

А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, Д.В. Снигур, А.А. Полищук

КАРМОАЗИН КАК ЕДИНЫЙ РЕДОКС-РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Mn, Cr, Se И V В ВОДАХ РАЗЛИЧНЫХ КАТЕГОРИЙ

Национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина
alexch@ukr.net

Для спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в водах различных категорий при их совместном присутствии предложен единый редокс-реагент кармоазин. Установлено, что основными параметрами реакций комплексообразования указанных ионов металлов с кармоaziном, определяющими его избирательность, являются величина окислительно-восстановительного потенциала редокс-пар металлов, кислотность среды и температура. Показано, что ионы макроосновы, характерные для водных объектов, не мешают определению Mn, Cr, Se и V в широком диапазоне концентраций.

Ключевые слова: воды различных категорий, марганец, хром, селен, ванадий, кармоазин.

Введение. Существует группа поливалентных металлов, которые вследствие своих физико-химических свойств выполняют двойственную функцию при взаимодействии с компонентами водной среды. В зависимости от концентрации и состояния их ионно-молекулярных форм они могут играть роль жизненно важных биоэлементов либо выступать в качестве экотоксикантов [1]. В Украине предприятия таких отраслей промышленности, как металлургическая, угледобывающая, химическая, нефтеперерабатывающая, лакокрасочная, текстильная, производство полупроводников и др., выпускают неочищенные или недостаточно очищенные сточные воды, в состав которых входит большой арсенал тяжелых металлов (М). К ним относятся марганец, хром, селен, ванадий, которые в зависимости от температуры, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), химического окружения и кислотности, характерных для промышленных вод, могут находиться в

© А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, Д.В. Снигур, А.А. Полищук, 2015

различных реакционно-способных формах [2, 3]. Причем они способны существовать одновременно и в разных мольных соотношениях наряду с металлами, формирующими макросостав (M_{mc}) водных объектов [4]. В связи с этим возникает необходимость количественного определения Mn, Cr, Se и V в такой многокомпонентной водной среде.

На сегодняшний день известно большое количество спектрофотометрических методик определения указанных M, однако, как правило, они трудоемки и малоселективны [5 – 8]. Ранее в [9 – 12] в качестве редокс-реагента для простого и экспрессного спектрофотометрического определения Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) был предложен представитель класса азокрасителей 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин — КАН), который участвует в реакциях комплексообразования с данными M в их высших степенях окисления по механизму взаимного окисления – восстановления, что и определяет его селективность. Установлены оптимальные условия и особенности комплексообразования каждого из указанных M с КАН, а также рассчитаны основные химико-аналитические характеристики комплексных соединений (КС), которые формируют соответствующий аналитический сигнал.

Цель данной работы – исследование возможности спектрофотометрического определения одного из M_1 при варьировании кратных мольных отношений второго M_2 в ряду рассматриваемых металлов (Mn, Cr, Se, V) в присутствии других мешающих M_{mc} , которые создают солевой фон, характерный для вод различных категорий с использованием единого редокс-реагента кармоазина.

Методика эксперимента. Исходные растворы Mn(VII), Cr(VI), Se(VI) и V(V) готовили растворением точных навесок соответствующих солей металлов ("х.ч.") в дистиллированной воде; в случае приготовления растворов селена и ванадия дистиллированную воду подкисляли HNO_3 (конц.). Водные растворы КАН при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением навески сухого реагента ("х.ч.") в дистиллированной воде. Растворы ионов исследуемых металлов и реагента с более низкими концентрациями готовили путем разбавления исходных непосредственно перед использованием.

