



Ukrainian Journal of Natural Sciences
Issue 1
Український журнал природничих наук
Випуск 1

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

УДК 544.723

DOI 10.35433/naturaljournal.1.2023.155-166

**СОРБЦІЙНО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ДЕЯКИХ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ У ПРИРОДНИХ
ОБ'ЄКТАХ ПІСЛЯ ЇХ ПОПЕРЕДНЬОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ НА
МОДИФІКОВАНОМУ СИЛІКАГЕЛІ**

О. Ю. Кичкирук¹, Н. В. Кусяк², Е. С. Яновська³

Розроблена методика рентгенофлуоресцентного визначення слідових кількостей іонів Pb(II), Cd(II) та Hg(II) (до 250 мкг/мл) безпосередньо у фазі сорбента після вилучення їх із розчинів у динамічному режимі сорбції. В якості сорбента використовували силікагель фірми Merck (d частинок 0,1–0,2 мм, питома поверхня 428,61 м²/г), одностадійно хімічно модифікований функціональними групами 4-(2-піридилазо)-резорцину. У дослідженнях був використаний енергодисперсійний рентгенфлуоресцентний аналізатор з напівпровідниковим детектором “ElvaX” (“Елватекс”, Київ).

Встановлено, що при сумісному аналізі мікрокількостей Pb, Cd та Hg сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом після їх попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим ПАР необхідне використання калібрувальних кривих для кожного металу з урахуванням присутності інших іонів у розчинах.

Розроблений нами метод сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)-резорцином можна ефективно застосовувати для аналізу природних та техногенних об'єктів складного хімічного складу.

Ключові слова: сорбційне концентрування, модифіковані сорбенти, іони токсичних металів, динамічний режим сорбції

¹ кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: rapova_o_ym@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0558-1647

² кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: nkusyak@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0143-3399

³ кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри неорганічної хімії
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)
e-mail: elina_yanovska@ukr.net
ORCID: 0000-0001-8674-7874

SORPTION AND X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF MICRO QUANTITIES OF SOME TOXIC METALS IN NATURAL OBJECTS AFTER THEIR PRECONCENTRATION ON MODIFIED SILICA GEL

O. Y. Kychkyruk, N. V. Kusiak, E. S. Yanovska

A method for X-ray fluorescence determination of trace amounts of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) ions (up to 250 µg/ml) directly in the sorbent phase after their extraction from solutions in a dynamic sorption mode has been developed. Merck silica gel (particle d 0.1-0.2 mm, specific surface 428.61 m²/g), chemically modified with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol functional groups in one step, was used as a sorbent. An energy dispersive X-ray fluorescence analyzer with a semiconductor detector "ElvaX" ("Elvatex", Kyiv) was used in the study.

It was found that the combined analysis of micro quantities of Pb, Cd and Hg by sorption-x-ray fluorescence method after their preconcentration on silica gel with chemically fixed surfactant requires the use of calibration curves for each metal, taking into account the presence of other ions in solutions.

The developed by us method of sorption-x-ray fluorescence determination of micro quantities of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) after their extraction and preconcentration on silica gel with chemically fixed 4-(2-pyridylazo)-resorcinol can be effectively used for the analysis of natural and man-made objects of complex chemical composition.

Keywords: sorption concentration, modified sorbents, toxic metal ions, dynamic mode of sorption

Вступ

За останні кілька десятиліть багато дослідників зосередили увагу на видаленні із стічних вод різних токсичних забруднювачів. Проблеми забруднення води викликані використанням добрив, інсектицидів, гербіцидів, мила та миючих засобів, а також промисловою діяльністю, включаючи видобуток корисних копалин, текстильна промисловість та інші хімічні галузі. На цей час катіони важких металів вважаються одними з головних забруднювачів екосистеми (Sim et al., 2009; Azevedo et al., 1988; Ziarati et al., 2019; Vambol et al., 2015; Khan et al., 2019). Накопичення важких металів, таких як Cu(II), Hg(II), Pb(II), Cd(II), Cr(VI) у водному середовищі призвело до численних проблем зі здоров'ям у людей і тварин (Козуб та ін., 2020; Stankovic et al., 2014). Важкі метали є основними неорганічними забрудниками та входять до складу багатьох пестицидів, добрив та миючих засобів. Вони є канцерогенами та можуть представляти серйозну загрозу для здоров'я усіх живих істот (Zhang et al., 2016; White P.J. et al., 2009).

Для видалення токсичних катіонів металів з промислових стоків і стічних вод розроблено різні методи, такі як осадження (Esalah et al., 2000),

екстракція розчинниками (Lertlapwasin et al., 2010), хімічні та електрохімічні методи (Emamjomeh et al., 2009), іонообмінні методи (Mahmoud et al., 2012) та інші.

Однак більшість з цих процесів є неприйнятними в зв'язку із проблемою утилізації, їх високою вартістю та низькою ефективністю щодо широкого кола забруднюючих речовин. У світлі вище зазначеного, ми зосередили увагу на використанні силікагелю, як екологічно безпечного та недорогого адсорбенту. Фізико-хімічні методи кількісного аналізу природних та стічних вод на наявність іонів токсичних металів можна поділити на прямі (*in situ*), гібридні та комбіновані. Найбільш розповсюдженими прямими методами аналізу водних проб є атомно-абсорбційний та атомно-емісійний, які вимагають досить дорогого та громіздкого обладнання, що забезпечують їх високу селективність та чутливість (Кичкирук, 2008; Yanovska et al., 2007; Mishra et al., 2021). Гібридні методи полягають у вилученні, розділенні та сорбційному концентруванні іонів металів з подальшим вимірюванням аналітичного сигналу на твердій поверхні спектральними методами (електронної спектроскопії дифузійного відбиття, ГЧ-

люмінісценції, рентгенівської спектроскопії). Оскільки на першій стадії гібридного аналізу відбувається початкове розділення та концентрування іонів металів, то друга стадія вже не потребує такого селективного, чутливого і, як наслідок, дорогого обладнання, як у прямих методах.

