

Т.Н. Симонова, В.А. Дубровина, Ю.А. Складорова

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (III) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Предложена экстракционная система изопропиловый спирт—вода—сульфат аммония—ПАР для избирательного извлечения и спектрофотометрического определения хрома (III) в присутствии хрома (VI). Предел обнаружения составляет 1.4 мкг/дм<sup>3</sup>. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.06. Продолжительность определения — 20 мин.

**ВВЕДЕНИЕ.** Содержание хрома (VI) и хрома (III) определяют в объектах окружающей среды, технологических растворах, что обусловлено различной токсичностью форм хрома, биодоступностью и реакционной способностью. ПДК для хрома (III) в воде составляет 0.5, а для вод водоемов рыбохозяйственного назначения — 0.07 мг/дм<sup>3</sup>. Хром (III) обычно определяют по разности общего содержания хрома и хрома (VI) [1].

Для отдельного определения хрома (VI) и хрома (III) используют методы инверсионной вольтамперометрии, хемилюминесценции, спектрофотометрии и др. [2—4]. Определение химических форм хрома методами атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проводят после их предварительного разделения экстракцией, сорбцией, капиллярным электрофорезом и др. [4].

Нами предложен метод отделения хрома (VI) от хрома (III), основанный на извлечении соединения хрома (VI) с дифенилкарбазидом (ДФК) водорастворимыми экстрагентами с последующим фотометрированием экстракта [5, 6]. Определение хрома (III) с хелатообразующими реагентами в водной фазе после экстракции хрома (VI) затруднено в связи с высокой солевой концентрацией. Эффективная экстракция из таких растворов возможна при высоких концентрациях фотометрических реагентов [7]. Вместе с комплексами металлов в органическую фазу в значительных количествах переходят органические реагенты, что затрудняет фотометрическое определение металлов. Поэтому исследования были направлены на поиск экстракционной системы для отделения и определения хрома (III) в присутствии хрома (VI).

Для определения микропримесей хрома (III) используют экстракцию его комплекса с 4-(2-пири-

дилазо)резорцином (ПАР) органическими основаниями в хлороформе в присутствии комплексона III [9, 10]. Определению мешает хром (VI). Недостатком данного метода является длительность анализа (комплекс получают в течение 125 мин), применение токсичных экстрагентов. Опасность экстрагентов можно снизить применением двухфазных водных систем на основе полимеров, спиртов, используемых для разделения, концентрирования редких, цветных, драгоценных и других металлов [7, 8]. Экстракция комплекса хрома (III) с ПАР в двухфазных водных системах до наших исследований в литературе не описана.

Цель данной работы — изучение экстракции комплекса хрома (III) с ПАР водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе ускоренной методики экстракционно-фотометрического определения его в воде в присутствии хрома (VI). Выбор метода спектрофотометрии обусловлен простотой аппаратного оформления, экономичностью, широким интервалом определяемых концентраций.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В работе использовали этиловый спирт ректифицированный, изопропиловый спирт, полиэтиленгликоли ПЭГ-115 и фирмы Loba Chemie с молярной массой 2000 (ПЭГ-2000). В качестве высаливателей применяли сульфат аммония (х.ч.), нитрат (ос.ч.), хлорид натрия (х.ч.), карбонат (х.ч.), гидрокарбонат (х.ч.), фосфат натрия (х.ч.). Сульфат аммония дополнительно очищали перекристаллизацией из воды. Стандартный раствор хрома готовили растворением точной навески  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации х.ч. в дистиллированной воде. Раствор ПАР (фирмы Panreac с содержанием основного вещества >99 %) готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде.

Спектрофотометрические измерения прово-

дили на фотоколориметре КФК-3, атомно-абсорбционные — на спектрофотометре Solaar MQZ с электротермической атомизацией. ИК-спектры регистрировали в области 4000—400 см<sup>-1</sup> в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 фирмы Thermo Nicolet.

