

Т.И. Ивкова

**ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ
БАТОФЕНАНТРОЛИНА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ Fe (II, III) В ВОДЕ**

Разработан тест-метод для визуального определения ионов Fe (II, III), действие которого основано на сорбции пенополиуретаном окрашенного ионного ассоциата Fe(II) с батофенантролином и нитрат-ионами. Для повышения чувствительности и экспрессности тестирования предложена индикаторная сухая смесь, в состав которой включены все необходимые для протекания реакции реагенты. Тест позволяет проводить полуколичественное визуальное определение 0,015 – 0,30 мг/дм³ ионов Fe(II, III) в питьевой и природной водах.

Железо, являясь жизненно необходимым элементом, активно участвует в иммунобиологических и окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме человека и животных. Недостаток железа приводит к развитию анемий и некоторых других заболеваний. Однако есть данные, что его избыток может оказывать и негативное влияние, в частности, способствовать ускоренному делению раковых клеток [1]. Повышенное содержание железа в воде может служить индикатором загрязнённости другими переходными металлами. ПДК ионов Fe (II, III) в питьевой воде для разных стран колеблется в диапазоне 0,3 – 1,0 мг/дм³.

Во многих случаях для экспрессной оценки качества воды на месте отбора пробы удобно использовать химические тест-методы. Среди существующих экспрессных способов определения ионов Fe (II, III) в водных средах в первую очередь следует отметить методы с использованием реактивных индикаторных бумаг (РИБ) с ковалентно-закреплёнными реагентами [2, 3]. При использовании концентрирующего устройства с помощью РИБ можно проводить определение железа в широком интервале концентраций с высокими показателями чувствительности.

Известны тест-методы, основанные на образовании тиоцианатных комплексов Fe (III). В сочетании с сорбционным концентрированием пенополиуретановым (ППУ) сорбентом [4] или хроматографической бумагой, которая предварительно модифицирована четвертичными аммонийными солями [5], эти методы отличаются высокими пределами обнаружения (PrO). Разработан ряд тест-методов определения Fe (II) и общего содержания железа, в основу которых положена реакция комплексообразования с *o*-фенантролином. Авторами [6] показана возможность использования катионообменников различной природы как сор-

бентов этих комплексов, а в работе [7] предложены индикаторные порошки на основе гидрофильных силикагелей, иммобилизованных *o*-фенантролином. Высокая чувствительность определения при использовании твердофазных реагентов обусловлена тем, что регистрация аналитического сигнала происходит непосредственно в фазе концентрата.

Ранее [8, 9] был предложен тест-метод для определения Fe (II, III), основанный на образовании ионного ассоциата (ИА) Fe (II) с батофенантролином (BPh) в присутствии нитрата калия и аскорбиновой кислоты с последующей сорбцией ИА ППУ-сорбентом. Методика характеризуется достаточно высокой чувствительностью (ПрО – $3 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³). Однако недостатком этого тест-средства, как и некоторых других из рассмотренных выше, является то, что процедура тестирования осложнена введением дополнительных реагентов и необходимостью корректирования pH пробы, что снижает экспрессность анализа.

Цель данной работы – разработать визуальный экспресс-тест для обнаружения и полуколичественного определения ионов Fe (II, III) в питьевой и природных водах, который позволит повысить чувствительность и экспрессность определения до современных требований, сведя к минимуму дополнительные операции при тестировании.

Методика эксперимента. В работе использованы реагенты квалификации не ниже "х.ч.". Для приготовления растворов применяли дистиллированную и бидистиллированную воды. Исходный раствор железа с концентрацией 1000 мг/дм³ готовили из карбонильного железа квалификации "ос.ч." растворением точной навески в смеси HCl и HNO₃ (3:1) [10], рабочие растворы железа готовили из исходных разбавлением 0,01 М HCl непосредственно перед экспериментами; растворы солей металлов готовили из точных навесок по [11]. Для приготовления раствора гумата натрия использовали препарат "Гумат-80" (ОАО "Витрам. Промэкс", г. Москва, Россия). Кислотность растворов контролировали на pH-метре pH-150 М. Спектры поглощения и спектры диффузного отражения измеряли на спектрофотометре СФ-2000-02 ("ОКБ СПЕКТР", г. Санкт-Петербург, Россия).

