

УДК 543.866

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ  
ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ  
ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

*Э.П. Медянцева, Р.М. Варламова, О.Г. Плотникова,  
Г.К. Будников, С.А. Попов, С.Г. Дмитриенко*

**Аннотация**

Предложен способ комбинированного определения производного хлорфеноксиуксусной кислоты 2,4-Д с помощью иммобилизованного в нитроцеллюлозную матрицу акриламида с молекулярными отпечатками (ПМО) этого соединения с использованием планарных амперометрических холинэстеразных биосенсоров на заключительной стадии анализа. Разработана методика получения иммобилизованных ПМО. Оценена сорбционная способность 2,4-Д на иммобилизованных ПМО и полимерах сравнения. Рассчитаны количественные характеристики процесса сорбции-десорбции. Показана возможность использования иммобилизованных ПМО в сочетании с холинэстеразным биосенсором для определения 2,4-Д в молоке в области концентраций  $1 \cdot 10^{-8}$  –  $1 \cdot 10^{-11}$  М.

**Введение**

Разработка достаточно простых экспрессных и в то же время чувствительных и селективных способов определения широкого круга биологически активных соединений различной природы и происхождения – задача, которая была, есть и будет актуальной еще долгое время. Несмотря на большое число работ, посвященных определению различных по классам пестицидов [1–3], интерес к этой проблеме не угасает в связи с необходимостью постоянного контроля их содержания как в объектах окружающей среды, так и в продуктах питания.

Традиционно для определения пестицидов, чаще всего, используются различные варианты хроматографии [4, 5]. В то же время даже самые современные варианты хроматографии не всегда позволяют корректно решать конкретные аналитические задачи, особенно при определениях в области концентраций на уровне ПДК и ниже. Сочетание высокой чувствительности и разделительной способности различных вариантов хроматографии с возможностью дополнительного отделения мешающих компонентов и концентрирования определяемых, что свойственно твердофазной экстракции, является одним из путей решения этих проблем.

В последнее десятилетие проявляется все более возрастающий интерес со стороны специалистов из различных областей химии к новому классу материалов – полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). Это объясняется наличием в составе ПМО высокоспецифических центров связывания (сайтов молекулярного распознавания), комплементарных по размеру, форме, структуре и

физико-химическим свойствам различным органическим молекулам. Кроме того, такие полимеры проще в изготовлении, они более устойчивы при высоких температурах и в органических растворителях [6].

Потенциально высокая избирательность ПМО по отношению к органическим соединениям открывает широкие возможности для использования этих материалов в аналитических целях, в частности, для твердофазной экстракции органических соединений из сложных матричных растворов и биологических жидкостей, селективного разделения структурно сходных органических соединений, селективного связывания и последующего определения, с помощью, например, различных по природе сенсоров.

Сегодня ПМО все чаще применяют для определения биологически значимых соединений, в том числе и пестицидов [7–9]. В последнее время работы по синтезу и изучению свойств ПМО, различных органических соединений появились и в нашей стране [6]. Эти исследования посвящены синтезу новых ПМО различных дигидроксibenзойных кислот, ацетилсалициловой кислоты, метилпарабена, натриевой соли 4-аминсалициловой кислоты, никотинамида, барбитала, гистамина, а также и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. ПМО были опробованы при динамическом сорбционном концентрировании и твердофазной экстракции на микроколонках.

Следует отметить что ПМО в роли избирательных аналитических реагентов можно рассматривать в ряде случаев как специфические антитела против широкого круга соединений.

Представляло интерес оценить аналитические возможности иммобилизованных ПМО и использовать их сорбционные свойства для извлечения и последующего определения 2,4-Д с помощью амперометрического холинэстеразного биосенсора для разработки нового комбинированного способа определения этого гербицида.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Аппаратура.** Основой холинэстеразных биосенсоров служила система, состоящая из рабочего и вспомогательного электродов, а также электрода сравнения (фирма BVT Technologies, Брно, Чехия). Материалом поверхности рабочего электрода, на который иммобилизуется холинэстераза (ХЭ), являлась платиносодержащая паста. Биочувствительную часть холинэстеразных биосенсоров получали по методике, описанной в работе [10]. Из платины изготовлен и вспомогательный электрод. Электрод сравнения изготавливался из серебра. Объем рабочей ячейки системы составлял 200 мкл. Все измерения с использованием этих электродов проводились с помощью многоцелевого электрохимического детектора «МЕВ» с компьютеризированным управлением.