Для получения комплекса хрома (III) с ПАР в термостойкий стакан помещали раствор, содержащий хром (III), ацетатный буферный раствор с рН 5,0, ПАР и дистиллированную воду до общего объема 25 см<sup>3</sup>. Раствор нагревали на кипящей водяной бане [13] в течение определенного времени и после охлаждения до комнатной температуры доводили объем до 25 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Время развития окраски составило 30 мин (рис. 1, кривая 1). Для ускорения реакции взаи-

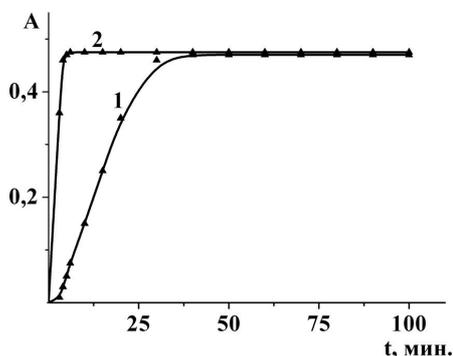


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора комплекса хрома (III) с ПАР от времени нагревания ( $C(\text{Cr(III)}) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C(\text{ПАР}) = 3,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $C(\text{NaHCO}_3) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>): 1 — без  $\text{NaHCO}_3$ ; 2 — в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ .

модействия хрома (III) с ПАР ее проводили в присутствии гидрокарбонат-ионов, каталитическое действие которых было установлено при образовании комплекса с ксиленоловым оранжевым [11]. Нами установлено, что в присутствии гидрокарбонат-ионов при нагревании на кипящей водяной бане при рН 8,3 время образования комплекса составляет 5 мин (рис. 1, кривая 2), что в 6 раз меньше по сравнению с нагреванием в этих условиях без  $\text{NaHCO}_3$  (рис. 1, кривая 1). Каталитическое действие гидрокарбонат-иона заключается в ослаблении связей иона хрома с атомами кислорода воды, что способствует увеличению скорости вхождения ПАР во внутреннюю координационную сферу иона хрома (III) через стадию образования растворимого в воде карбонатного комплекса [11]. Предварительными опытами установлена концентрация гидрокарбонат-ионов:

$C(\text{HCO}_3^-) = 0,11—0,62$  моль/дм<sup>3</sup>. В этих условиях устраняется мешающее влияние хрома (VI).

В качестве высаливателей исследованы соли, анионы которых оказывают явно выраженное структурирующее ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) действие на воду [7] и образуют комплексы с хромом (III) различной устойчивости в соответствии с рядом:  $\text{OH}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  [1]. Влияние концентрации высаливателя на расслаивание фаз зависит от его природы, обусловленной радиусом гидратной оболочки, отношением заряда к радиусу и зарядом, которые коррелируют с энергией гидратации. Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 2,6–3,2, нитрата натрия — 7,4–7,6, хлорида натрия — 3,3–5,2, фосфата натрия — 0,5–0,7, карбоната калия — 1,3 и гидрокарбоната калия — 0,7 моль/дм<sup>3</sup> в смеси. Верхняя концентрационная граница обусловлена растворимостью соли в воде, нижняя — отсутствием разделения фаз. Для всех высаливателей соотношение водной и органической фаз 3:1 является оптимальным для извлечения хрома (III), при котором объем выделившейся органической фазы соответствует объему введенного экстрагента и разделение фаз происходит в течение 0,5—1 мин.

Для полного извлечения хрома (III) изучали влияние рН среды, концентрации реагента и экстрагента, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий комплекс хрома (III) с ПАР, прибавляли комплексон III для маскирования Fe(II), Ni(II), Cu(II) и др., необходимое количество высаливателя, серную кислоту или гидроксид натрия для создания рН среды и 10 см<sup>3</sup> экстрагента (изопропиловый спирт, полиэтиленгликоль). Экстракционное равновесие достигается в течение 1 мин.:

t, мин	0,25	0,5	1	2	5
R, %	89	95	98	98	98

Содержание хрома в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами.

