

Новый подход к определению кобальта в виде кобальта(III) методом инверсионной вольтамперометрии

© 2020. А. И. Фокина, к. б. н., доцент, В. Н. Кулаков, магистрант, Л. В. Даровских, к. п. н., доцент, К. Д. Лялина, студент, Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36, e-mail: annushka-fokina@mail.ru

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) позволяет при небольших затратах точно и воспроизводимо определять кобальт в растворах с низким содержанием искомого вещества без предварительного концентрирования. Было замечено, что аналитический сигнал, создаваемый кобальтом(III) в ходе его инверсионно-вольтамперометрического количественного определения в растворе, содержащем 4,6 мг/дм³ диметилглиоксима (ДМГ), на дисковом вращающемся ртутно-плёночном электроде (РПЭ), иногда в десятки раз более выражен, чем при определении в виде кобальта двухвалентного по методике ФР.1.31.2011.10126, существующей для Co(II). Поэтому целью данной работы стало исследование возможности введения операции предварительного окисления Co²⁺ до Co³⁺ пероксидом водорода в стандартную методику, предназначенную для количественного определения кобальта в растворе в виде Co(II) методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся РПЭ. Установлено, что диапазон определяемых концентраций ионов Co³⁺ в растворах без разбавления составляет 0,08–2,40 мкг/дм³. Предел обнаружения Co³⁺ – 0,016 мкг/дм³. Методика, включающая операцию окисления Co²⁺ до Co³⁺ и продолжительностью накопления диметилглиоксиматного комплекса кобальта(III) на ртутной плёнке рабочего электрода, равной 60 с, имеет показатель точности определения 21%, предел повторяемости – 13%. Таким образом, предварительное окисление кобальта до Co(III) позволяет значительно повысить чувствительность и точность анализа, снизить предел определения.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, кобальт, определение, дисковый вращающийся электрод.

A new approach to the determination of cobalt in the form of cobalt(III) by inversion voltammetry

© 2020. A. I. Fokina ORCID: 0000-0001-8265-8882, V. N. Kulakov ORCID: 0000-0001-5842-2829, L. V. Darovskikh ORCID: 0000-0001-5868-102X, K. D. Lyalina ORCID: 0000-0002-2674-8557, Vyatka State University, 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000, e-mail: annushka-fokina@mail.ru

The method of inversion voltammetry (IVA) allows accurate and reproducible determination of cobalt in solutions with a low content of the desired substance at low cost without prior concentration. It was found that the analytical signal (peak area) given by cobalt(III) upon its inversion voltammetric determination on a rotating disk mercury-film electrode (MFE) in a solution containing 4.6 mg/dm³ of dimethylglyoxime (DMG), sometimes ten times stronger than when determined in the form of bivalent cobalt according to the procedure already existing for Co(II). Therefore, the aim of this work was to study the possibility of introducing the operation of preliminary oxidation of Co²⁺ to Co³⁺ with hydrogen peroxide and its subsequent determination by the standard method (intended for the quantitative determination of cobalt in solution in the form of Co(II)). It was established that the range of determined concentrations of Co³⁺ ions in solutions without dilution is 0.08–2.40 µg/dm³. The detection limit of Co³⁺ is 0.016 µg/dm³. The technique, including the operation of oxidation of Co²⁺ to Co³⁺ and the duration of accumulation of the dimethylglyoxime cobalt(III) complex on the mercury film of the working electrode equal to 60 seconds, has an accuracy of 21% and a repeatability of 13%. Thus, the preliminary oxidation of cobalt to Co(III) can significantly increase the sensitivity and accuracy of the analysis, as well as reduce the limit of determination.

Keywords: inversion voltammetry, cobalt, determination, disk rotating electrode.