Из ППУ на основе простых эфиров толщиной 5 мм вырезали заточенным металлическим пробойником таблетки диаметром 16 мм, массой ~ (0,028 ± 0,002) г. Таблетки ППУ очищали 3 – 4-кратным промыванием 0,1 М раствором H₂SO₄ до отрицательной реакции на примесь железа, после чего их отмывали водой до pH ~5 – 6, отжимали воду и промывали ацетоном. Сушили ППУ в сушильном шкафу при 40 – 60°C до полного устранения влаги и ацетона; сохраняли таблетки в плотно закрытой посуде из темного стекла.

Сорбцию ИА на ППУ проводили либо в одноразовом шприце (20 см³), либо в цилиндре с плоским дном (50 см³) в течение 10 мин. Для

проведения сорбции в цилиндре использовали палочку из инертного материала (стекла, полиэтилена и др.) с плоским расширением на конце в виде диска, по размеру, близкому к размеру ППУ-таблетки. Концентрацию железа в сорбате определяли либо визуально, сравнивая окраску таблетки со стандартной цветовой шкалой, построенной на растворах с известной концентрацией Fe (мг/дм³), либо измеряя спектры диффузного отражения. Из найденных коэффициентов диффузного отражения (R) при длине волны $\lambda = 535$ нм рассчитывали значения функции Кубелки – Мунка – F(R) по формуле: $F(R) = (1 - R)^2 / 2 \cdot R$, концентрацию железа в фазе ППУ определяли как $\Delta F(R) = f(C)$ с учётом значений контрольной пробы. Эффективность сорбции оценивали по степени извлечения (Γ , %) по формуле

$$\Gamma = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100,$$

где C_0 – исходная концентрация железа в растворе до сорбции, C – остаточная концентрация железа в растворе после сорбции (мг/дм³). В качестве проверочного использовали фотометрический метод определения Fe (II, III) с BPh в водно-ацетоновых растворах [9].

Результаты и их обсуждение. В основу разработанного тест-метода для определения Fe (II, III) была положена реакция образования розово-красного ИА ионов Fe(II) с батофенантролином и нитрат-ионами – $[\text{Fe}(\text{BPh})_3](\text{NO}_3)_2$. Для решения поставленной задачи предложено вводить реагенты в анализируемую пробу в виде индикаторной сухой смеси (ИСС). В состав ИСС были включены все необходимые для образования ИА реагенты: комплексообразователь – BPh, буферный компонент – гидрохлорид глицина (ГЦ) в смеси с восстановителем – гидрохлоридом гидроксилamina (ГА), ПАВ – *n*-додецилсульфат натрия (ДСН) и нитрат калия.

Проведен поиск оптимального состава ИСС для определения до 0,30 мг/дм³ ионов Fe (II, III) в воде, для чего изучали зависимости функции F(R) сорбатов от длины волны, pH раствора и концентрации отдельных компонентов. Рассмотрено влияние ПАВ и продолжительности встряхивания раствора с ППУ на полноту сорбции образующегося ИА.

Из представленных на рис. 1 спектров диффузного отражения окрашенных сорбатов ИА в фазе ППУ для разных начальных концентраций железа видно, что максимум функции F(R) находится в интервале длин волн 525 – 535 нм.

Исследование влияния кислотности раствора на образование и сорбцию ИА показало, что для определения суммарного содержания Fe (II, III) данным методом наиболее благоприятный диапазон pH – 2,2 – 4,5 (рис. 2). Для поддержания в системе необходимой кислотности была использована смесь гидрохлоридов ГА и ГЦ. При изучении влияния этих реагентов

на изменение значений $F(R)$ сорбатов ИА в фазе ППУ найдены интервалы их оптимальных концентраций в составе ИСС (масс.%): для ГА – $(58,3 \pm 1,0)$; для ГЦ – $(8,7 \pm 0,1)$.