Для оценки избирательности предложенных реакций M с КАН составляли реакционные системы $M_1 - M_2 - \text{КАН}$ (где M_1 – целевой (основной), M_2 – сопутствующий ионы) из ряда – Mn, Cr, Se, V, путем последовательного смешивания их кратных мольных отношений типа $M_1 : M_2 = 1:1; 1:2; 1:5; 1:10; 1:50; 1:100; 1:200; 1:500$. Создавали

солевой фон, моделирующий микро- и макросостав ряда промышленных вод путем добавления соответствующей суммы электролитов (ΣM_{mc}) согласно [13 – 15]. Устанавливали необходимое значение кислотности среды, характерное для комплексообразования основного иона M_1 , и вносили заданное количество раствора КАН ($C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Учитывая кинетические параметры реакции целевого иона, задавали нужную температуру. После окончания реакций комплексообразования для всех реакционных систем регистрировали электронные спектры светопоглощения на спектрофотометре СФ-56 ("ОКБ ЛОМО-Спектр", г. Санкт-Петербург, Россия) в диапазоне длин волн, в котором находится полоса поглощения, принятая за аналитическую, с $\lambda_{\text{макс}}$ для каждого определяемого иона M_1 . По уменьшению интенсивности светопоглощения соответствующей аналитической полосы для M_1 устанавливали молярное количество M_2 , с которого начинается его заметное влияние.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлен набор аналитических полос поглощения для комплексов исследуемых металлов и их расположение в диапазоне длин волн 250–700 нм относительно полосы свободного реагента КАН ($\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм).

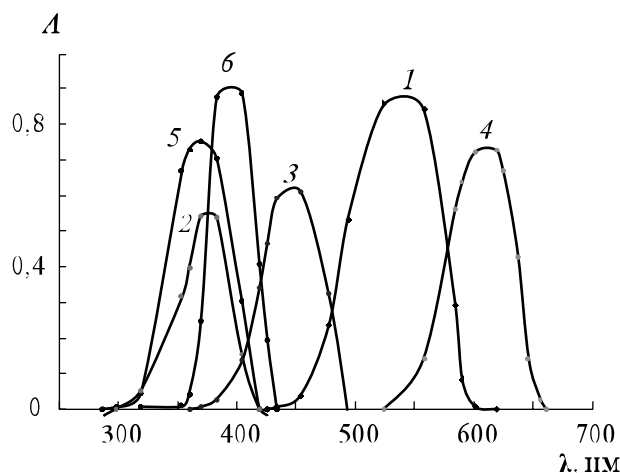


Рис. 1. Спектры светопоглощения водного раствора КАН (1) и его комплексов с $Mn(VII)$ при pH 2 (2) и 6 (3); $Cr(VI)$ (4); $Se(VI)$ (5); $V(V)$ (6).

Как видно из указанного рисунка, электронные спектры светопоглощения растворов КС в рассматриваемом диапазоне длин волн содержат по одной характерной интенсивной полосе с ярко выраженным максимумом. Причем практически для всех исследуемых

систем, кроме Cr(VI) – КАН, наблюдается их значительный гипсохромный сдвиг. Следует отметить особенность реакционной способности Mn(VII), для которого возможны две аналитические формы с КАН одного состава, реализующиеся при pH 2 и 6, с разными химико-аналитическими характеристиками, что повышает его возможности избирательного определения в присутствии остальных М. В табл. 1 для полного описания и сравнительного анализа используемых аналитических форм определяемых М обобщены и упорядочены их химико-аналитические характеристики.

Таблица 1. Оптимальные условия и химико-аналитические характеристики комплексов Mn, Cr, Se и V с кармоaziном

Показатель	Mn(VII) – КАН		Cr(VI) – КАН	Se(VI) – КАН	V(V) – КАН
	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ /Mn ⁴⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	SeO ₄ ²⁻ /SeO ₃ ²⁻	VO ³⁺ /V ³⁺
E ⁰ , В (стандартный)	1,51	1,69	1,33	1,15	1,26
E, В (реальный)	1,44	1,59	0,97	1,08	1,20
pH _{комп}	2,0	6,0	2,0	-0,5 (1,5M H ₂ SO ₄)	0 (0,5M H ₂ SO ₄)
Состав комплекса (М : КАН)	1:1	1:1	1:3	1:4	1:3
T _{комп} , °С	20	20	80	80	80
λ _{макс} , нм	380	430	620	370	365
ε _{λ макс}	7500	9500	11000	10000	16000
C _{диап} , мкг/см ³	0,9 – 6,3	0,3–9,0	0,4–4,5	1,6 –12,6	0,3 –1,8