Наразі пошук точних, простих й доступних способів визначення вмісту важких металів у ґрунті є актуальним завданням, оскільки скорочення часу для точного визначення вмісту цих токсичних елементів сприятиме швидкому застосуванню дієвих способів покращення стану ґрунтів.

У цьому сенсі варто звернути увагу на рентгенфлуоресцентний спектральний аналіз (РСФА), як один з найпотужніших сучасних методів якісного та кількісного аналізу багатокомпонентних систем природного та техногенного походження, якому притаманний цілий ряд переваг в порівнянні з іншими фізичними методами сучасної аналітичної хімії.

Рентгенівська флуоресценція є добре відомим, універсальним та потужним інструментом для неруйнівний для екологічної, промислової, фармацевтичної, судово-медичні та науково-дослідні програми для визначення наявності або відсутності, а в деяких випадках для вимірювання концентрації елементарних складових або забруднень.

Такий метод набув широкого застосування для вивчення зразків біологічного походження (Chen et al., 2008; Мешков та ін., 2014), важких металів у ґрунтах (Козуб та ін., 2020) та природних водах, зокрема річки Тигр (Іран) (Yurchenko et al., 2021) в стоматологічній практиці (Uo et al., 2014) для якісного та кількісного складу металів. З 37 досліджених виробів із сплаву встановлено 22 зразки із залізного сплаву та 15 з мідного; 10 виробів з титану, де 7 виробів з вмістом Ti 93% та 3 зразки, де вміст Ti складав 100%; 25 зразків виробів з золота, з них

20 з медичного та 5 з ювелірного золота та 21 виріб зі срібла (Бондаренко, 2017).

Рентгенофлуоресцентний аналіз надає елементну інформацію про зразки, не завдаючи шкоди зразкам і не вимагаючи додаткової їх підготовки (Yao et al., 2015) Точність цього методу для вимірювання вмісту елементів нижче 8%, а його повторюваність нижче 2% (Balasubramanian et al., 2016).

Матеріал і методи

З метою розробки основ сорбційно-рентгенофлуоресцентного аналізу токсичних металів з використанням для їхнього попереднього концентрування використовували силікагель (Merck, з величиною питомої поверхні 56 м²/г) з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)-резорцином (ПАР) (Merck). Стандартні розчини солей металів готували розчиненням наважок солей (Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂ марки "ч.д.а." та "х.ч" у дистильованій воді. Модельні суміші іонів відповідних металів містили маси кожного металу, що відповідала їхнім 1, 2, 5 та 10-ти ГДК у питній воді згідно з ДСТУ. За необхідністю, точні концентрації іонів металів у розчинах встановлювали титриметрично розчином ЕДТА з індикатором мурексидом. Розчин мурексиду з масовою часткою 0,05% готували розчиненням 0,025 г сухої речовини у 50 мл дистильованої води.

Виготовлені модельні суміші пропускали через колонку з наважкою хімічно модифікованого кремнезему (0,2 г). Зразки сорбенту з поглиnutими іонами металів висушували на повітрі та досліджували рентгенофлуоресцентним методом без пресування у таблетки. Умови вимірів: $I = 12$ mA, $U = 45$ V, час експозиції = 1000 с.

Результати та обговорення

Дослідження було розпочато із побудови калібрувальних графіків залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії свинцю, K_{α} -лінії кадмію та L_{α} -лінії ртуті (рис. 1), координованих на поверхні хімічно модифікованого кремнезему, від маси металів у фазі сорбенту.

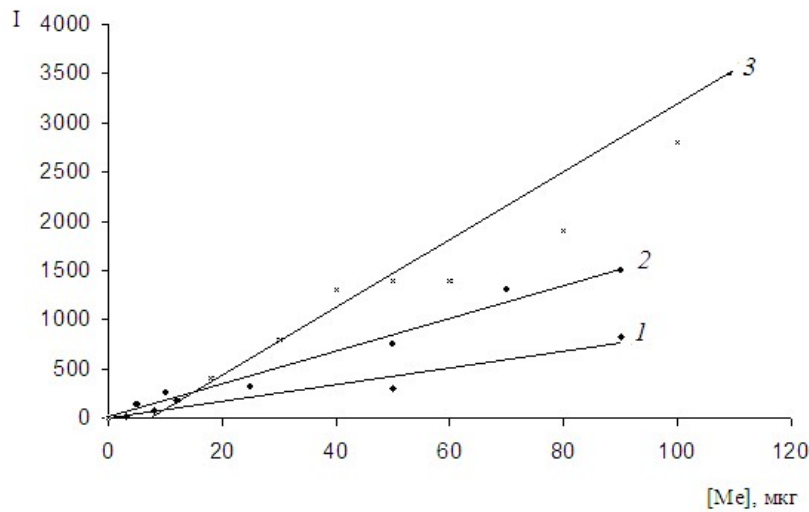


Рис. 1. Калібрувальні графіки для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення Hg (1), Cd (2) та Pb (3) після твердофазного вилучення на кремнеземі, хімічно модифікованому 4-(2-піридилазо)резорцином ($I = 12$ mA, $U = 45$ В, час експозиції 1000 с).