Кобальт широко распространён как в составе материалов, применяемых в народном хозяйстве (сплавы металлов, лекарственные препараты и т. д.), так и в окружающей среде (почва, залежи руды и т. д.) [1]. Кобальт является жизненно-важным микроэлементом, необходимым для образования витамина B_{12} (цианокобаламин) в организме. Общая суточная доза кобальта переменная и может составлять до 1 мг. Однако чрезмерное введение этого микроэлемента (более 5 мг в день) вызывает патологические процессы, например, гиперфункцию щитовидной железы и перепроизводство красных кровяных клеток (эритропоэз). Согласно СанПиН 10-124 РБ99 кобальт относится к токсичным тяжёлым металлам с санитарно-токсикологическим показателем вредности с классом опасности 2 и предельно допустимой концентрацией 0,1 мг/дм³ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Контроль за количеством веществ в относительно малых концентрациях вызывает необходимость использования точных, высокочувствительных и одновременно доступных методов анализа. В настоящее время для количественного определения кобальта используют такие методы, как спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, инверсионная вольтамперметрия (ИВА) и некоторые другие [2–11]. Из всех вышеперечисленных методов метод ИВА позволяет при небольших финансовых затратах точно и воспроизводимо определять кобальт в разбавленных растворах с низким содержанием искомого вещества без предварительного концентрирования [3]. Так как метод ИВА является экономичным и чувствительным, то его применение может отвечать потребностям лабораторий, в которых данные показатели являются ведущими. Известен метод определения кобальта двухвалентного с модификацией ализарином красным на угольном пастовом электроде. Диапазон линейности находится в пределах 0,00012–0,00354 нг/см³ [9]. Разработана и метрологически аттестована методика определения кобальта двухвалентного в питьевых, природных и сточных водах методом ИВА с использованием нетоксичных толстоплёночных графитсодержащих электродов. Определение основано на электрохимическом концентрировании кобальта(II) в присутствии нитрозо-Р-соли с помощью толстоплёночного графитсодержащего электрода [3]. В работе [3] показано, что процессу электрохимического превращения $Co(II)$ на толстоплёноч-

ном графитсодержащем электроде предшествует химическая стадия окисления $Co(II)$ до $Co(III)$ кислородом воздуха и образование комплекса $Co(III)$ -нитрозо-Р-соль в объёме раствора. Предел обнаружения при этом составляет 0,4 нг/дм³. Не совсем ясным остаётся вопрос количественного перехода кобальта из двухвалентного в трёхвалентное состояние только за счёт кислорода воздуха. В данных модификациях не обязательно использование ртути, но необходимо постоянное обновление рабочей поверхности, что затрудняет рабочий процесс.

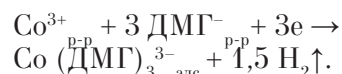
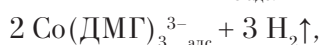
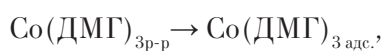
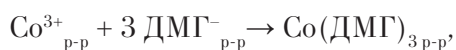
Несмотря на использование ртути, широко распространены и рассматриваются в качестве приоритетных в линейке вольтамперметров во многих лабораториях России, в том числе, осуществляющих аналитический контроль на предприятиях и экологический мониторинг, инверсионные вольтамперметры, на которых реализуются методики с ртутно-плёночными электродами, в том числе дисковые вращающиеся. Для них существуют аттестованные методики определения Co в виде Co^{2+} с диметилглиоксимом. Определение кобальта на ртутно-плёночном электроде (РПЭ) осуществляется согласно методикам, изложенным в документах, в том числе нормативных [4, 12]. Метод измерений основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата кобальта(II) на индикаторном РПЭ с последующим катодным восстановлением данного комплекса. Потенциал максимума регистрируемых катодных пиков (аналитического сигнала) равен $-(1,2 \pm 0,1)$ В. Массовые концентрации элемента в пробе определяются по методу добавок аттестованной смеси. Ртуть на поверхность электрода наносят вручную или электрохимически.