Принимая во внимание, что процесс комплексообразования в исследуемых химических системах сопровождается окислительно-восстановительной реакцией реагирующих компонентов, рассчитаны величины реальных ОВП [16]. Для подтверждения связи величин λ_{макс} для каждой из аналитических форм и величин ОВП редокс-пар М вычислены соответствующие отклонения: Δλ(нм) = λ_{максКАН} – λ_{максКС}, а также ΔE(В) = E⁰ – E, и построена функциональная зависимость Δλ = f(ΔE) (рис. 2). Для большей наглядности и достоверности представленной зави-

симости использовали химико-аналитические характеристики КС ионов Hg^{2+} с КАН [17]. Полученный коэффициент достоверности аппроксимации R^2 однозначно указывает на прямую связь рассматриваемых величин.

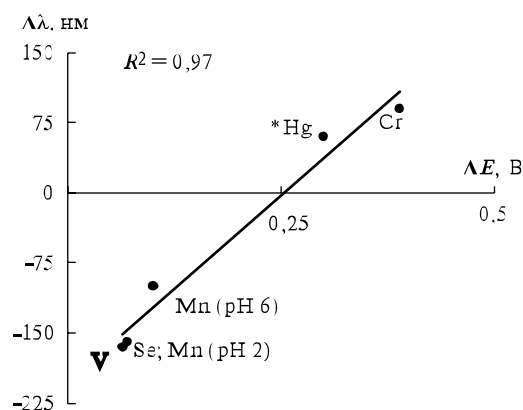


Рис. 2. Связь между величинами сдвига максимума светопоглощения и изменения потенциала в химических системах: М – КАН ($\text{pH}_{\text{компл}} 6 \div 7$; $\lambda_{\text{макс}} = 590 \text{ нм}$; $\text{Hg(II)} : \text{КАН} = 1 : 1$; $E^\circ 2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = 0,91 \text{ В}$; $E = 0,61 \text{ В}$).

Из данных рис. 2 следует, что малым значениям ΔE ($0,06 \div 0,10$) химических систем М – КАН соответствуют гипсохромные сдвиги аналитических полос для Mn(VII) , Se(VI) и V(V) . Близость E° и E для этих редокс-пар металлов свидетельствует, что КАН вступает в реакцию в окисленной форме с нарушенной системой π -связей. Это обуславливает гипсохромный сдвиг основной полосы светопоглощения. Батохромный сдвиг аналитической полосы светопоглощения КС наблюдается в том случае, если рассчитанный реальный ОВП химической системы значительно ниже соответствующего стандартного потенциала редокс-пары $M_{\text{окисл}}/M_{\text{восст}}$, как в случае систем $\text{Cr(VI)} - \text{КАН}$ ($\Delta E = 0,36 \text{ В}$) и $\text{Hg(II)} - \text{КАН}$ ($\Delta E = 0,30 \text{ В}$). При их взаимодействии с реагентом сопряжение π -связей усиливается, что подтверждается батохромным сдвигом полосы светопоглощения в электронном спектре. Все исследуемые редокс-пары металлов характеризуются значительной собственной величиной ОВП, что и обуславливает их способность вступать в ОВП с КАН при определенных условиях (см. табл. 1). В свою очередь, это полностью исключает возможность реакции КАН со многими ионами металлов, определяющими макро- и микросоставы вод различных категорий: Fe, Zn, Cd, Pb, Sn, Al, Mg, Ca, Cu, Co, Ni, Ti, Mo, W и др. Необходимым и важным условием взаимного окисления – вос-

становления иона M с КАН, наряду с достаточно большим значением ОВП их редокс-пары, является существование M в кислородсодержащей (оксо- или гидроксо-) реакционной форме при строго заданном значении рН комплексообразования ($pH_{\text{комп}}$). При этом существование некоторых из них ограничивается достаточно узкими интервалами значений рН [18], что служит дополнительным фактором, определяющим специфичность данной реакции в присутствии других ионов, способных реагировать с КАН.