Оскільки залежності близькі до прямих ліній у досліджуваному інтервалі концентрацій, була спроба використання сорбенту з ковалентно закріпленим

4-(2-піридилазо)резорцином для аналізу мікрокількостей свинцю(II), кадмію(II) та ртуті(II) сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом.

На рис. 2 наведено спектри характеристичного рентгенівського випромінювання металів на поверхні хімічно модифікованого кремнезему після пропускання розчину, що містив суміш солей $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ та $Hg(NO_3)_2$ через колонку, заповнену модифікованим кремнеземом.

Масу кожного металу у фазі сорбенту було розраховано шляхом порівняння одержаних значень абсолютних інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання Pb, Cd та Hg модельних зразків з калібрувальними графіками цих металів, наведених вище.

Одержані результати показали, що при сумісному аналізі мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) сорбційно-рентгенофлуоресцентним

методом після їх попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим ПАР одержані кінцеві результати є завищеними. Цей експериментальний факт свідчить про те, що індивідуальні залежності значень інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання окремих металів від їхньої маси на сорбенті не завжди можна використовувати у рентгенофлуоресцентному аналізі сумішей цих металів.

Тому за результатами попередніх вимірювань були побудовані та порівняно залежності інтенсивності сигналів характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії свинцю, K_{α} -лінії кадмію та L_{α} -лінії ртуті, адсорбованих на поверхні даного хімічно модифікованого кремнезему, від маси металів у фазі сорбенту (рис. 3) для окремо взятих металів (криві 1) і для цих же металів у потрійних сумішах Pb(II), Cd(II) та Hg(II), в яких маса металів була однаковою (наприклад, 10 мкг Pb(II) + 10 мкг Cd(II) + 10 мкг Hg(II)) (криві 2).

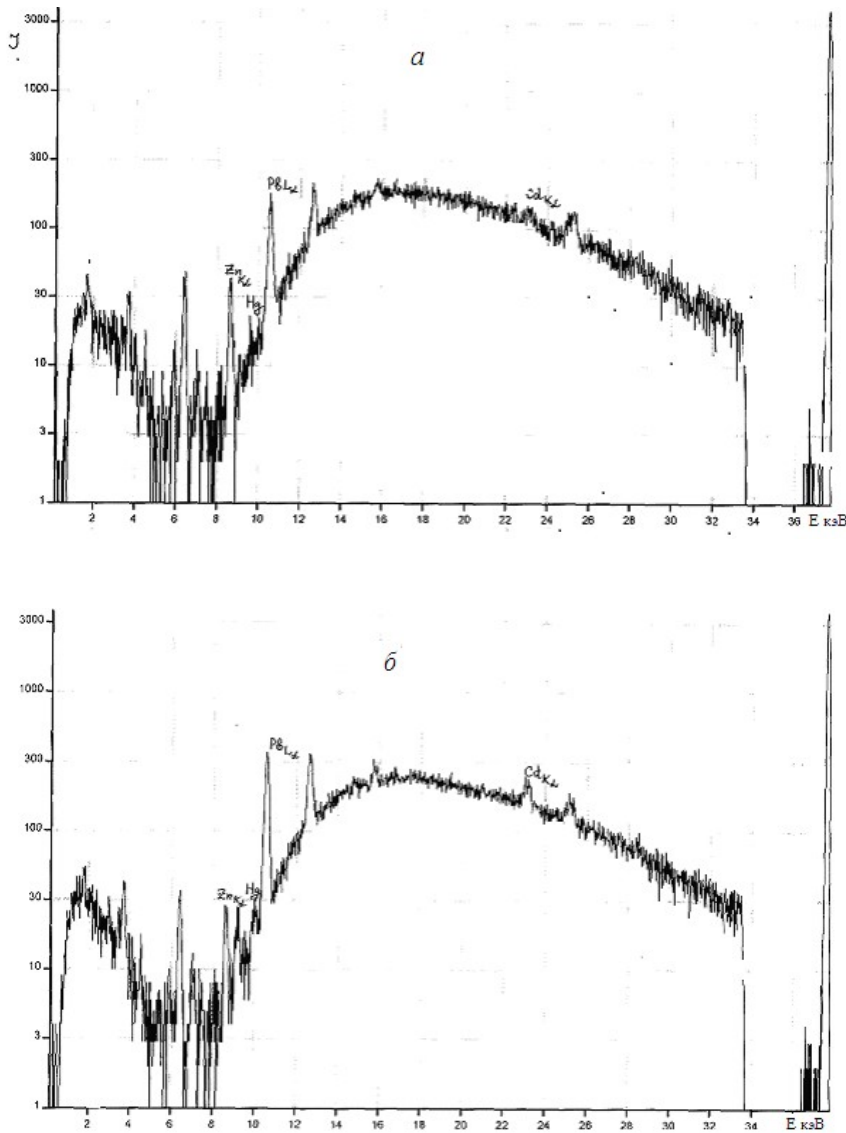


Рис. 2. Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання модифікованого молекулами ПАР силікагелю після адсорбції з модельних розчинів, що містили іони свинцю(II), кадмію(II) та ртуті(II) на рівні п'яти гранично допустимих концентрацій у питній воді (а) та на рівні десяти ГДК (б).