**1.2. Реактивы.** В качестве субстрата использовали бутирилтиохолин иодид (БТХИ) (Sigma), раствор которого готовили по точной навеске в рабочем буферном растворе и использовали в течение не более трех часов. Применяли бутирилхолинэстеразу сыворотки крови лошади (БуХЭ) с активностью 29 АЕ/мг, изготовленную НПО «Биомед» (Россия, г. Пермь).

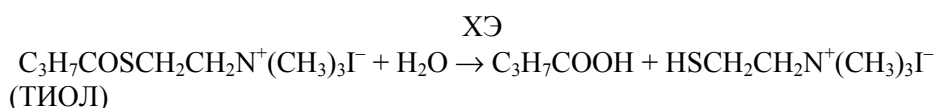
В качестве матрицы для иммобилизованных ПМО использовали нитрат целлюлозы (НЦ) типа колоксилин.

Применяли хроматографически чистую 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту. Водные растворы 2,4-Д готовили путем их растворения в небольшом количестве метанола, а затем в бидистиллированной воде.

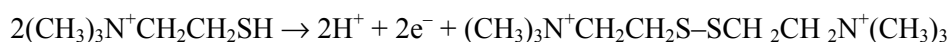
Применяли ПМО 2,4-Д и полимеры сравнения (ПС) на основе акриламида, полученные на кафедре аналитической химии Московского государственного университета.

Использовали боратный буферный раствор (рН  $9.05 \pm 0.05$ ). Значения рН водных растворов определяли рН-метром рН-150 со стеклянным электродом, градуированным по стандартным буферным растворам.

**1.3. Аналитический сигнал.** Известно, что ХЭ катализирует реакцию гидролиза тиохолиновых эфиров. Один из специфичных субстратов бутирилхолинэстеразы – БТХИ – подвергается холинэстеразному гидролизу по следующему уравнению:



Продукт реакции – тиол – электрохимически активен. На печатном платиносодержащем электроде тиол подвергается процессу электроокисления:



Наибольшее значение тока наблюдается при потенциале +0.6 В. Ток окисления, регистрируемый в потенциостатическом режиме, достигает постоянного значения через 3 мин. Величину этого стабилизировавшегося отклика биосенсора использовали в качестве аналитического сигнала [10].

## 2. Результаты и обсуждения

**2.1. Контроль за содержанием 2,4-Д с помощью амперометрических холинэстеразных биосенсоров.** Разрабатываемый способ определения производных феноксиуксусной кислоты с помощью иммобилизованных ПМО предполагает необходимость контроля их количественного содержания на различных стадиях этого процесса. Для этой цели нами предложено использовать амперометрические холинэстеразные биосенсоры.

Ранее в работах, выполненных на кафедре аналитической химии Казанского государственного университета, было показано, что производные хлорфеноксиуксусной кислоты проявляют свойства ингибиторов ХЭ [11]. Для определения этих гербицидов использовали холинэстеразный биосенсор на основе стационарного ртутно-пленочного электрода и ХЭ, иммобилизованной в пленку из нитрата целлюлозы. В частности, было показано, что 2,4-Д проявляет свойства хотя и слабого, но ингибитора ХЭ. В связи с тем, что в настоящее время разработаны более совершенные модели амперометрических биосенсоров на основе печатных электродов [12], представляло интерес рассмотреть действие гербицида 2,4-Д на каталитическую активность ХЭ, входящей в биочувствительную часть таких сенсоров. Эти биосенсоры основаны на использовании другой элек-

трохимической реакции (окисление продукта реакции ферментативного гидролиза, а не реакции электровосстановления, как ранее), другого способа иммобилизации фермента на поверхности электрода, другого матричного материала как основы биочувствительного слоя, другого трансдьюссера.