Абсолютные значения величин $\Delta \lambda$ позволяют отнести изучаемые реакции к высококонтрастным, а величины молярных коэффициентов светопоглощения ($\epsilon_{\lambda_{\text{макс}}}$ от 7500 до 16000) – к достаточно чувствительным. Широкие концентрационные диапазоны ($C_{\text{диап}}$) выполнения закона Бера (см. табл. 1) дают возможность проводить спектрофотометрическое определение указанных металлов-токсикантов в водах и других объектах природного и промышленного происхождения.

В результате исследования возможности избирательного спектрофотометрического определения одного из M в двойной системе $M_1 - M_2$, составленной из ряда $Mn(VII)$, $Cr(VI)$, $Se(VI)$, $V(V)$ при разных мольных соотношениях целевого (основного) M_1 и сопутствующего M_2 , установлены оптимальные условия и кратные соотношения мольных концентраций $M_1 : M_2$, при которых определению M_1 не мешает M_2 (табл. 2). Из данной таблицы следует, что изменение кислотности среды в редокс-системе I от рН 2 до 6 позволяет определять $Mn(VII)$ в присутствии 10-кратного избытка $V(V)$, а в системе II – при 500-кратном избытке $Se(VI)$. В то же время определение как $V(V)$, так и $Se(VI)$ возможно при 50-кратных избытках $Mn(VII)$ и практически близких параметрах реакции.

Установлено, что при оптимальных условиях ($pH\ 2$, $T_{\text{комп}} - 80^\circ C$) в электронных спектрах системы III присутствуют два максимума светопоглощения, характерных для аналитических форм $Mn(VII)$ при $\lambda_{\text{макс}} = 380\ \text{нм}$ и $Cr(VI)$ при $\lambda_{\text{макс}} = 620\ \text{нм}$ (см. табл. 1). Величина $\Delta \lambda = 240\ \text{нм}$ указывает на возможность одновременного определения ионов $Mn(VII)$ и $Cr(VI)$ из одной пробы, в ходе которого определению $Mn(VII)$ не мешает 200-кратный избыток $Cr(VI)$, а $Cr(VI)$ – 150-кратный избыток $Mn(VII)$. При $20^\circ C$ и рН 2 определение $Mn(VII)$ возможно при 100-кратном избытке $Cr(VI)$, в то время как при рН 6 избирательность КАН по отношению к $Mn(VII)$ снижается на порядок.

Таблица 2. Условия спектрофотометрического определения микроколичеств $Mn(VII)$, $Cr(VI)$, $Se(VI)$, $V(V)$ при разных отношениях мольных концентраций $M_1: M_2$