В наших исследованиях было замечено, что аналитический эффект, даваемый кобальтом трёхвалентным в ходе инверсионно-вольтамперметрического определения, в десятки раз сильнее выражен, чем при определении в виде кобальта двухвалентного по аттестованной методике, основанной на определении кобальта в виде $Co(II)$ [4, 12]. Кроме того, переводение кобальта в трёхвалентную форму может быть весьма логичной корректировкой уже существующей методики, так как в ходе пробоподготовки различных объектов для определения в них металла приходится действовать окислителями, в том числе пероксидом водорода, которые окисляют кобальт до трёхвалентного, а добавку оператор далее делает из раствора ГСО $Co(II)$. При том,

что величина сигнала Co(II) отличается от величины сигнала в присутствии Co(III) , могут получаться искажённые результаты. Однако аттестованные методики, основанные на определении кобальта в виде Co(III) методом ИВА с дисковым вращающимся ртутно-плёночным электродом в настоящее время отсутствуют. Поэтому целью данной работы стало исследование возможности введения операции предварительного окисления Co^{2+} до Co^{3+} пероксидом водорода в стандартную методику (предназначенную для количественного определения кобальта в растворе в виде Co(II)) методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся РПЭ.

Материалы и методы

Кобальт определяли методом ИВА с дисковым вращающимся электродом на анализаторе «Экотест-ВА» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, Россия). Появление аналитического сигнала в виде пиков на вольтамперограмме (рис. 1) обусловлено адсорбционным концентрированием диметилглиоксиматных комплексов (ДМГ) кобальта на поверхности рабочего электрода и, как следствие, током катодного восстановления адсорбированных комплексов:



Параметры измерений были взяты те, которые рекомендуются для определения кобальта в виде двухвалентного на данном приборе (табл. 1) [4].

Плётку ртути на рабочей поверхности углесталлового дискового вращающегося электрода создавали электрохимическим путём – восстановлением ртути из раствора соли ртути(II). Концентрация ДМГ в анализируемом растворе соли кобальта была равна 4,6 мг/дм³.

Использовали ГСО ионов кобальта(II) (ООО «УЗХП», Россия). В ГСО ионы находятся в виде Co^{2+} , поэтому Co^{2+} окисляли до Co^{3+} с помощью пероксида водорода:



Для окисления кобальта из двух- в трёхвалентный 1 см³ ГСО ионов кобальта с концентрацией 1 мг/см³ разбавили в термостойком стакане примерно в 50 см³ дистиллированной воды, добавили 0,2 см³ 0,1 М соляной кислоты и 15 см³ 30% раствора пероксида водорода, кипятили 2–3 мин. После охлаждения раствор разбавили в мерной колбе до 100 см³, получив раствор с концентрацией ионов кобальта (III), равной 10000 мкг/дм³.

Схема исследования:

1. Готовили растворы с точно заданной концентрацией ионов металла (проба) из раствора с концентрацией ионов кобальта(III),