Изучение действия гербицида 2,4-Д на иммобилизованную холинэстеразу (ИХЭ), входящую в состав биочувствительной части амперометрического биосенсора на основе печатных электродов показало, что в их присутствии наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, т. е. этот гербицид оказывает ингибирующее действие в диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-11}$  моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний  $c_n$  составляет в этих условиях  $5 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

Табл. 1

Аналитические возможности определения 2,4-Д с использованием амперометрического холинэстеразного биосенсора

Введено, моль/л	Найдено, моль/л	$S_r$
$5 \cdot 10^{-8}$	$(5.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$	0.039
$5 \cdot 10^{-9}$	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	0.042
$5 \cdot 10^{-10}$	$(5.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$	0.057
$5 \cdot 10^{-11}$	$(4.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$	0.062

Эффект неспецифического ингибирования, возможно, связан с взаимодействием молекул гербицида с гидрофобными участками, расположенными вблизи активного центра фермента и, как следствие, со стерическими препятствиями для подхода молекул субстрата к активному центру фермента.

Установлено, что степень (процент) ингибирования при действии на фермент-субстратную систему БТХИ – ХЭ при использовании холинэстеразных биосенсоров на основе планарных электродов составляет  $23.0 \pm 0.6\%$  для 2,4-Д.

Результаты проверены методом «введено-найдено» (табл. 1).

Таким образом, планарные холинэстеразные биосенсоры могут быть использованы для количественного определения 2,4-Д в широкой области концентраций, что может служить основой для контроля за их содержанием.

## 2.2. Применение иммобилизованных ПМО для определения 2,4-Д.

**2.2.1. Получение иммобилизованных в нитроцеллюлозную матрицу ПМО.** При иммобилизации ПМО в нитроцеллюлозную матрицу варьировали количество нитрата целлюлозы (НЦ), объем растворителей (толуола и бутилацетата), используемых для растворения НЦ, количество ПМО (0.014–0.028 г). Наилучшие условия получения иммобилизованных ПМО представлены в табл. 2.

### *Методика получения иммобилизованных ПМО.*

Для получения иммобилизованных ПМО (ИПМО) НЦ (0.05 г), используемую в качестве матричного материала, растворяли в смеси органических растворителей – толуола и бутилацетата. После перемешивания добавляли ПМО и снова перемешивали. Затем приливали 2–3 капли гексана в качестве коагулянта

Табл. 2

Условия получения иммобилизованных ПМО

Используемые реагенты		Количество реагента
НЦ		0.05 г
Растворители	Бутилацетат	1.2 мл
	Толуол	0.7 мл
Количество ПМО		0.028 г

и перемешивали. Из этой смеси на стеклянной поверхности чашки Петри диаметром 90 мм получали пленку, которую высушивали с помощью вентилятора, промывали дистиллированной водой и затем из нее вырезали кусочки площадью  $(7.95 \pm 0.05) \text{ см}^2$ , которые и использовали для извлечения 2,4-Д из анализируемого раствора.

Полученные образцы отличались достаточной однородностью, механической прочностью, стабильностью показаний и определенной сорбционной емкостью.

На данном этапе исследования показано, что образцы ИПМО сохраняют свои свойства длительное время. Установлено, что один и тот образец ИПМО может быть использован не менее трех раз практически без изменения получающихся результатов (табл. 3).

Табл. 3

Определение 2,4-Д с помощью ИПМО и холинэстеразного биосенсора ( $n = 3, p = 0.95$ )

Введено, моль/л	Найдено, моль/л	$S_r$
$1 \cdot 10^{-11}$	$(0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$	0.025
$1 \cdot 10^{-11}$	$(0.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$	0.040
$1 \cdot 10^{-11}$	$(0.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$	0.066

Основные параметры, характеризующие физико-химические свойства ПМО, от которых зависит эффективность сорбции (и концентрирования) в найденных рабочих условиях, следующие: степень извлечения (сорбции)  $R$ , %, сорбционная емкость иммуносорбента –  $CE$  –  $\text{мг/см}^2$  или  $\text{мкг/см}^2$ , время сорбции, коэффициент распределения ( $D$ ) определяемого вещества в системе «раствор-иммуносорбент», прочность образующихся комплексов. Некоторые из этих параметров определены в ходе выполнения этой работы.

Сорбцию 2,4-Д изучали при перемешивании при комнатной температуре.

Установлено, что наблюдается практически полное извлечение 2,4-Д из анализируемого раствора даже при однократной сорбции. Степень извлечения гербицида составляет в этих условиях не менее  $96 \pm 3\%$ .