Для всіх досліджених металів інтенсивність сигналів характеристичного рентгенівського випромінювання підвищується у сумішах в порівнянні із інтенсивністю сигналів окремих металів (рис. 3).

Отже, залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського

випромінювання важких металів від їх вмісту у фазі сорбенту після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином мають неоднозначний характер і залежать від вмісту у пробах інших важких металів.

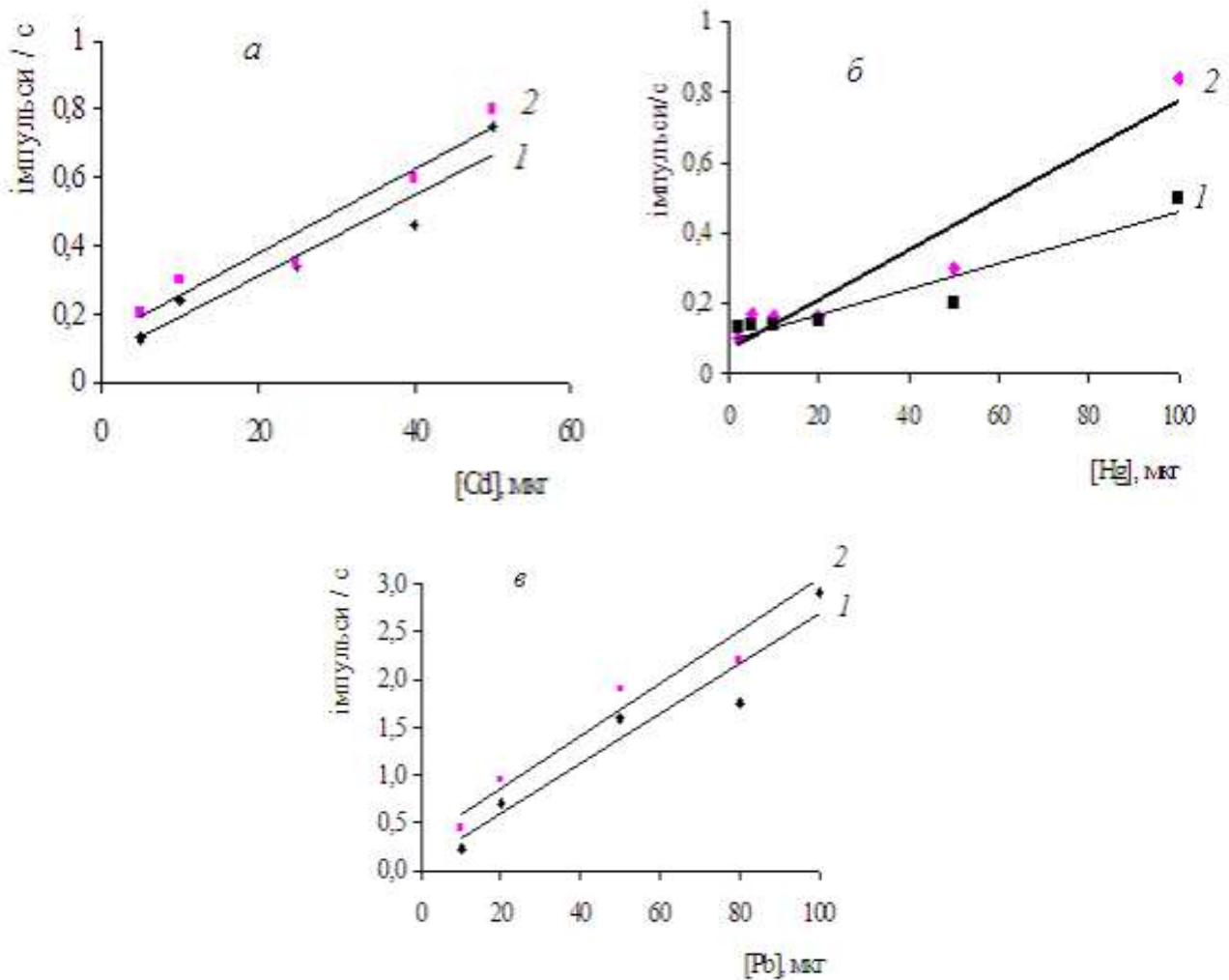


Рис. 3. Калібрувальні криві для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення кадмію (а), ртуті (б), свинцю (в) після вилучення на кремнеземі з хімічно прищепленим ПАР з індивідуального розчину (криві 1) та з розчину в присутності інших металів (криві 2).

У роботі було вивчено вплив надлишкових мас свинцю на інтенсивність характеристичного рентгеновського випромінювання K_{α} -лінії кадмію та ртуті після сумісної адсорбції Pb(II) та Cd(II) і Pb(II) та Hg(II) на силікагелі з ковалентно закріпленим ПАР були побудовані залежності інтенсивностей K_{α} -лінії кадмію та ртуті від маси цих металів у фазі сорбенту в присутності 100 мкг Pb (рис. 4, крива 2) та Hg (рис. 5, крива 2) та здійснено порівняння з індивідуальною калібрувальною кривою для Cd у відсутності інших металів (рис. 4, крива 1) та інтенсивності сигналу L_{α} -лінії Hg (рис. 5, крива 1). Як видно з рис. 4, у присутності невеликих

надлишкових мас Pb (100 мкг), інтенсивність характеристичного рентгеновського випромінювання K_{α} -лінії Cd підвищується. Цей факт можна пояснити ефектом додаткового збудження K_{α} -лінії Cd характеристичним випромінюванням атомів Pb, як більш важкого металу. Як видно з рис. 5, у присутності навіть невеликих надлишкових Pb (100 мкг) інтенсивність характеристичного рентгеновського випромінювання L_{α} -лінії Hg суттєво знижується. Ці спостереження в цілому узгоджуються з теорією рентгенофлуоресцентного аналізу сумішей важких металів, яка носять назву „абсорбційних ефектів”.