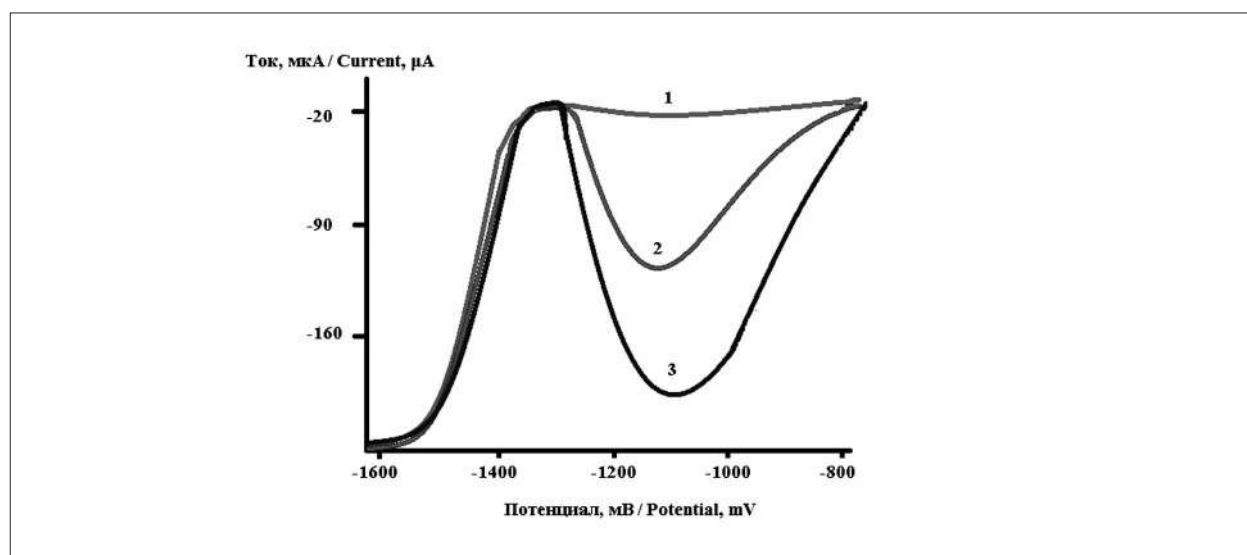


Рис. 1. Вид вольтамперограмм: 1 – фоновый раствор, 2 – проба, 3 – проба + добавка
Fig. 1. Type of voltammograms: 1 – background solution, 2 – sample; 3 – sample + additive

равной 10000 мкг/дм³. Анализ пробы проводили методом добавок.

2. Выявляли области линейной зависимости между концентрацией кобальта и площадью пика на вольтамперограмме при различном времени накопления – 10, 60, 90 и 300 с.

3. Проводили проверку правильности методом «введено-найдено».

4. Устанавливали значения показателей повторяемости и точности методики, предел обнаружения при повторности не менее трёх и $P = 0,95$.

Результаты и обсуждение

Влияние продолжительности накопления на диапазон определяемых концентраций. В ходе работы установлены параметры количественного определения Co^{3+} в растворах. Установлено, что данным методам удаётся обнаружить Co^{3+} с концентрацией 0,016 мкг/дм³. Однако в качестве нижнего предела определения установлена концентрация 0,08 мкг/дм³. Значения коэффициентов аппроксимации (R^2) между концентрациями ионов Co^{3+} в растворе и площадью пика на воль-

Таблица 1 / Table 1

Параметры электрохимического измерения
Parameters of electrochemical measurement

| Наименование параметра Parameter Name | Единицы измерения Units | Величина параметра Parameter value |
|---|----------------------------|---|
| Скорость развёртки потенциала Potential sweep speed | мВ/с mV/s | от 50 до 100 50 to 100 |
| Начало развёртки потенциала Beginning a potential sweep | мВ mV | минус 700 minus 700 |
| Конец развёртки потенциала End of potential sweep | мВ mV | минус 1700 minus 1700 |
| Потенциал накопления Accumulation potential | мВ mV | минус 850 minus 850 |
| Продолжительность накопления Accumulation duration | с s | в методике указано 60 с, дополнительно исследовали при 10, 90 и 300 с the standard method proposed 60 s, additionally investigated at 10, 90 and 300 s |
| Мешалка / Mixer | – | вкл. / on |
| Продолжительность успокоения в растворе Duration of sedation in solution | с s | 10 |
| Потенциал очистки электрода Electrode cleaning potential | мкА µA | 0 |
| Продолжительность очистки электрода Duration of electrode cleaning | с s | зависит от времени накопления depends on accumulation time |
| Шкала измерения анодного тока Measurement Scale | мкА µA | диапазон 0/20 или 0/200 range 0/20 or 0/200 |
| Электродная схема ячейки Cell electrode circuit | – | трёхэлектродная three-electrode |
| Вид полярографии Type of polarography | – | переменноточковая alternating current |
| Амплитуда модуляции Modulation amplitude | мВ mV | 30 |
| Частота модуляции Modulation frequency | Гц Hz | 25 |

Примечание: «–» – единицы измерения отсутствуют.
Note: «–» denotes the absence of measuring units.