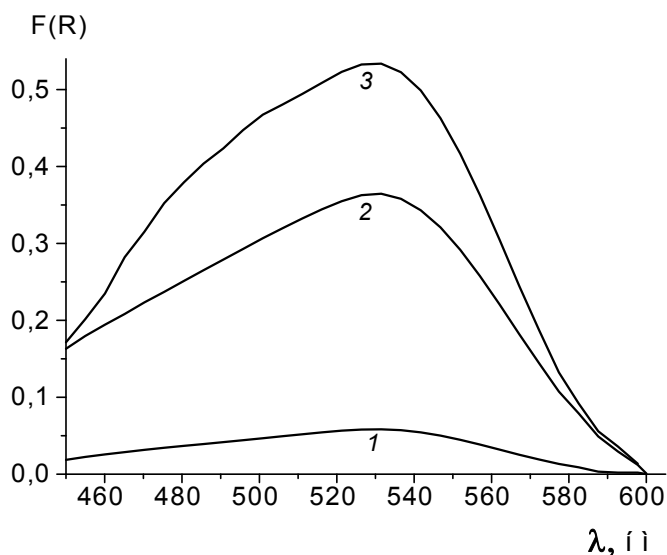


Рис. 1. Спектры диффузного отражения $F(R)$ сорбатов ИА на ППУ. C_{Fe} (мг/дм³): 1 – 0,05, 2 – 0,2, 3 – 0,3; $m_{ИСС}$ – 0,03 г; продолжительность сорбции – 10 мин

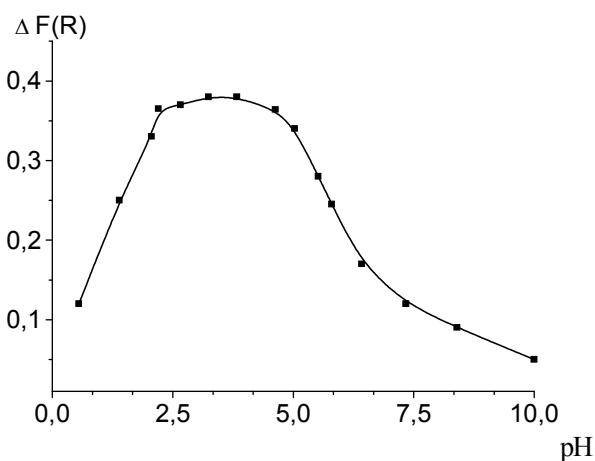


Рис. 2. Зависимость функции $\Delta F(R)$ сорбатов ИА на ППУ от pH раствора. $C_{Fe} = 3,6 \cdot 10^{-6}$, $C_{BPh} = 7,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{ДСН} = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $C_{KNO_3} = (0,8 - 1,0) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; продолжительность сорбции – 10 мин

При концентрациях этих компонентов, выходящих за пределы оптимальных, окраска образующегося ассоциата либо недостаточно яркая ($pH > 5,5$), либо сорбат на ППУ приобретает желтоватый оттенок ($pH < 1,5$). Смесь гидрохлоридов ГА и ГЦ в найденных оптимальных концентрациях обладает достаточной буферной ёмкостью для поддержания требуемой кислотности при анализе проб водопроводной и природной вод. В найденном оптимальном интервале pH 2,2 – 4,5 в присутствии восстановителя подавляется гидролиз всех гидроксоформ Fe (II, III), и в растворе присутствуют только ионы Fe^{2+} [12].

Проверка влияния концентрации ВРн на полноту образования ИА (рис. 3) показала, что оптимальная концентрация его в растворе – $(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, что соответствует содержанию в ИСС (0,80 ± 0,02) масс. %.

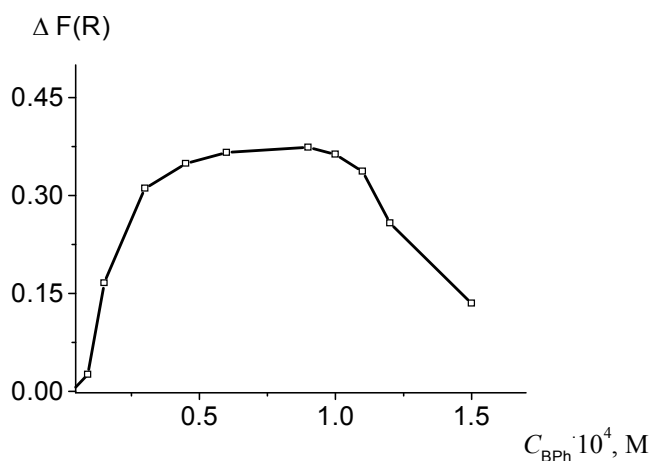


Рис. 3. Зависимость функции $\Delta F(R)$ сорбатов ИА на ППУ от концентрации ВРн в растворе. $C_{Fe} = 3,6 \cdot 10^{-6}$, $C_{ДСН} = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $C_{ГЦ} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{ГА} = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C_{KNO_3} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; pH 2,5; продолжительность сорбции – 10 мин

При изучении сорбционных свойств ИА было проверено влияние ПАВ различного характера на его образование и сорбцию. Рассмотрены зависимости степени извлечения ИА Fe (II) ППУ-сорбентом (Γ , %) от концентрации Тритона X-100 (ТХ-100), N-цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) и ДСН в растворе.