Было установлено, что максимальная концентрация, которую возможно сорбировать и определять с помощью полученных образцов ИПМО не превышает  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Сорбционную емкость ( $CE$ ) НЦ-мембраны с ПМО оценивали, анализируя содержание гербицида на ПМО после сорбции и в растворе после десорбции в оптимальных условиях, меняя количество введенного соединения.

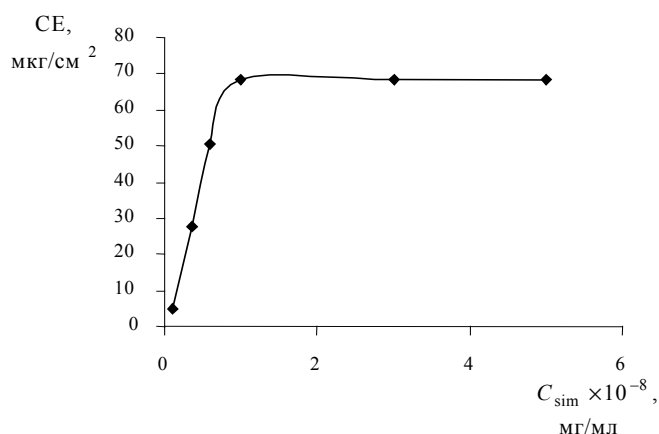


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости ПМО от концентрации гербицида

Для характеристики процесса сорбции нами использована изотерма сорбции, построенная в координатах  $SE = f(C)$ , где  $C$  – концентрация гербицида в растворе, а  $SE$  – содержание гербицидов в фазе сорбента,  $\text{мкг/см}^2$  (рис. 1). Изотерма сорбции линейна вплоть до точки насыщения (выход кривой на плато) и проекция этой точки на ось ординат совпадает с величиной максимальной сорбционной емкости.

Максимальная сорбционная емкость ПМО составляет в наших условиях  $68.3 \pm 0.8 \text{ мкг/см}^2$ , что позволяет определять низкие концентрации 2,4-Д.

Одной из характеристик процесса сорбции является коэффициент распределения ( $D$  равен отношению  $C$  2,4-Д в фазе ИПМО к  $C$  2,4-Д, оставшаяся в растворе после сорбции). Величина  $D$  изменяется в исследуемых условиях от 23 до 49.

**2.2.2. Выбор рабочих условий проведения процессов сорбции и десорбции.** Принцип предлагаемого нами определения гербицида основан на процессах сорбции-десорбции и концентрирования 2,4-Д с помощью иммобилизованных ПМО с последующим определением амперометрическим холинэстеразным биосенсором.

Для эффективной сорбции необходимо, чтобы определяемое соединение находилось в недиссоциированной форме. В нашем случае для 2,4-Д сорбцию проводили в кислой среде (рН 2) при комнатной температуре. Согласно литературным данным, десорбцию лучше всего проводить в присутствии того растворителя, при котором проводили синтез ПМО, т. е. в присутствии метанола [6]. Однако было установлено, что НЦ пленка с иммобилизованным ПМО частично растворялась в метаноле, поэтому десорбцию проводили 0.01 М раствором NaOH.

Общая схема предлагаемого определения с использованием ПМО состоит из следующих стадий.

1. Инкубирование иммобилизованных ПМО в анализируемом растворе. На этой стадии происходит сорбция 2,4-Д на поверхности НЦ пленки с иммобилизованными ПМО.

2. Перенос пленки в раствор для десорбции, в результате чего пестицид переходит в раствор.

3. Определение пестицида с помощью холинэстеразного биосенсора. Для этого аликвоту раствора, содержащую пестицид, переносят в ячейку, содержащую рабочий буферный раствор и БТХИ, и измеряют величину аналитического сигнала при соответствующем потенциале.

*Оценка сорбционной способности иммобилизованных полимеров сравнения.*

Иммобилизованные полимеры сравнения (ПС) проводили через все стадии анализа, что и ИПМО (сорбция-десорбция). Результаты показали, что при использовании иммобилизованных ПС в области концентраций  $1 \cdot 10^{-8}$  –  $1 \cdot 10^{-11}$  М 2,4-Д заметная неспецифическая сорбция наблюдается только при концентрации  $1 \cdot 10^{-8}$  М, которая не превышает 11% (табл. 4). По-видимому, это связано с тем, что ПС не содержат высокоспецифических центров связывания (сайтов молекулярного распознавания) [6]. Степень извлечения 2,4-Д ИПМО, очевидно, за счет специфического связывания составляет в тех же условиях  $96 \pm 3\%$ .