Таблица 2 / Table 2

Значения коэффициентов аппроксимации (R^2) между концентрациями ионов Co^{3+} в растворе и площадью пиков на вольтамперограмме
The values of the approximation coefficients (R^2) between the concentrations of Co^{3+} ions in solution and the peak area in the voltammogram

| Продолжительность накопления, с / Duration of accumulation, s | R^2 |
|---|-------|
| 10 | 0,97 |
| 60 | 0,99 |
| 90 | 0,99 |
| 300 | 0,99 |

Таблица 3 / Table 3

Результаты определения Co^{3+} в растворах ($n = 5, P = 0,95$)
The results of the determination of Co^{3+} in solutions ($n = 5, P = 0.95$)

| C, мкг/дм ³ / C, µg/dm ³ | |
|--|-----------------|
| введено / introduced | найдено / found |
| 0,08 | 0,086±0,010 |
| 0,40 | 0,40±0,05 |
| 2,40 | 2,50±0,30 |

тамперограммах представлены в таблице 2. Для построения градуировочных зависимостей были взяты растворы с концентрациями ионов металла: 0,08; 0,16; 0,40; 1,60; 2,40 мкг/дм³.

Судя по коэффициентам аппроксимации существует прямая очень тесная взаимосвязь между величиной площади пиков на вольтамперограммах и концентрацией Co^{3+} в диапазоне концентраций от 0,08 до 2,4 мкг/дм³ при любом времени накопления. Следует отметить, что R^2 для времени накопления, равном 10 с, несколько ниже, чем при более продолжительном накоплении. Это обусловлено тем, что площадь пика, соответствующая концентрации 2,4 мкг/дм³ (при продолжительности накопления, равном 10 с) несколько выпадает из прямолинейной зависимости в меньшую сторону. Скорее всего, за счёт того, что за 10 с диметилглиоксиматные комплексы $\text{Co}(\text{III})$ не успевают количественно адсорбироваться на рабочей поверхности РПЭ. Увеличение времени накопления до 60 и 90 с приводит к увеличению площади пика для данной концентрации на 10–15% при очень схожих площадях пиков для других концентраций, тем самым зависимость между концентрацией ионов $\text{Co}(\text{III})$ в растворе и площадью пика на вольтамперограмме становится ещё более тесной (табл. 2). Однако накопление в режиме 300 с приводит к уменьшению площадей пиков на 4–15% по сравнению с показателями при 60 и 90 с. В литературе описано подобное явление в ходе определения кобальта методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [13]. Таким образом, оптимальным является выбор времени накопления от 60 до 90 с.

Метрологическая характеристика методики определения кобальта в виде Co^{3+} .

Для методики, включающей предварительное окисление $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(\text{III})$ и время накопления 60 секунд, были рассчитаны такие показатели, как повторяемость, правильность и точность [14, 15]. Показатель повторяемости составил 13%. Результаты оценки правильности методики приведены в таблице 3.

Усовершенствованная методика позволяет получить правильные результаты. Точность определения составила 21%. Предел повторяемости – 13%. Нижний предел определения – 0,08 мкг/дм³. Верхним пределом определения можно считать значение концентрации 2,4 мкг/дм³.

Для сравнения, в аттестованной методике МУ 08-47/269 (природная и очищенная сточная вода) диапазон измеряемых концентраций кобальта составляет от 10 до 1000 мкг/дм³ включительно при показателе повторяемости 11–13% и точности 30–40% в зависимости от определяемой концентрации [4].