№	Система	Варьируемые параметры		Отношение мольных концентраций $M_1:M_2^*$
		$pH \pm 0,02$	$T \pm 1^\circ C$	
I	$V(V) - Mn(VII) - KAH$	0	80	$V(V):Mn(VII) = 1:50$
		2	20	$Mn(VII):V(V) = 1:5$
		6	20	$Mn(VII):V(V) = 1:10$
II	$Se(VI) - Mn(VII) - KAH$	-0,5	80	$Se(VI):Mn(VII) = 1:50$
		2	20	$Mn(VII):Se(VI) = 1:100$
		6	20	$Mn(VII):Se(VI) = 1:500$
III	$Cr(VI) - Mn(VII) - KAH$	2	80	$Mn(VII):Cr(VI) = 1:200$ $Cr(VI):Mn(VII) = 1:150$
		2	20	$Mn(VII):Cr(VI) = 1:100$
		6	20	$Mn(VII):Cr(VI) = 1:10$
IV	$Cr(VI) - Se(VI) - KAH$	2	80	$Cr(VI):Se(VI) = 1:50$
		-0,5	80	$Se(VI):Cr(VI) = 1:50$
V	$Se(VI) - V(V) - KAH$	-0,5	80	$Se(VI):V(V) = 1:100$
		0	80	$V(V):Se(VI) = 1:50$
VI	$V(V) - Cr(VI) - KAH$	0	80	$V(V):Cr(VI) = 1:500$
		2	80	$Cr(VI):V(V) = 1:10$

* Отношение мольных концентраций ионов металлов, при которых определению M_1 не мешает M_2 .

Для системы IV установлена возможность взаимного влияния на уровне 50-кратных избытков при значениях $pH_{\text{компл}} 0,5$ для $Cr(VI)$, $Se(VI)$. В системах V и VI оптимальными условиями комплексообразования $V(V)$ являются $pH 0$ и $T_{\text{компл}} 80^\circ C$. Его определению не мешают 50-кратный избыток $Se(VI)$ и 500-кратный избыток $Cr(VI)$. Такие заметные различия в реакционных способностях связаны с особенностями физико-химических свойств селена и хрома в их высших степенях окисления. В случае изменения величин $pH (-0,5$ или $2)$, характерных для реакций $Se(VI)$ и $Cr(VI)$ и фиксированной величины $T_{\text{компл}}$, на

их определение не влияют соответственно 100-кратные и 10-кратные избытки V(V), что объясняется заметными различиями в $pH_{\text{комп}}$ КАН с Cr(VI) и Se(VI).

На основе полученных данных разработаны методики спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в промышленных сточных водах. Системы V(V) – Mn(VII), Cr(VI) – Mn(VII), V(V) – Cr(VI) встречаются в сточных водах металлургического, гальванического и химического производств, а также в шахтных водах, в то время как селен наиболее часто встречается в сточных водах полупроводниковой промышленности и водах артезианских скважин. Данные методики апробированы на водах различных категорий, а именно в шахтных водах (Mn, Cr, V) и водах артезианских скважин г. Одессы (Mn, Cr, Se). Результаты определения Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) с кармоазином представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты спектрофотометрического определения Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) с кармоазином ($n=3$; $P=0,95$)

Вода (определяемые металлы)	Концентрация М, мг/дм ³	
	Введено	Найдено
Шахтная (Mn, Cr, V)	Mn	
	0,30	0,64±0,07 0,35±0,05
	Cr	
	0,45	0,49±0,04
	V	
	0,25	0,31±0,06
Артезианская (Mn, Cr, Se)	Mn	
	0,25	0,34±0,04
	Cr	
	0,40	0,48±0,09
	Se	
	0,0012±0,0002	

Для определения Se проводили его предварительное экстракционное концентрирование. При этом следует отметить, что, как правило, определение Se с КАН в питьевых водах не проводят. Данный метод приведен в работе с целью показать, что его определению с КАН не мешают большинство сопутствующих элементов, как и сам Se не мешает определению Mn, Cr, V в реальных объектах.

Построение градуировочного графика для определения V(V). В ряд стаканов на 50 см³ вносили соответственно по 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 см³ V(V) (1·10⁻³ моль/дм³), устанавливали рН 0, затем добавляли по 15 см³ кармоазина (1·10⁻³ моль/дм³) и снова корректировали рН 0, нагревали растворы в течение 15 – 20 мин на водяной бане. Далее их переносили в ряд мерных колб на 50 см³, добавляли в каждую по 12,5 см³ этилового спирта, доводили объем дистиллированной водой и перемешивали. Измеряли оптическую плотность в диапазоне $\lambda = 365$ нм по отношению к соответствующей концентрации кармоазина. Строили график зависимости в координатах $A = f(C_M)$.