Нами установлено, что комплекс хрома (III) с ПАР практически полностью извлекается ( $R = 96—98\%$ ) изопропиловым спиртом, полиэтиленгликолем ПЭГ-115, ПЭГ-2000 в присутствии различных высаливателей (табл. 1). Но электролит NaCl, существенно не влияющий на структуру воды, не высаливает ПЭГ [7]. Этиловый спирт, обладая высокой гидрофильностью, не образует в данных ус-

Т а б л и ц а 1

**Экстракция комплекса хрома (III) с ПАР водорастворимыми экстрагентами** ( $C(\text{Cr(III)})=1.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C(\text{ПАР})=3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН 8–10,  $V_{\text{в.ф}}/V_{\text{о.ф}}=3:1$ )

Условия высаливания		Изопропиловый спирт	Этиловый спирт	ПЭГ-115	ПЭГ-2000
Высаливатель	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R$ , %			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.8	98	94	96	97
NaNO <sub>3</sub>	7.5	98	—*	96	96
KHCO <sub>3</sub> +	0.7	98	—*	97	97
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.3		—*		
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.6	96	—*	97	97
NaCl	4	97	—*	—*	—*

\* Система не расслаивается.

ловиях расслаивающихся систем с NaNO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, смеси KHCO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В присутствии сульфата аммония объем выделившейся органической фазы этилового спирта меньше объема вводимого экстрагента. В связи с этим степень извлечения комплекса этанолом ( $R=94\%$ ) меньше по сравнению с изопрпиловым спиртом. В дальнейших исследованиях в качестве экстрагентов применяли изопрпиловый спирт и полиэтиленгликоль. Экстракционная способность исследованных экстрагентов сопоставима с экстракционной способностью органических оснований в хлороформе.

Высокая устойчивость исследуемого комплекса позволяет применять в качестве высаливателей соли с сильными комплексообразующими свойствами по отношению к хрому (III) — фосфат натрия, гидрокарбонат и карбонат калия.

Следует отметить, что без ПАР хром (III) не извлекается в органическую фазу из концентрированных сульфатных, фосфатных, карбонатных растворов, что, возможно, связано с образованием устойчивых высокозарядных ацидокомплексов типа:  $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ . Из концентрированных нитратных растворов без ПАР он извлекается на 56%. Для дальнейших исследований в качестве высаливателя выбран сульфат аммония, обеспечивающий практически полное извлечение хрома (III) всеми изученными экстрагентами и более четкое и быстрое разделение фаз по сравнению с другими высаливателями.

Максимальная степень извлечения хрома (III)

с ПАР ( $R \sim 98\%$ ) изопрпиловым спиртом и ПЭГ наблюдается в широком диапазоне рН 4–11 (рис. 2, кривая 1), который обусловлен кислотно-основными свойствами реагента и гидролизом соединений хрома. Следует отметить, что в условиях извлечения хрома (III) при рН 6–11 хром (VI) не экстрагируется и не мешает определению хрома (III) (рис. 2, кривая 2). Хром (III) наиболее полно извлекается в интервале концентраций ПАР  $(2.7\text{—}6.0) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 3).

Состав комплекса на примере изопрпилового спирта изучали методами сдвига равновесий, спектрофотометрии в видимой области, ИК-спектроскопии в оптимальных условиях при рН 8.3. Результаты исследований зависимости степени извлечения хрома (III) от концентрации ПАР использовали для определения состава комплекса методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения хрома от концентрации ПАР равен

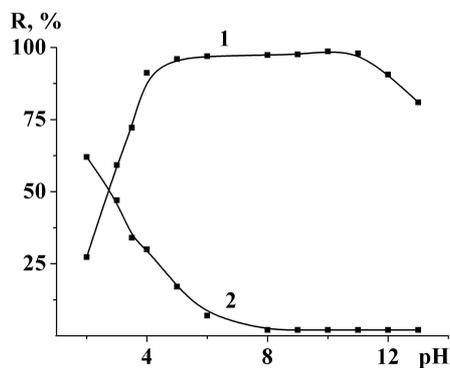


Рис. 2. Зависимость степени извлечения хрома от рН среды ( $C(\text{Cr})=1.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C(\text{ПАР})=3.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>): 1 — хром (III); 2 — хром (VI).