Из данных рис. 4 видно, что сорбция значительно возрастает только в присутствии ДСН. Степень извлечения ИА достигает значений, близких к 100%, при концентрации ДСН в растворе $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. В случае снижения его концентрации ниже оптимальной уменьшается растворимость ВРн, а при увеличении – происходит повышенное пенообразование во время сорбции.

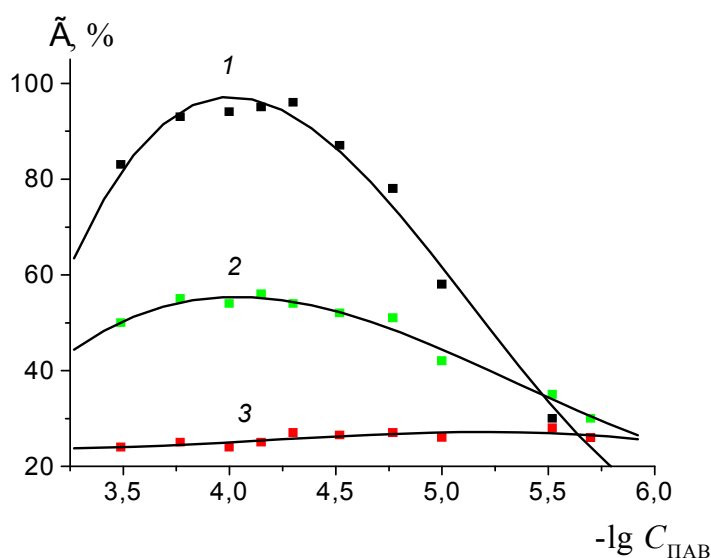


Рис. 4. Зависимость степени извлечения $Fe(II)$ ППУ-сорбентом (Γ , %) от концентрации ПАВ (1 – ДСН, 2 – ТХ-100, 3 – ЦПХ). $C_{Fe} = 3,5 \cdot 10^{-6}$, $C_{BPh} = 7,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{ГЦ} = 2,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{ГА} = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C_{KNO_3} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; pH 2,5; продолжительность сорбции – 10 мин

В [8, 9] показано повышение сорбционных свойств комплекса $[Fe(BPh)_3]^{2+}$ на ППУ за счёт образования ИА с нитрат-ионами. Найдено, что повышение концентрации нитрата калия в растворе до $1,1 \cdot 10^{-2}$ М (до 32,3 – масс.% в составе ИСС) не влияет на сорбционные характеристики системы. Поэтому при разработке состава реагентов нитрат калия использовали и в качестве компонента-наполнителя смеси (до 100%).

На основании проведенных исследований был установлен оптимальный состав компонентов ИСС (масс. %) и рассчитаны концентрации реагентов в растворе (моль/дм³) в условиях тестирования (табл. 1).

Изучение кинетики сорбции ИА с использованием дозированной ИСС показало, что сорбционное равновесие в системе для интервала 0,015 – 0,30 мг/дм³ Fe (II, III) устанавливается в течение 5 – 7 мин, с повышением концентрации железа ($> 0,3$ мг/дм³) продолжительность сорбции возрастает (рис. 5). Это можно объяснить тем, что при низких концентрациях Fe (II) в растворе образующийся ИА легко сорбируется на поверхности сорбента, а при больших – сорбция проходит диффузно с заполнением внутренних полостей ППУ [13].

Разработанная тест-методика предназначена для экспрессного определения железа в природных водах, используемых для хозяйственно-питьевых целей. В поверхностных водах из растворённых форм железа в

ионной форме находится главным образом Fe(II); основная форма, в которой присутствует железо (III), – комплексы неорганического и органического происхождения [14]. Проверка влияния ряда неорганических соединений показала, что тест-определению 0,05 мг/дм³ Fe(II) не мешают (кратные количества): Pb²⁺, Mn²⁺ (2000); Ni²⁺, Al³⁺ (400); Cd²⁺, Mo⁶⁺ (200); Cr⁶⁺ (100); V⁵⁺, Cu²⁺ (40); Zn²⁺ (20); Co²⁺ (10); Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻ (2000). Установленные предельные соотношения концентраций намного превышают ПДК для этих ионов в питьевой и природных поверхностных водах [15].