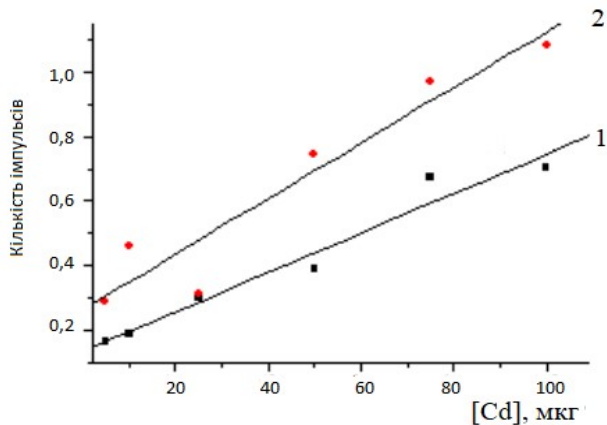


Рис. 4. Залежності інтенсивностей K_{α} -лінії кадмію у фазі сорбенту в присутності 100 мкг Pb (2) та у відсутності інших металів (1).

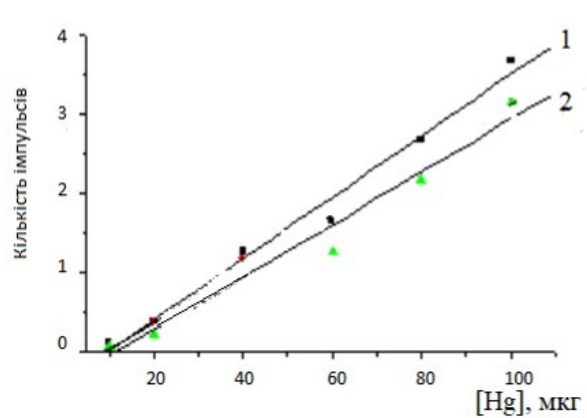


Рис 5. Залежності інтенсивностей K_{α} -лінії ртуті у фазі сорбенту в присутності 100 мкг Pb (2) та у відсутності інших металів (1).

Для з'ясування впливу надлишкових мас Cd на інтенсивність сигналу L_{α} -лінії Pb після сумісної адсорбції Pb(II) та Cd(II) на силікагелі з ковалентно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином були побудовані залежності інтенсивності L_{α} -лінії свинцю від маси Pb у фазі сорбенту в присутності 100 мкг Cd (рис. 6, крива 2), 500 мкг Cd (рис. 6, крива 3), які були порівняні з

індивідуальною калібрувальною кривою для Pb у відсутності інших металів (рис. 6, крива 1) (Кичкирук, 2008).

Аналогічні результати були одержані при дослідженні впливу надлишкових мас Cd на інтенсивність сигналу L_{α} -лінії Hg після сумісної адсорбції цих металів на силікагелі з ковалентно закріпленим ПАР (рис. 7).

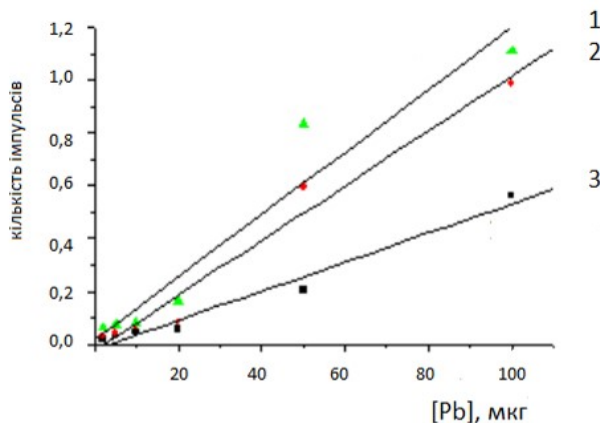


Рис 6. Залежності інтенсивностей K_{α} -лінії свинцю у фазі сорбенту в присутності 100 мкг кадмію (2), 500 мкг кадмію (3) та у відсутності інших металів (1).

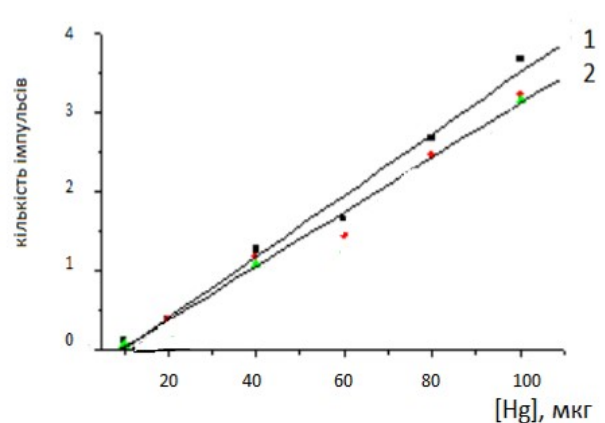


Рис 7. Залежності інтенсивностей K_{α} -лінії ртуті у фазі сорбенту в присутності 100 мкг кадмію (2) та у відсутності інших металів (1).