Таким образом, разрабатываемый подход определения кобальта в виде $\text{Co}(\text{III})$ методом инверсионной вольтамперометрии перспективен для использования в экологическом мониторинге водных сред, особенно питьевого назначения, так как позволяет обнаружить доли микрограмм металла в литре.

Заключение

Исследована возможность и метрологические характеристики методики определения концентрации кобальта в присутствии диме-

тилглиоксима в растворе после окисления Co^{2+} до Co^{3+} пероксидом водорода.

Установлено, что диапазон определяемых концентраций ионов Co^{3+} в растворах без разбавления 0,08–2,40 мкг/дм³. Предел обнаружения – 0,016 мкг/дм³.

Методика, включающая стадию накопления, равную 60 с, имеет показатель точности определения 21%, предел повторяемости – 13%.

Таким образом, предварительное окисление кобальта до $\text{Co}(\text{III})$ позволяет значительно повысить чувствительность и точность анализа, снизить предел определения.

Литература

1. Казаков Б.И. Кобальт и живая природа // Популярная библиотека химических элементов. Книга первая: Водород – палладий. М.: Наука, 1983. С. 347–364.

2. Akl M.A., Ahmad S.A. Ion flotation and flame atomic absorption spectrophotometric determination of nickel and cobalt in environmental and pharmaceutical samples using a thiosemicarbazone derivative // Egypt. J. Chem. 2019. V. 62. No. 10. P. 1917–1931.

3. Скугорева С.Г., Ашихмина Т.Я., Эсаулова А.К., Фокина А.И. Влияние цеолита и гидрофосфата натрия на биоаккумуляцию цинка и кобальта(II) растениями ячменя // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 2. С. 105–113.

4. Инжеватова О.В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 124 с.

5. 08-47/269. ФР.1.31.2011.10126. Массовая концентрация меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта в питьевых минеральных, природных, морских и очищенных сточных водах. Измерение методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М., 2011. 52 с.

6. Ryu K.Y., Lee S.Y., Park D.Y., Kim S.Y., Kim C. A novel colorimetric chemosensor for detection of Co^{2+} and S^{2-} in an aqueous environment // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 242. P. 792–800.

7. Shirani M., Salari F., Habibollahi S., Akbari A. Needle hub in-syringe solid phase extraction based a novel functionalized biopolyamide for simultaneous green separation/preconcentration and determination of cobalt, nickel, and chromium(III) in food and environmental samples with micro sampling flame atomic absorption spectrometry // Microchemical Journal. 2020. V. 152. P. 1–8.

8. Jamshid L., Manzoori J.L., Bavili-Tabrizi A. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples // Microchimica Acta. 2003. No. 142. P. 130–135.

9. Yazıcı E., Firat M., Chormey D.S., Bakirdere E.G., Bakirdere S. An accurate determination method for cobalt in sage tea and cobalamin: slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with switchable liquid-liquid microextraction using a schiff base // Food Chemistry. 2020. V. 302. P. 125336.

10. Hamed Al-Saidi M., Gahlan A.A., Farghaly O.A. Glassy carbon electrode modified with alizarin red s as a working electrode for the analysis of cobalt in water and hair using adsorptive stripping voltammetry // International Journal of Electrochemical Science. 2019. No. 14. P. 111–120.

11. Bačinić A., Tumir L.-M., Mlakar M. Electrochemical characterization of cobalt(II)-complexes involved in marine biogeochemical processes. I. Co(II)-4-nitrocatechol and Co(II)-humate // Electrochimica Acta. 2020. V. 337. P. 135797

12. МУ 31-18/06. Количественный химический анализ проб почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей, твёрдых отходов. Методика выполнения измерений массовых концентраций никеля и кобальта методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. Томск: ООО НПП Томьаналит, 2006. 21 с.

13. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 284 с.

14. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 59 с.

15. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Техносфера, 2019. 318 с.