Табл. 4

Сорбционная способность иммобилизованных полимеров сравнения

Введено, моль/л	Процент адсорбции (десорбции)
$1 \cdot 10^{-8}$	$10.8 \pm 0.2$
$1 \cdot 10^{-9}$	–
$1 \cdot 10^{-10}$	–

**2.2.3. Определение 2,4-Д в пищевых продуктах.** Поскольку 2,4-Д является одним из сильных экотоксикантов, то недопустимо его содержание в пищевых продуктах [13]. В связи с этим становится актуальной разработка усовершенствованных методик определения этого пестицида в продуктах питания, в частности в молоке. С помощью полимеров с молекулярными отпечатками и холинэстеразного биосенсора была разработана методика определения 2,4-Д в молоке.

Для построения градуировочного графика определения 2,4-Д в молоке использовали модельные растворы, приготовленные из сухого молока (ООО РАСПАК, Россия, г. Москва). Молоко восстанавливали путем растворения в теплой воде, не растворившиеся частички отфильтровывали. Затем в молоко вводилось определенное количество 2,4-Д. Перед сорбцией образцы молока разбавляли в 10 раз. Дальнейшие операции проводили так же, как и в случае определения 2,4-Д в воде.

Определение 2,4-Д в молоке проводили по следующей методике.

*Методика определения 2,4-Д в молочных продуктах.*

НЦ мембраны с иммобилизованными на них ПМО помещали в 5 мл исследуемого раствора и инкубировали при перемешивании 60 мин. Затем мембраны с сорбированными 2,4-Д промывали дистиллированной водой и помещали в раствор для десорбции (0.01 М NaOH). После инкубирования при перемешивании в течение 20 мин отбирали аликвоту раствора, содержащего пестицид, и

помещали ее в электрохимическую ячейку с боратным буфером и раствором БТХИ. С помощью холинэстеразного биосенсора определяли концентрацию 2,4-Д, освободившуюся после разрушения комплекса ИПМО – 2,4-Д, по градуировочному графику

Градуировочный график, построенный для определения 2,4-Д в молочных продуктах имел линейный участок в области концентраций  $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$  моль/л,  $I = (40.5 \pm 0.9) + (-3.1 \pm 0.2) (-\lg C)$ , что позволяет определять 2,4-Д в этом диапазоне концентраций с помощью холинэстеразного биосенсора на основе печатных платиновых электродов. Правильность определения 2,4-Д с помощью разработанной методики была оценена на модельных растворах способом «введено-найдено» (табл. 5).

Табл. 5

Определение 2,4-Д с помощью иммобилизованных ПМО и амперометрического холинэстеразного биосенсора ( $n = 5, p = 0.95$ )

Введено, моль/л	Найдено, моль/л	$S_r$
$5 \cdot 10^{-9}$	$(5.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	0.039
$5 \cdot 10^{-10}$	$(5.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$	0.057
$5 \cdot 10^{-11}$	$(5.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$	0.096

Проведенный анализ нескольких образцов молока – пастеризованного молока (Казанский молочный комбинат «ВАМИН») и молока непастеризованного (Высокогорский район, Республика Татарстан) – показал отсутствие в нем изучаемого гербицида.

Полученные результаты показывают, что ИПМО могут быть использованы для извлечения 2,4-Д не только из модельных растворов, но и из достаточно сложных матриц. Причем их использование имеет некоторые преимущества, например, по сравнению с иммобилизованными антителами. И прежде всего, это их получение, которое основано на чисто химических процессах. Можно ожидать, что срок хранения иммобилизованных препаратов с ПМО будет больше по сравнению с иммобилизованными Ат. Имеется возможность для увеличения сорбционной емкости иммобилизованных препаратов. Наконец, сочетание процессов сорбционного извлечения с помощью ИПМО с различными способами детекции также является перспективным направлением развития комбинированных способов анализа различных биологически значимых соединений.