Таблица 1. Оптимальные концентрации компонентов ИСС

Состав ИСС	Концентрация реагентов	
	в составе ИСС, масс. %	в растворе ($m_{\text{ИСС}} = 0,03 \text{ г}, V = 10 \text{ см}^3$), моль/дм ³
Батофенантролин	$0,80 \pm 0,02$	$(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Гидроксиламин гидрохлорид	$58,3 \pm 1,0$	$(2,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
Глицин гидрохлорид	$8,7 \pm 0,1$	$(2,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
<i>n</i> -Додецилсульфат натрия	$1,00 \pm 0,02$	$(1,04 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
Нитрат калия	$\leq 32,3\%$	$\leq 1,1 \cdot 10^{-2}$

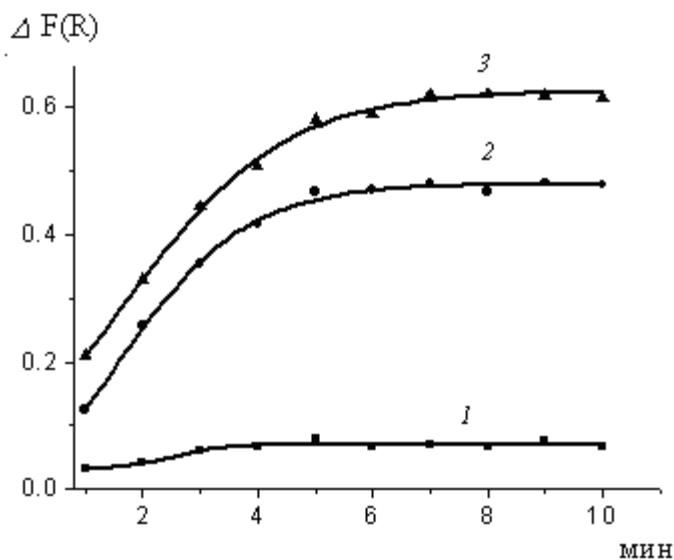


Рис. 5. Зависимость функции $\Delta F(R)$ сорбатов ИА на ППУ от продолжительности сорбции. C_{Fe} (мг/дм³): 0,05 (1), 0,3 (2), 0,4 (3); $m_{\text{ИСС}} = 0,03 \text{ г}$

Известно, что большая часть железа в поверхностных водах (например, в водохранилищах Украины) находится в виде анионных комплексных соединений с гумусовыми веществами [16]. Повышенное содержание этих соединений в воде приводит к окрашиванию её в желтовато-бурый цвет и ухудшению вкуса и запаха [14, 17]. Проверка теста показала, что определение $0,05 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II)}$ не мешает 10-кратный избыток гумата натрия.

На примере других органических лигандов было исследовано влияние некоторых низкомолекулярных карбоновых кислот, концентрация которых сезонно может возрастать в природных водах [16]. Установлено, что тестированию $0,05 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe(II)}$ не мешают (кратные количества): ацетат- (2000); цитрат-, тартрат-, оксалат-ионы (10).

Таким образом, разработанный тест-метод по чувствительности и селективности отвечает требованиям, предъявляемым к методам определения Fe (II, III) в питьевой воде на уровне ПДК.

Способ приготовления ИСС. Из перечисленных выше компонентов готовят порошкообразную смесь при концентрациях (масс. %), указанных в табл. 1. После тщательного перемешивания навесок компонентов в фарфоровой ступке в течение 20 мин смесь расфасовывают по $(0,030 \pm 0,002) \text{ г}$. Хранят ИСС в полиэтиленовых, целлофановых или других обёртках в плотно закрытой склянке из тёмного стекла. Для предохранения от влаги в упаковку с ИСС следует помещать пакетик с силикагелем. Срок хранения упаковок – 3 м-ца.

Выполнение тестирования. При проведении анализа в сосуды для сорбции вводят 10 см^3 исследуемой пробы воды, всыпают одну дозу ИСС, туда же помещают таблетку ППУ и проводят сорбцию в течение 7 – 10 мин. Отжатую от раствора таблетку используют для определения концентрации железа. Контрольной пробой служит таблетка ППУ с одной дозой ИСС и 10 см^3 дистиллированной воды, которую встряхивают в течение такого же времени, как и исследуемый раствор.