References

1. Kazakov B.I. Cobalt and wildlife // Popular library of chemical elements. Kniga pervaya: Vodorod – palladiy. Moskva: Nauka, 1983. P. 347–364 (in Russian).

2. Akl M.A., Ahmad S.A. Ion flotation and flame atomic absorption spectrophotometric determination of nickel and cobalt in environmental and pharmaceutical samples using a thiosemicarbazone derivative // Egypt. J. Chem. 2019. V. 62. No. 10. P. 1917–1931. doi: 10.21608/EJCHEM.2019.9955.1659

3. Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya., Esaulova A.K., Fokina A.I. The effect of zeolite and sodium hydrogen phosphate on the bioaccumulation of zinc and cobalt(II) by barley plants // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 2. P. 105–113 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-105-113

4. Inzhevatova O.V. Adsorption inversion voltammetry of cobalt and iron in the analysis of natural waters: dis. ... kand. khim. nauk. Ekaterinburg, 2007. 124 p. (in Russian).

5. 08-47/269. FR.1.31.2011.10126. Mass concentration of copper, lead, cadmium, zinc, bismuth, manganese,

nickel and cobalt in drinking mineral, natural, marine and treated wastewater. Measurement by the method of inversion voltammetry on a voltammetric analyzer "Ecotest-VA". 2011. 52 p. (in Russian).

6. Ryu K.Y., Lee S.Y., Park D.Y., Kim S.Y., Kim C. A novel colorimetric chemosensor for detection of Co^{2+} and S^{2-} in an aqueous environment // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. V. 242. P. 792–800. doi: 10.1016/j.snb.2016.09.180

7. Shirani M., Salari F., Habibollahi S., Akbari A. Needle hub in-syringe solid phase extraction based a novel functionalized biopolyamide for simultaneous green separation/preconcentration and determination of cobalt, nickel, and chromium(III) in food and environmental samples with micro sampling flame atomic absorption spectrometry // *Microchemical Journal*. 2020. V. 152. P. 1–8. doi: 10.1016/j.microc.2019.104340

8. Jamshid L., Manzoori J.L., Bavili-Tabrizi A. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples // *Microchimica Acta*. 2003. No. 142. P. 130–135. doi: 10.1007/s00604-002-0945-1

9. Yazıcı E., Fırat M., Chormey D.S., Bakırdere E.G., Bakırdere S. An accurate determination method for cobalt in sage tea and cobalamin: slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with switchable liquid-liquid microextraction using a schiff base // *Food Chemistry*. 2020. V. 302. P. 125336. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125336

10. Hamed Al-Saidi M., Gahlan A.A., Farghaly O.A. Glassy carbon electrode modified with alizarin red s as a working electrode for the analysis of cobalt in water and hair using adsorptive stripping voltammetry // *International Journal of Electrochemical science*. 2019. No. 14. P. 111–120. doi: 10.20964/2019.11.50

11. Bačinić A., Tumir L.-M., Mlakar M. Electrochemical characterization of cobalt(II)-complexes involved in marine biogeochemical processes. I. Co(II)-4-nitrocatechol and Co(II)-humate // *Electrochimica Acta*. 2020. V. 337. P. 135797. doi: 10.1016/j.electacta.2020.135797

12. MU 31-18/06. Quantitative chemical analysis of soil samples, greenhouse soils, silts, bottom sediments, sapropels, solid waste. Methodology for measuring mass concentrations of nickel and cobalt by inversion voltammetry on TA-type analyzers. Tomsk: OOO NPP Tomanalit, 2006. 21 p. (in Russian).

13. Khentse G. Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice. Moskva: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 284 p. (in Russian).

14. RMG 61-2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Evaluation Methods. Moskva: Standartinform, 2013. 59 p. (in Russian).

15. Dvorkin V.I. Metrology and quality assurance of chemical analysis. Moskva: Tekhnosfera, 2019. 318 p. (in Russian).