Определение V(V) в модельных растворах сточных вод металлургического производства. Отобранную пробу воды фильтровали для устранения механических примесей. Аликвоту 10÷25 см³ в зависимости от содержания ванадия переносили в стакан. Дальнейшее выполнение анализа проводили как при построении градуировочного графика. Содержание V(V) определяли по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика для определения Mn (VII). В ряд стаканов на 50 см³ вносили соответственно по 1; 2; 3; 4; 5; 6 см³ Mn (VII) (1·10⁻³ моль/дм³), устанавливали рН 2, затем добавляли по 6 см³ кармоазина (1·10⁻³ моль/дм³) и снова корректировали рН 2. Растворы переносили в ряд мерных колб на 50 см³, доводили объем водой с рН 2 и перемешивали. Измеряли оптическую плотность в диапазоне $\lambda = 370$ нм по отношению к соответствующей концентрации кармоазина. Строили график зависимости в координатах $A = f(C_M)$.

Определение Mn (VII) в модельных растворах сточных вод химического производства. Отобранную пробу воды фильтровали для устранения механических примесей. Для перевода ионов Mn (II) в Mn (VII) к пробе добавляли избыток висмутата натрия, после чего фильтровали для устранения механических примесей непрореагировавшего окислителя. Аликвоту 25÷50 см³ в зависимости от содержания металла переносили в стакан. Дальнейшее выполнение анализа проводили как при построении градуировочного графика. Содержание Mn (VII) определяли по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика для определения Cr(VI). В ряд стаканов на 50 см³ вносили соответственно по 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 см³ Cr(VI) (1·10⁻³ моль/дм³), устанавливали рН 2, затем в каждую добавляли по 21 см³ кармоазина (1·10⁻³ моль/дм³) и снова корректировали рН 2. Растворы переносили в ряд мерных колб на 50 см³ и нагревали в течение

15 мин на водяной бане. После охлаждения доводили объем дистиллированной водой и перемешивали. Измеряли оптическую плотность в диапазоне $\lambda = 630$ нм по отношению к соответствующей концентрации кармоазина. Строили график зависимости в координатах $A = f(C_M)$.

Определение Cr(VI) в модельных растворах сточных вод металлургического производства. Отобранную пробу воды фильтровали для устранения механических примесей. Аликвоту $5 \div 15$ см³ в зависимости от содержания металла переносили в стакан. Дальнейшее выполнение анализа проводили как при построении градуировочного графика. Содержание Cr(VI) определяли по градуировочному графику.

При определении общего содержания хрома к пробе воды добавляли избыток висмутата натрия для перевода Cr(III) в Cr(VI). Пробу фильтровали для устранения механических примесей непрореагировавшего окислителя.

Предлагаемые методики отличаются простотой выполнения, недорогим оборудованием и не требуют использования токсических органических растворителей.

Выводы. Итак, определяющими параметрами реакций комплексообразования ионов металлов переменной валентности с кармоaziном, сопровождающихся взаимным окислением – восстановлением, являются значения ОВП редокс-пар металлов, и, как следствие, их реакционная способность, а также кислотность среды и температура. Поэтому значения этих параметров для изученных систем могут играть роль прогностических в случае необходимости количественного определения рассматриваемых металлов при их совместном присутствии. В реальных водных объектах указанные поливалентные металлы могут одновременно находиться в разных степенях окисления, в связи с этим возникает необходимость предварительного перевода низших степеней окисления в высшие [4], что позволяет определять общее содержание сосуществующих окислительно-восстановительных форм одного и того же металла. Причем большинство мешающих ионов макроосновы, характерных для водных многокомпонентных объектов, не вступают во взаимодействие с кармоaziном из-за небольшого значения ОВП их редокс-пар, что в основном и определяет селективность реакций комплексообразования кармоазина по отношению к Mn(VII), Cr(VI), Se(VI) и V(V). Учитывая вышеизложенное, кармоазин может быть использован в качестве единого органического редокс-реагента для спектрофотометрического определения ряда металлов в их высших степенях окисления при совместном