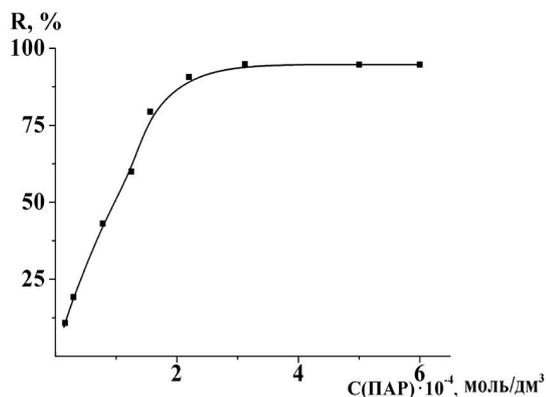


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Cr (III) от концентрации реагента.  $C(\text{Cr(III)}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН 8.3.

двум. В экстрагируемое соединение входит комплекс  $[\text{CrR}_2]$ , где R — двузарядный анион ПАР. Аналогичным образом определяли количество молекул изопропилового спирта в соединении. Для этого изучали степень извлечения хрома (III) толуол-изопропанольными растворами. Чистый толуол не экстрагирует комплекс хрома (III) с ПАР. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения хрома (III) от концентрации спирта равен двум. Соотношение  $\text{Cr} : \text{ПАР} : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1:2:2$ .

Для подтверждения состава исследуемого соединения проведены спектрофотометрические исследования. Максимум полосы поглощения экстрагируемого соединения и комплекса в водной фазе совпадает и находится при 535 нм (рис. 4), что соответствует комплексу Cr(III) с ПАР состава 1:2 [12]. Увеличение оптической плотности экс-

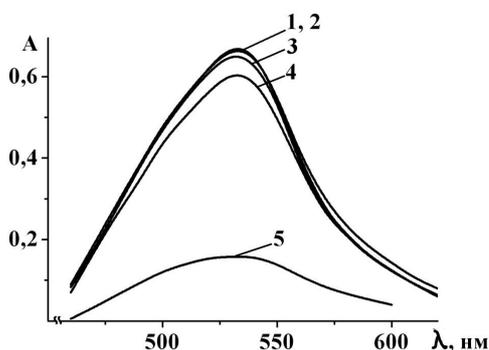


Рис. 4. Спектры поглощения комплекса хрома (III) с ПАР в органической (1 — ПЭГ-2000, 2 — ПЭГ-115, 3 — изопропиловый, 4 — этиловый спирт) и водной (5) фазе ( $C(\text{Cr(III)}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C(\text{ПАР}) = 3.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН 8.3).

тракта в 4 раза по сравнению с водной фазой происходит за счет абсолютного концентрирования, действия ПЭГ как неионогенного ПАВ, сольватацией комплекса молекулами растворителя. Анионный характер комплекса подтверждается изучением его в реакции с солью четвертичного аммониевого основания — цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТА-Br) в хлороформе, в присутствии которого окрашенное соединение полностью переходит в органическую фазу. Без ЦТА-Br комплекс Cr(III) с ПАР не экстрагируется.