Для перевірки можливостей практичного використання розробленого методу сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення

мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-

піридилазо)резорцином було досліджено води річок Києва Дніпро та Либідь (район вулиці Байкової – зразок I; район ст. Метро Либідська – зразок II) у зимовий період із використанням цього методу. Для цього по 1 л зразку води з річок пропускали через колонку з адсорбентом, упарювали розчин до 50 мл і вимірювали після цього інтенсивності характеристичного

рентгенівського випромінювання Pb, Cd та Hg в зразках адсорбенту, а концентрацію іонів у розчині атомно-абсорбційним спектральним аналізом.

Вміст Pb, Cd та Hg в зразках адсорбенту визначали з використанням калібрувальних кривих сумішей цих металів (рис. 3, криві 2). Результати вимірювань наведені у табл. 1.

Таблиця 1.

Вміст іонів металів, визначений рентгено-флуоресцентним методом у воді р. Либідь до і після її контакту з адсорбентом у динамічному режимі (маса сорбенту 0,25 г; об'єм води 50 мл)

Іони, що визначали	Вміст іонів до сорбції (мг/л)		Вміст іонів після контакту з сорбентом (мг/л)	
	Зразок I	Зразок II	Зразок I	Зразок II
Pb^{2+}	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
Cd^{2+}	<0,01	0,04	<0,01	<0,01
Zn^{2+}	<0,1	0,066	<0,1	<0,01
Mn^{2+}	0,008	0,01	0,008	0,009
Fe^{2+}	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni^{2+}	<0,5	0,063	<0,5	<0,05
Cu^{2+}	0,008	0,008	<0,008	<0,1
Co^{2+}	<0,1	<0,1	<0,1	<0,005

Отримані результати було порівняно із результатами вимірювань атомно-абсорбційним методом, який широко використовується у аналітичних лабораторіях екологічного профілю.

Як видно з табл. 2, результати сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)-резорцином в цілому корелюють зі значеннями концентрацій іонів цих металів, знайденими полум'яним атомно-абсорбційним аналізом після упарювання води у 20 разів. Варто відмітити, що розроблений нами метод є більш швидким, простим у виконанні, а тому більш точним. Як видно з табл. 2, кількість свинцю та кадмію у воді р. Либідь I та II зразків,

знайдені полум'яним атомно-абсорбційним методом, є непевними. Тоді, як ці ж кількості свинцю, знайдені сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом, засвідчують поступове збільшення його концентрації у воді при переході від I до II зразка, що є більш вірогідним, оскільки вода I зразка взята вище по течії річки, ніж другого, а між місцями забору проб у річку виведені зливні труби.

Таким чином, розроблений нами метод сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)-резорцином можна ефективно застосовувати для аналізу природних та техногенних об'єктів складного хімічного складу.

Таблиця 2.

Вміст Pb(II) Cd(II) та Hg(II) у воді р. Либідь (I та II зразки) та р. Дніпро, визначений атомно-абсорбційним методом та сорбційно-рентгенофлуоресцентним (після вилучення на кремнеземі, модифікованому молекулами ПАР) методом

Метал, мкг/г	Метод аналізу					
	Атомно-абсорбційний аналіз			Сорбційно-рентгенофлуоресцентний аналіз		
	р. Дніпро	р. Либідь (I)	р. Либідь (II)	р. Дніпро	р. Либідь (I)	р. Либідь (II)
Pb(II)	100	< 5	5	125±5	20±2	30±2
Cd(II)	< 10	< 10	2	8±2	< 2	< 2
Hg(II)	-	-	-	10±5	4±2	< 2

Висновки

Отримані результати було порівняно із результатами вимірювань концентрацій Pb(II) та Cd(II), отриманими із використанням полум'яного атомно-абсорбційного аналізу, який широко використовується в аналітичних лабораторіях екологічного профілю, після упарювання аналізованого розчину у 20 разів. Встановлено, що результати вимірювань концентрацій Pb(II) та Cd(II), отримані методом полум'яного атомно-абсорбційного аналізу та сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом, добре корелюють між собою. Проте сорбційно-рентгенофлуоресцентний метод дозволяє ще додатково встановити концентрацію іонів Hg(II), що не можна зробити шляхом полум'яного атомно-абсорбційного аналізу без використання спеціальної приставки.

Таким чином, розроблений нами метод сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)-резорцином можна ефективно застосовувати для аналізу природних і стічних вод, а також відходів, які можна перевести у розчинний стан.

Встановлено, що при сумісному аналізі мікрокількостей Pb, Cd та Hg сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом після їх попереднього концентрування на силікагелі із хімічно закріпленим ПАР необхідне використання калібрувальних кривих для кожного металу з урахуванням присутності інших іонів у розчинах. Оптимальним режимом роботи спектрометра ElvaX для таких вимірювань є $I = 12$ мА, $U = 45$ В, час експозиції – 1000 с.