присутствии в достаточно широком диапазоне концентраций в водах различных категорий. К тому же предлагаемый редокс-реагент, с эколого-экономической точки зрения, является вполне доступным и малотоксическим, так как принадлежит к группе широко используемых красителей в пищевой (Е 122) [19] и фармацевтической промышленности [20].

Резюме. Для спектрофотометричного визначення мангану, хрому, селену і ванадію у водах різних категорій при їх сумісній присутності запропоновано єдиний редокс-реагент кармоазін. Встановлено, що основними параметрами реакцій комплексоутворення зазначених іонів металів з кармоазіном, які визначають його вибірковість, є величина окислювально-відновного потенціалу редокс-пар металів, кислотність середовища і температура. Показано, що іони макрооснови, характерної для водних об'єктів не заважають визначенню мангану, хрому, селену і ванадію в широкому діапазоні концентрацій.

A.N. Chebotaryov, K.V. Raboshvil, D.V. Snigur, A.A. Polischuk

KARMOAZIN AS A REDOX REAGENT FOR Mn, Cr, Se AND V SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION IN THE WATERS OF DIFFERENT CATEGORIES

Summary

The single redox reagent karmoazin for manganese, chromium, selenium and vanadium spectrophotometric determination in the water was proposed. It was established that the main karmoazin reactions parameters with the metal ions that determine its selectivity are value of the redox potential, acidity and temperature. It is shown that the makrobase ions that are characterized for waters don't interfere manganese, chromium, selenium and vanadium determination in the wide concentration range.

Список использованной литературы

- [1] *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 320 с.
- [2] *Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. и др.* Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп / Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.

- [3] *Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2011. – 407 с.*
- [4] *Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.*
- [5] *Rezaei B. // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 11. – С. 1165 – 1169.*
- [6] *Яцків О.С., Пацай І.О. // Методи и об'єкти хім. аналізу. – 2009. – 4, № 1. – С. 43 – 47.*
- [7] *Kadriye O. Saygi, Esra Melek, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak // Talanta. – 2007. – 71, N 3. – P. 1375 – 1381.*
- [8] *Kumar Suresh K., Suvardhan K., Krishnaiah L., Rekha D., Kiran K., Janardhanam K., Jayaraj B., Chiranjeevi P. // Ibid. – 2007. – 71, N 2. – P. 588 – 595.*
- [9] *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты хим. анализа. – 2010. – 5, № 3. – С. 172 – 178.*
- [10] *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // Укр. хім. журн. – 2008. – 74, № 7. – С. 7 – 12.*
- [11] *Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Там же. – 2013. – 79, № 8. – С. 85 – 89.*
- [12] *Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Там же. – 2012. – 78, № 3. – С. 25 – 31.*
- [13] *Набиванець Б.И., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.*
- [14] *Кунцева Н.К., Карташова А.В., Чамаев А.В. // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 8. – С. 886 – 893.*
- [15] *Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.*
- [16] *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267 с.*
- [17] *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Вісн. Харк. ун-ту, Хімія. – 2008. – 16, №39. – С. 136-141.*
- [18] *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.*
- [19] *Aguilar F., Charrondiere U.R., Dusemund B. et al. // Eur. Food Safety Authority J. – 2009. – 7, N 11. – P. 1332 – 1372.*
- [20] *Jaworska M., Szulińska Z., Wilk M., Anuszevska E. // J. Chromatogr., A. – 2005. – 1081. – P. 42 – 47.*

Поступила в редакцию 07.04.2014 г.