В ИК-спектрах насыщенного экстракта комплекса хрома (III) с ПАР наблюдаются полосы поглощения, характерные для ПАР, в области 1592 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), 1297 ( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ ), 1574 ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ ,  $\delta_{\text{O}-\text{H}}$ ), 1244 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{C}-\text{O}}$ ,  $\delta_{\text{C}-\text{N}}$ ,  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ ). По сравнению с хо-

лостым опытом в экстракте хрома (III) появляется новая полоса при 1390 см<sup>-1</sup>, возможно, связанная с деформацией связи N=N вследствие координирования хрома с атомом азота азо-группы. Появление такой полосы характерно для комплексов ПАР с ванадием, кобальтом, ниобием и др. [12].

Предполагаемый состав экстрагируемого соединения можно представить следующим образом:  $\text{Kt}[\text{CrR}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (R — двузарядный анион ПАР, Kt —  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). По данным билогарифмической зависимости коэффициента распределения хрома (III) от концентрации ПАР рассчитана константа экстракции исследуемого соединения, которая составила  $(6.8 \pm 0.9) \cdot 10^8$ .

На основании проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения Cr(III) с ПАР с применением водорастворимых экстрагентов. Прямолинейная зависимость наблюдается в интервале 0.5—50 мкг Cr. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 1.4 мкг/дм<sup>3</sup>.

ПАР является реагентом группового действия, поэтому определению хрома в водных растворах мешают многие металлы: кобальт, никель, железо, марганец, ванадий и др. [12]. Нами установлено повышение избирательности реакции хрома (III) с ПАР в экстракционном варианте в присутствии Fe(III), Ni(II), Ce(III), Sc(III), U(VI), Cu(II), Al(III), Mg(II), что связано с образованием высокозарядных ацидокомплексов  $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  и др., различной устойчивостью комплексов с ПАР в присутствии сульфата аммония и способностью к сольватации молекулами экстрагента. Допустимое соотношение для Al(III) и Mg(II) составляет 1:500, Cu(II) — 1:250, Sc(III), Ce(III), U(VI) — 1:20, Fe(III) — 1:10, Ni(II) — 1:5. По данным работы [10] для повышения избирательности экстракционно-фотометрического определения хрома (III) с ПАР в присутствии органического основания в хлороформе вводят комплексон III. Введение комплексона III в изученную систему позволило повысить избирательность предлагаемой методики: допустимое соотношение для Fe(III), Cu(II), Ni(II) составило 1:500. Образующиеся при этом окрашенные комплексонаты Fe(III), Cu(II), Ni(II) не экстрагируются изопропиловым спиртом. Хром (VI) не мешает определению хрома (III) с ПАР при соотношении Cr(III) : Cr(VI) = 1:150. Определению мешает кобальт. Чтобы учесть его влияние, раствор сравнения не кипятят. Методика также позволяет определять содержание хрома (VI) в вод-

Т а б л и ц а 2

Правильность экстракционно-фотометрического определения хрома (III) ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

Анализируемая вода	Метод анализа	Введено	Найдено, $\bar{C} \pm \delta$	$S_r$
			мг/дм <sup>3</sup>	
Модельный раствор (Fe, Ni, Al и др.)	Предложенный метод	0.020	0.019 ± 0.001	0.05
		0.100	0.101 ± 0.004	0.04
	Атомно-абсорбционный	0.020	0.020 ± 0.001	0.04
		0.100	0.098 ± 0.005	0.05
Модельный раствор (Cr(VI), Fe, Ni, Al и др.)	Атомно-абсорбционный	0.020	0.020 ± 0.001	0.05
		0.100	0.099 ± 0.004	0.04
Шахтная вода “Красноармейская западная № 1”	Предложенный метод	0.020	0.020 ± 0.001	0.06
		—	<0.002	
Р. Бахмутка	Предложенный метод	0.010	0.010 ± 0.001	0.05
		—	<0.002	

Т а б л и ц а 3

Результаты определения хрома (III) и хрома (VI) в сточных водах металлургических производств ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

Анализируемая вода	$\bar{C} \pm \delta$ , мг/дм <sup>3</sup>			
	Cr(III)	$S_r$	Cr(VI)	$S_r$
Сброс № 1*	0.112 ± 0.006	0.05	0.0047 ± 0.0002	0.04
Сброс № 2*	0.068 ± 0.003	0.05	<0.0005	

\* Сброс сточных вод металлургических производств.