Список використаних джерел

- Azevedo H. L., Monken H.R., Melo V.P. Study of Heavy Metal Pollution in the Tributary Rivers of the Jacarepagua Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, Through Sediment Analysis. *Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg.* 1988. P. 21–29. https://doi.org/10.1007/978-3-642-71483-2_4
- Balasubramanian G., Senthil A. M. On the empirical study of elemental analysis and metal testing using XRF spectrum analysis algorithm. *Int J and Appl Sci Eng.* 2016. V. 3 (1). P. 61–67.
- Chen Z. W., Walter M. G., Huapeng H. High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques. *X-Ray Optics and Instrumentation.* 2008. ID 318171. 1–10. <https://doi.org/10.1155/2008/318171>
- Emamjomeh M.M., Sivakumar M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J Environ Manage.* 2009. V. 90(5). P. 1663–1679. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>

Esalah O.J., Weber M.E., Vera J.H. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. *Can J Chem Eng.* 2000. V. 78 (5). P. 948–954. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780512>

Khan N.A., Sirajuddin A., Vambol S., Vambol V., Farooqi I.H. Field hospital wastewater treatment scenario. *Ecological Questions.* 2019. V. 30 (3), P. 57–69. <http://dx.doi.org/10.12775/EQ.2019.022>

Lertlapwasin R., Bhawawet N., Imyim A., Fuangswasdi S. Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Sep Purif Technol.* 2010. V. 72 (1). P. 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.004>

Mahmoud A., Hoadley A.F. An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. *Water Res.* 2012. V. 46(10). P. 3364–3376. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.039>

Mishra A. C., Gupta S. Analysis of heavy metals in industrial soils using atomic absorption spectroscopy and their relationship with some soil properties. *Technical Engineering.* 2021. № 2 (88). P. 77–85. [https://doi.org/10.26642/ten-2021-2\(88\)-77-85](https://doi.org/10.26642/ten-2021-2(88)-77-85)

Sim S. F., Ling T. Y., Gerunsin N., Kho L. P. Assessment of heavy metals in water, sediment, and fishes of a large tropical hydroelectric dam in Sarawak, Malaysia. *J Chem.* 2009. V. 5(2). P. 2–10. <https://doi.org/10.1155/2016/8923183>

Stankovic S., Kalaba P., Stankovic A.R. Biota as toxic metal indicators. *Environ Chem Lett.* 2014. 12, P. 63–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0430-6>

Uo M., Wada T., Sugiyama T. Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. *Jpn Dent Sci Rev.* 2014. V. 51 (1). P.2-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jdsr.2014.07.001>

Vambol V. V., Shmandij V. M., Vambol S.O., Kondratenko O.M. The systematic approach to solving the problem of management of ecological safety during process of biowaste products utilization. *Ecological safety.* 2015. V.1(19). P. 7–11. <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/2260>

White P.J., Broadley M.R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets - iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytol.* 2009. V. 182(1). P. 49–84. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02738.x>

Yanovska E. S., Tertykh V. A., Kichkiruk O. Yu., Dadashev A. D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction. *Adsorp Sci Technol.* 2007. V. 25 (1–2). P. 81–87. <https://doi.org/10.1260/026361707781485726>

Yao M., Wang D., Zhao M. Element analysis based on energy-dispersive X-Ray fluorescence. *Adv Mater Sci Eng.* 2015. ID 290593, P. 1-7. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/290593>

Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanov A.N., Kravchenko O.A. Analysis of water and bottom sediments of the Tiger river (Iraq) using ultrasonic treatment, nonionic surface active substances and β -diketonates of metals as standard samples. *J Chem Technol Biotechnol.* 2021. V. 29(2). P. 173-178. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.214575>

Zhang Y., Zhang X. L., Jia W. B., Shan Q., Ling Y. Sh., Hei D. Q., Chen Da. Online X-ray Fluorescence (XRF) Analysis of Heavy Metals in Pulverized Coal on a Conveyor Belt. *Appl Spectrosc.* 2016. V. 70 (2) P. 272-278. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-70-2-272>

Ziarati P., Mostafidi M., Arabian S., Vambol S., Vambol V., Kozub S., Kozub P. Experimental and theoretical background for the wastewater treatment technology development by tea waste. *VII-th All-Ukrainian Congress of ecologist with International Participation.* 2019. P. 68.

Бондаренко О. В. Рентген-флуоресцентний спектральний аналіз сучасних виробів для пірсингу. *Вісник проблем біології і медицини*. 2017. Вип. 2 (136). С.229-232. <http://repository.pdmu.edu.ua/handle/123456789/11668>

Кичкирук О.Ю. Застосування реакції амінометилювання для хемосорбції комплексотвірних аналітичних реагентів на поверхні кремнеземів: автореф. дис. канд. хім. наук: 01.04.18. Київ, 2008. 21 с. http://eprints.zu.edu.ua/17792/1/dys_Kychkyruk.pdf

Козуб П.А., Вамболь С.О., Козуб С.М. Дослідження особливостей застосування рентгенофлуоресцентного аналізу для визначення важких металів у ґрунті. *Проблеми охорони праці в Україні*. 2020. № 36 (2), С. 15-20. <https://doi.org/10.36804/nndipbor.36-2.2020.15-20>

Мешков А., Кузнецов В., Гребеник Л., Суходуб Л. Застосування РФА для кількісного визначення елементного складу сироватки крові. *Вісник Львівського університету*. 2014. Вип. 68. С. 96-101. http://nbuv.gov.ua/UJRN/VLNU_biol_2014_68_9

References (translated & transliterated)

Azevedo, H. L., Monken, H.R., Melo, V.P. Study of Heavy Metal Pollution in the Tributary Rivers of the Jacarepagua Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, Through Sediment Analysis. *Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg*. 1988. P. 21-29. https://doi.org/10.1007/978-3-642-71483-2_4 [in English].

Balasubramanian, G., Senthil, A. M. On the empirical study of elemental analysis and metal testing using XRF spectrum analysis algorithm. *Int J and Appl Sci Eng*. 2016. V. 3 (1). P. 61-67 [in English].

