. Tschan M., Robinson B.H., Schulin R. // Environmental Chemistry. 2008. Vol. 6. №. 2, pp 106-115.

7. Kataoka T., Mitsunobu S., Hamamura N. // Microbes Environ. 2018. Vol. 33. №. 2, pp. 214-221.

8. Nakamura S., Fudagawa N., Kawase A. // J-STAGE home. Bunseki Kagaku. 1980. Vol. 29. №. 7, pp. 477-482.

9. Krachler M., Emons H., Burow M. // Analyst. 1999. Vol. 124. №. 5, pp. 777-782.

10. Krachler M., Burow M., Emons H. // Analyst. 1999. Vol. 124. №. 6, pp. 923-929.

11. Koreňovská M. // J. of Food and Nutrition Research. 2006. Vol. 45. №. 2, pp. 84-88.

12. Krachler M., Emons H. // J. of Analytical Chemistry. 2000. Vol. 368. №. 7, pp 702-707.

13. Mohammed E., Mohammed T., Mohammed A. // MethodsX. 2018. Vol. 5, pp. 824-833.

14. Niedzielski P., Siepak M. // Pol. J. Environ. Stud. 2003. Vol. 12. №. 6, pp.653-667.

15. Cardozo M.C., Cavalcante D.D., Silva D.L.F., Dos Santos W.N.L., Bezerra M.A. // Anais da Academia Brasileira de Ciências. 2016. Vol. 88. №. 3, pp. 1179-1190.

16. Chen B. Krachler M., Shotyka W.// J. Anal. At. Spectrom.. 2003. Vol. 18, pp. 1256-1262.

17. De Gregori I., Pinochet H., Fuentes E., Potin-Gautierb M.// J. Anal. At. Spectrom. 2001. Vol. 16. №. 2, pp. 172-178.

18. Cornejo-Ponce L., Acarapi-Cartes J., Arenas-Herrera M. // Interciencia. 2018. Vol. 43. №. 6, pp. 425-433.

19. ГФ РФ XIV издание. Том 2. Москва, 2018. С. 2370-2382.

20. Турусова Е.В., Лышиков А.Н., Насакин О.Е. Патент РФ, № 122490, 2012.

21. Кубатбеков, Т.С. // Вестник РУДН, серия Агрохимия и животноводство. 2012. № 4. С. 56-60.

22. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. Москва, Наука, 1978, 222 с.

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov

Turusova E.V., PhD., associate professor, department of general, inorganic and analytical chemistry department  
e-mail: elvastur@ya.ru

Насакин О.Е., д.х.н., декан химико-фармацевтического факультета  
e-mail: [ecopan21@inbox.ru](mailto:ecopan21@inbox.ru)

Nasakin. O.E., PhD., DSci. The dean of Chemistry and Pharmaceutical Faculty  
e-mail: [ecopan21@inbox.ru](mailto:ecopan21@inbox.ru)

## THE APPLICATION OF PYROGALLIC RED AS A PHOTOMETRIC REAGENT FOR DETERMINATION OF ANTIMONY IN PLANT RAW MATERIALS

E. V. Turusova, O. E. Nasakin

FSBEI of HE "Chuvash State University named after I.N. Ulyanova"

**Abstract.** A spectrophotometric method for determining the trace amounts of antimony in plant materials based on antimony distillation into an absorption system containing pyrogallol red water-soluble, iodine, and acetate buffer solution (4.6) has been developed. The introduction of iodine solution into the absorption system is necessary for preliminary oxidation of  $\text{SbH}_3$  up to salts  $\text{Sb}^{3+}$  interacting with the reagent form an ion associate of composition M: R = 1: 1 and a maximum light absorption at 378 nm and a molar light absorption coefficient of  $5.94 \times 10^3$ . Sodium thiosulfate solution has been introduced into the absorption system after the formation of the photometric form to eliminate the effect of excess oxidizing agent on the results of antimony determination. The coincidence of spectral characteristics of pyrogallol red water soluble complexation products with the  $\text{Sb}^{3+}$  and  $\text{SbH}_3$  salts states that the composition of the formed ionic associates are similar to each other.

The linear dependence of the analytical signal on the xenobiotic concentration is observed in the range of 0.2–3.0  $\mu\text{g}$ . The developed technique allows us regulating the antimony content in the presence of salts  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ . The calculated limits of detection and quantification of the procedure were (0.821 and 2.46) mg / kg, respectively.