Построение стандартной цветовой шкалы для визуального тестирования. Цветовую шкалу строят по растворам с известной концентрацией в диапазоне $0,015 - 0,30 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II, III)}$ по приведенной выше методике. Шкала может быть воспроизведена компьютерным моделированием или полиграфической печатью.

Метрологические показатели. Для разработанного визуального тест-метода рассчитывают ПрО железа по методике [18]. Область "ненадёжной реакции" охватывает диапазон концентраций $(0,3 - 2,0) \cdot 10^{-2} \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II, III)}$. Принимая, что полученные результаты обнаружения подчиняются нормальному распределению и $P = 0,95$, значение ПрО составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II, III)}$. Минимально определяемая концентрация (C_{min}), найденная из эмпирической концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения (S_r), равна $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II, III)}$ для $S_r = 0,3$.

Результаты проверки правильности визуального тест-определения железа по схеме "введено – найдено" представлены в табл. 2. С использованием *t*-критерия показана незначимость разности между введенными и найденными концентрациями Fe (II, III), что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в результатах определения.

Таблица 2. Статистическая проверка результатов визуально-тестового определения Fe (II, III) ($P = 0,95$; $n = 20 \dots 27$)

Введено Fe, $y_i \cdot 10^2$	Найдено Fe, $(\bar{x}_i \pm \Delta x) 10^2$	S_r
мг/дм ³		
2,5	2,4 ± 0,3	0,27
5,0	4,9 ± 0,6	0,25
10,0	10,4 ± 0,9	0,19
20,0	19,6 ± 1,6	0,17
30,0	32,1 ± 2,5	0,16

Тест-метод опробован на водопроводной и природной водах. При проведении анализа по методу добавок стандартные растворы железа вводили в пробу и выдерживали в течение 30 мин, после чего проводили тестирование. Из табл. 3 видно, что данные, полученные визуальным тест-методом, удовлетворительно совпадают с таковыми фотометрического метода.

Таблица 3. Результаты определения Fe (II, III) в питьевой и природной водах ($P = 0,95$)

Вода	Введено Fe, мг/дм ³	Найдено Fe, 10 ² мг/дм ³			
		тестовым методом			фотометрическим методом ($n = 5$; $S_r \leq 0,11$)
		$C \cdot 10^2$	n	S_r	
Водопроводная (г.Харков)	0	3,1 ± 0,2	48	0,19	3,3 ± 0,2
Речная (р. Лопань)	0	8,0 ± 0,8	36	0,29	7,9 ± 0,6
То же	0,02	10,8 ± 0,9	10	0,12	10,1 ± 0,7
Подземная (скважина)	0	< 1,3	18		< 2,0
То же	0,02	2,7 ± 0,8	7	0,32	2,5 ± 0,5
Морская	0	< 1,3	18		< 2,0
То же	0,02	2,2 ± 0,6	6	0,26	2,5 ± 0,3

Сравнение результатов анализа по *t*-критерию показало, что систематическая ошибка метода отсутствует, а случайные – находятся в пределах, допустимых для полуколичественных тест-определений такого рода.

Выводы. На основании проведенных исследований разработан визуальный тест-метод для определения суммарного содержания Fe (II, III) в интервале концентраций 0,015 – 0,30 мг/дм³. Высокие показатели чувствительности (PrO – 1,3·10⁻² мг/дм³) Fe (II, III) при относительно небольшом объеме пробы (10 см³) получены за счёт использования в качестве комплексообразователя 4,7-дифенилзамещённого 1,10-фенантролина – батофенантролина. Известно, что комплекс [Fe(BPh)₃]²⁺ характеризуется сравнительно высоким значением коэффициента молярного поглощения ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-1}$) [19], который вдвое превышает ϵ комплекса Fe (II) с *o*- фенантролином и почти втрое – тиоцианатного комплекса Fe (III). Кроме того, комплекс [Fe(BPh)₃]²⁺ отличается высокой устойчивостью ($\lg \beta_3 = 21,8$ [20]), что позволяет в выбранном интервале рН проводить избирательное определение железа из растворов с высоким содержанием других комплексообразователей, дающих менее прочные комплексы с Fe (II). При тестировании с ИСС не нужно вводить дополнительные реагенты и использовать какое-либо лабораторное оборудование. Проверка показала, что по чувствительности и селективности разработанный тест-метод отвечает требованиям, предъявляемым к методам определения Fe (II, III) в питьевой воде на уровне ПДК.