Chen, Z. W., Walter, M. G., Huapeng, H. High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques. *X-Ray Optics and Instrumentation*. 2008. ID 318171. 1-10. <https://doi.org/10.1155/2008/318171> [in English].

Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J Environ Manage*. 2009. V. 90(5). P. 1663-1679. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011> [in English].

Esalah, O.J., Weber, M.E., Vera, J.H. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. *Can J Chem Eng*. 2000. V. 78 (5). P. 948-954. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780512> [in English].

Khan, N.A., Sirajuddin, A., Vambol, S., Vambol, V., Farooqi, I.H. Field hospital wastewater treatment scenario. *Ecological Questions*. 2019. V. 30 (3), P. 57-69. <http://dx.doi.org/10.12775/EQ.2019.022> [in English].

Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., Fuangswasdi, S. Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Sep Purif Technol*. 2010. V. 72 (1). P. 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.004> [in English].

Mahmoud, A., Hoadley, A.F. An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. *Water Res*. 2012. V. 46(10). P. 3364-3376. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.039> [in English].

Mishra, A. C., Gupta, S. Analysis of heavy metals in industrial soils using atomic absorption spectroscopy and their relationship with some soil properties. *Technical Engineering*. 2021. № 2 (88). P. 77-85. [https://doi.org/10.26642/ten-2021-2\(88\)-77-85](https://doi.org/10.26642/ten-2021-2(88)-77-85) [in English].

Sim, S. F., Ling, T. Y., Gerunsin, N., Kho, L. P. Assessment of heavy metals in water, sediment, and fishes of a large tropical hydroelectric dam in Sarawak, Malaysia. *J Chem*. 2009. V. 5(2). P. 2-10. <https://doi.org/10.1155/2016/8923183> [in English].

Stankovic, S., Kalaba, P., Stankovic, A.R. Biota as toxic metal indicators. *Environ Chem Lett*. 2014. 12, P. 63–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0430-6> [in English].

Uo, M., Wada, T., Sugiyama, T. Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. *Jpn Dent Sci Rev*. 2014. V. 51 (1). P.2-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jdsr.2014.07.001>

Vambol, V. V., Shmandij, V. M., Vambol, S.O., Kondratenko, O.M. The systematic approach to solving the problem of management of ecological safety during process of biowaste products utilization. *Ecological safety*. 2015. V.1(19). P. 7–11. <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/2260> [in English].

White, P.J., Broadley, M.R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets - iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytol*. 2009. V. 182(1). P. 49–84. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02738.x> [in English].

Yanovska, E. S., Tertykh, V. A., Kichkiruk, O. Yu., Dadashev, A. D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction. *Adsorp Sci Technol*. 2007. V. 25 (1–2). P. 81–87. <https://doi.org/10.1260/026361707781485726> [in English].

Yao, M., Wang, D., Zhao, M. Element analysis based on energy-dispersive X-Ray fluorescence. *Adv Mater Sci Eng*. 2015. ID 290593, P. 1-7. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/290593> [in English].

Yurchenko, O.I., Chernozhuk, T.V., Baklanov, A.N., Kravchenko, O.A. Analysis of water and bottom sediments of the Tiger river (Iraq) using ultrasonic treatment, nonionic surface active substances and β -diketonates of metals as standard samples. *J Chem Technol Biotechnol*. 2021. V. 29(2). P. 173-178. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.214575> [in English].

Zhang, Y., Zhang, X. L., Jia, W. B., Shan, Q., Ling, Y. Sh., Hei D. Q., Chen, Da. Online X-ray Fluorescence (XRF) Analysis of Heavy Metals in Pulverized Coal on a Conveyor Belt. *Appl Spectrosc*. 2016. V. 70 (2) P. 272-278. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-70-2-272> [in English].

Ziarati, P., Mostafidi, M., Arabian, S., Vambol, S., Vambol, V., Kozub, S., Kozub, P. Experimental and theoretical background for the wastewater treatment technology development by tea waste. *VII-th All-Ukrainian Congress of ecologist with International Participation*. 2019. P. 68. [in English].

Bondarenko, O. V. X-ray fluorescence spectroscopy of modern products for piercing *Bulletin of problems biology and medicine*. 2017. V. 2 (136). P.229-232. <http://repository.pdmu.edu.ua/handle/123456789/11668> [in Ukrainian].

Kychkyruk, O.Yu. Zastosuvannia reaktsii aminometyliuvannia dlia khemosorbtsii kompleksotvirnykh analitychnykh reahentiv na poverkhni kremnezemiv [Dys. kand. khim. nauk, Instytut khimii poverkhni im. O.O.Chuika]. 01.04.18. Kyiv, 2008. 21 p. http://eprints.zu.edu.ua/17792/1/dys_Kychkyruk.pdf [in Ukrainian].

Kozub, P., Vambol, S., Kozub, S. Study of the use features of the X-ray fluorescence analysis for the heavy metals determination in soil. *Labour Protection Problems in Ukraine*. 2020. V. 36 (2), P. 15-20. <https://doi.org/10.36804/nndipbop.36-2.2020.15-20> [in Ukrainian].

Meshkov, A., Kuznetsov, V., Grebenik, L., Sukhodub, L. The use of rfa for the quantitative determination of the elemental composition of blood serum. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University*. 2014. V. 68. P. 96–101. http://nbuv.gov.ua/UJRN/VLNU_biol_2014_68_9 [in Ukrainian].

Отримано: 17 червня 2022
Прийнято: 26 вересня 2022