The methodology was tested on samples of wild-growing (*Chamomillae flores*) harvested in Cheboksary, Alatyr and Kanash regions of the Chuvash Republic in the period from 2017 to 2019.

According to the obtained results, xenobiotic content was exceeded by 1.3–2.6 times with respect to the reference sample (Ivan Chai JSC, Russia) where the upper limit of the excess corresponds to samples prepared in the Kanash region. An insignificant correlation of the xenobiotic content in the studied samples in this period is more likely associated with a different degree of active absorption of antimony compounds by plants during vegetation season.

The developed spectrophotometric method for the determination of antimony in plant materials is simple to implement, it does not require equipment, and, therefore, it can be recommended for determining xenobiotics in any monitoring and analytical laboratory.

**Keywords:** antimony, pyrogallol red water-soluble, plant material.

### REFERENCES

1. Tschan M., Robinson B.H., Schulin R., Environ. Chem., 2009, Vol. 6, pp. 106-115. DOI: 10.1071/EN08111.
2. Yurgenson G. A., Solodukhina M. A., Smirnova O. K., Bulletin Of Sabga, 2013, Vol. 94, No. 3, pp. 30-38.
3. Shtangeeva I., Bali R., Harris A., J. of Geochemical Exploration, 2011, Vol. 110, No. 1, pp. 40-45. DOI: 10.1016/j.gexplo.2010.07.003.
4. Li J., Zheng B.H., He Y., Zhou Y., Chen X., Ruan S., Yang Y., Dai C., Tang L., Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, Vol. 156, pp. 125-134.
5. Feng R., Wei C., Tu S., Ding Y., Wang R., Guo J., Environmental and Experimental Botany, 2013, Vol. 96, pp. 28-34.
6. Tschan M., Robinson B.H., Schulin R., Environmental Chemistry, 2008, Vol. 6, No. 2, pp. 106-115. DOI: 10.1071/EN08111.
7. Kataoka T., Mitsunobu S., Hamamura N., Microbes Environ, 2018, Vol. 33, No. 2, pp. 214-221. DOI: 10.1264/j sme2.ME17182.
8. Nakamura S., Fudagawa N., Kawase A., J-STAGE home. Bunseki Kagaku, 1980, Vol. 29, No. 7, pp. 477-482.

9. Krachler M., Emons H., Burow M., Analyst, 1999, Vol. 124, No. 5, pp. 777-782.
10. Krachler M., Burow M., Emons H., Analyst, 1999, Vol. 124, No. 6, pp. 923-929.
11. Koreňovská M., J. of Food and Nutrition Research, 2006, Vol. 45, No. 2, pp. 84-88.
12. Krachler M., Emons H., J. of Analytical Chemistry, 2000, Vol. 368, No. 7, pp. 702-707.
13. Mohammed E., Mohammed T., Mohammed A., MethodsX, 2018, Vol. 5, pp. 824-833. DOI: 10.1016/j.mex.2018.07.016.
14. Niedzielski P., Siepak M., Pol. J. Environ. Stud., 2003, Vol. 12, No. 6, pp.653-667.
15. Cardozo M.C., Cavalcante D.D., Silva D.L.F., Dos Santos W.N.L, Bezerra M.A., Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2016, Vol. 88, No. 3, pp. 1179-1190.
16. Chen B. Krachler M., Shotyka W., J. Anal. At. Spectrom., 2003, Vol. 18, pp. 1256-1262. DOI: 10.1039/B306597A
17. De Gregori I., Pinochet H., Fuentes E., Potin-Gautierb M., J. Anal. At. Spectrom., 2001, Vol. 16, No. 2, pp. 172-178. DOI: 10.1039/B008568P.
18. Cornejo-Ponce L., Acarapi-Cartes J., Arenas-Herrera M., Interciencia, 2018, Vol. 43, No. 6, pp. 425-433.
19. GF RF XIV edition, Vol. 2, Moscow, 2018. pp. 2370-2382.
20. Turusova E.V., Lyschikov A.N., Nasakin O.E. Patent of the Russian Federation, № 122490, 2012.
21. Kubatbekov, T. S., Journal of peoples ' friendship University, series agrochemicals and livestock, 2012, No. 4, pp. 56-60.
22. Nemodruk A. A. Analytical chemistry of antimony. Moscow, Nauka. 1978, 222 P.