Резюме. Розроблено тест-систему для визначення іонів Fe (II, III), для якої базується на сорбції забарвленого іонного асоціату Fe(II) з батофенантроліном та нітрат-іонами пінополіуретаном. Для підвищення експресності тестування запропоновано застосовувати індикаторну суху суміш, до складу якої включено всі необхідні для реакції реагенти. Тест-методика дає змогу проводити напівкількісне візуальне визначення Fe (II, III) при його вмісті у питній та природній воді від 0,015 до 0,30 мг/дм³.

T.I. Ivkova

INDICATOR SYSTEM ON THE BASE OF THE COMPLEX WITH BATHOPHENANTROLINE FOR EXPRESS DETERMINATION OF Fe (II, III) IONS IN WATER

Summary

Test system for visual determination of Fe (II, III) ions based on the sorption of the colored ionic associate Fe(II) with bathophenanthroline and NO₃⁻ ions by foam polyurethane was developed. To increase the rate of testing, an indicator dry mixture of reagents is proposed. This mixture includes all the reagents

required for the reaction. The test allows to realize visual determination 0,015 – 0,30 mg/dm³ ions of Fe (II, III) in the drinking and natural waters.

1. *Генкин Л.И.* //Химия и жизнь. – 1994.– №11. – С.104.
2. *Островская В.М., Виноградов В.Ю., Лифинцева Т.В. и др.* // Журн. аналит. химии. – 1999.– **54**, №10. – С.1081 – 1093.
3. *Островская В.М., Давидовский Н.В., Прокопенко О.А. и др* // Там же. – 2004. – **59**, №9. – С.979 – 981.
4. *А.с. СССР 1737317 G01 N 1/28, 31/22 / С.Г. Дмитриенко, О.А.Косырева, И.Н. Паршина и др.* – Опубл. 30.05.92, Бюл. № 20.
5. *Пат. 35725 Украина, МКИ G01N30/48 /О.А Запорожец, О.Ю.Наджфова, В.В.Сухан.* — Опубл.16.04.2001, Бюл. Пром. власність № 3.
6. *Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г.* // Журн. аналит. химии. – 2002.– **57**, №11. – С.1197 – 1201.
7. *Zaporozhets O., Gawer O., Sukhan V.* // Talanta. – 1998. – **46**, № 6. – P.1387 – 1394
8. *Пат. 61342A Украина МКИ G01 №31/22 / Т.І. Івкова, Р.П. Панталер, А.Б. Бланк.* – Опубл. 17.11.03, Бюл. Пром. власність №11.
9. *Івкова Т.І., Pantaler R.P., Blank A.B. и др.* // Functional materials. – 2004. – **11**, N2. – P. 294 – 299.
10. *Лазарев А.И., Харламов И.П.* Анализ металлов. – М.:Металлургия, 1987. – 320 с.
11. *Коростелёв П.П.* Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
12. *Инцикирвели Л.Н., Колосов И.В., Варшал Т.Н.* // Журн. неорган. химии. – 1975. – **20**. – С. 2388 –2392.
13. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* // Успехи химии – 2002. – **71**, №2. – С.180 – 179.
14. *Справочник по гидрохимии // <http://biology.krc.karelia.ru/misc/hydro/index.html>.*
15. *Васюков А.Е., Бланк А.Б.* Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов. – Харьков: Ин-т монокристаллов, 2007. – 255 с.
16. *Линник Р.П., Запорожец О.А.* // Эколог. химия. – 2003. – №2. – С.79 – 92.
17. *Караяннис М.И., Бланк А.Б., Экспериандова Л.П., Васюков А.Е. и др.* // Химия и технология воды. – 2002. – **24**, №1.– С.43 – 52.
18. *Панталер Р.П., Івкова Т.І., Гайдук О.В. и др.*//Вісн. Харьков. нац. ун-ту. – 2001. – **532**, №7(30). – С.31 – 40.
19. *Умланд Ф., Янссен А., Тириг Ф. и др.* Комплексные соединения в аналитической химии /Пер. с нем. под. ред. О.М. Петрухина. – М.:Мир, 1975. – 531с.
20. *Sillen L.G., Martel A.E.* // Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Spec. Publ. № 17. – London: The Chem. Soc., Burlington House, W1V 0BN, 1964. – P.727.

Гос. науч. учреждение "Науч.-технол. комплекс
"Институт монокристаллов",
г. Харьков, Украина

Поступила 20.11.2007