### Summary

*E.P. Medyantseva, R.M. Varlamova, D.A. Gimaletdinova, A.N. Fattakhova, H.C. Budnikov.* The conditions of functioning of the amperometric biosensor based on monoaminoxidase.

The approaches for the development of the amperometric biosensor based on immobilized monoaminoxidase and carbon glass and platinum electrodes have been obtained. Functioning conditions of the sensor: acetate buffer (pH 5.5), substrate concentration –  $5 \cdot 10^{-3}$  M, potential of the analytical signal registration were chosen. The analytical possibilities of the biosensor were showed to determine antidepressants pethylil and pyrasidol; the detection limits were  $8 \cdot 10^{-8}$  M and  $8 \cdot 10^{-7}$  M, respectively.



## Литература

1. Морозова В.С., Левашова А.И., Еремин С.А. Определение пестицидов методом иммуноферментного анализа // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 3. – С. 230–246.
2. Goncalves C, Alpendurada M.F.J. Multiresidue method for the simultaneous determination on four groups of pesticides in drinking and drinking waters, using solid-phase microextraction-gas chromatography with electron-capture and thermionic specific detection // J. Chromatogr. A. – 2002. – V. 968, No 1–2. – P. 177–190.
3. Barcelo D. Biosensors for environmental monitoring: Monitoring in real environment // Anal. Chim. Acta. – 2002. – V. 456, No 1. – P. 1–6.
4. Tuzimski T., Soczewinski E. Correlation of retention parameters of pesticides in normal- and reversed-phase systems and their utilization for the separation of a mixture of 14 triazines and urea herbicides by means of two-dimensional thin-layer chromatography // J. Chromatogr. A. – 2002. – V. 961, No 2. – P. 277–283.
5. Зенкевич И.Г., Остроухова О.К., Долженко В.И. Выбор оптимальных аналитических параметров для хроматографической характеристики пестицидов // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 1. – С. 43–48.
6. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 902–912.
7. Zhu Q-Z., Petva D., Reinhard N., Dietmar K. Selective trace analysis of sulfonylurea herbicides in water and soil samples based on solid-phase extraction using a molecularly imprinted polymer // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – V. 36, No 24. – P. 5411–5420.
8. Koeber R., Fleischer C., Lanza F., Boos K-S., Sellergren B., Barcelo D. Evaluation of a multidimensional solid-phase extraction platform for highly selective on-line cleanup and high-throughput LC-MS analysis of triazines in river water samples using molecularly imprinted polymers // Anal. Chem. – 2001. – V. 73, No 11. – P. 2437–2444.
9. Svenson J., Zheng N., Fohrman U., Nicholls I.A. The role of functional monomer – template complexation on the performance of atrazine-molecularly imprinted polymers // Anal. Lett. – 2005. – V. 38, No 1. – P. 57–69.
10. Медянцева Э.П., Варламова Р.М., Биккенина Д.Р., Ильичева Н.Ю., Будников Г.К. Возможности группового иммуноэкстракционного определения триазиновых гербицидов с амперометрическим детектированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, № 10. – С. 3–9.
11. Медянцева Э.П., Кутырева М.П., Фахреева Э.Р., Ильичева Н.Ю., Еремин С.А., Будников Г.К. Иммунохимический анализ гербицидов группы сим-1,3,5-триазинов с помощью амперометрического холинэстеразного биосенсора // Агрохимия. – 2000. – № 3. – С. 72–80.
12. Ильичева Н.Ю., Бейлинсон Р.М., Медянцева Э.П., Будников Г.К., Ванягина О.Н. Холинэстеразные биосенсоры для определения гербицида пропанила // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. – 2003. – Т. 43, № 6. – С. 408–411.
13. Нормативные данные по предельно допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды. Справочный материал. – СПб., 1994. – 46 с.

Поступила в редакцию  
15.01.07

**Медянцева Эльвина Павловна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Elvina.Medyantseva@ksu.ru*

**Варламова Регина Марковна** – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Regina.Varlamova@ksu.ru*

**Плотникова Оксана Геннадьевна** – студент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Будников Герман Константинович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*

**Попов Сергей Александрович** – аспирант кафедры аналитической химии Московского государственного университета.

**Дмитриенко Станислава Григорьевна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Московского государственного университета.