ной фазе после отделения хрома (III) экстракционно-фотометрическим методом с ДФК, как описано в работе [5].

Экстракционно-фотометрическое определение хрома (III) в воде проводили следующим образом. Отбор проб воды и подготовку к анализу осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52962-2008. В термостойкий стакан помещали 50—100 см<sup>3</sup> анализируемой воды, прибавляли необходимое количество раствора гидрокарбоната калия и ПАР. Нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения до комнатной температуры раствор количественно переносили в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, прибавляли ЭДТА для маскирования Fe(III), Cu(II), Ni(II) и др., сульфат аммония, необходимый для

расслаивания фаз, и 20 см<sup>3</sup> изопропилового спирта (полиэтиленгликоля). Экстрагировали в течение 1 мин. После расслаивания фаз экстракт переносили в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряли через 5 мин относительно раствора холостого опыта при длине волны 535 нм. Содержание хрома (III) определяли по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Правильность разработанной методики экстракционно-фотометрического определения хрома (III) проверена методом “введено—найде-но” и сравнением с атомно-абсорбционным методом (табл. 2). Методика была апробирована при определении хрома (III) и хрома (VI) в

сточных водах металлургических производств (табл. 3).

Предложенная методика экстракционно-фотометрического определения хрома (III) в присутствии хрома (VI) отличается простотой, экспрессностью (продолжительность определения 20 мин), хорошей воспроизводимостью ( $S_r=0.04—0.06$ ), применением малоопасных, доступных экстрагентов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано екстракційну систему ізопропіловий спирт—сульфат амонію—вода—ПАР для вибіркового вилучення та спектрофотометричного визначення хрому (III) в присутності хрому (VI). Межа визначення хрому (III) з ПАР складає 1.4 мкг/дм<sup>3</sup>. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0.06. Тривалість визначення — 20 хв.

SUMMARY. The extraction system ethyl (isopropyl) alcohol—water—ammonium sulphate—PAR was suggested for selective extraction, spectrophotometric determination of chromium (III) at presence of chromium (VI). The detection of limit is 1.4 mg/cm<sup>3</sup>. The relative standard deviation is not greater than 0.06. The duration of determination is 20 min.

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
2. Bobrowski A., Bas B., Dominik J. et al. // Talanta. -2004. -63. -P. 1003—1012.
3. Линник П.Н., Лецинская А.А., Набиванец Б.И. //

- Гидробиол. журн. -1989. -**25**, № 2. -С. 88—93.
4. *Kalembkiewicz J., Soco E.* // *Wiadomosci.* -2002. -**56**, № 9-10. -Р. 857—875.
5. Пат. Укр. № 3896 -Опубл. 15.12.2004; Бюл. №12.
6. *Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Денисова Л.И.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. -2010. -**53**, № 8. -С. 22—25.
7. *Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. -1989. -**44**, № 8. -С. 1368—1373.
8. *Шевчук И.А., Махно А.Я.* // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 4. -С. 398—401.
9. *Anjaneyulu Y., Reddy M.R.P., Kavipurapu C.S.* // *Analyst.* -1986. -**111**. -Р. 1167—1169.
10. *Yotsuyanagi T., Takeda Y.* // *Anal. Chim. Acta.* -1973. -**67**. -Р. 297—306.
11. *Панталер Р.П., Пуляева И.В.* // Журн. аналит. химии. -1979. -**34**, № 2. -С. 287—291.
12. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
13. *Гень Л.И., Голубицкий Г.Б., Иванов В.М и др.* // Журн. аналит. химии. -1986. -**41**, № 9. -С. 1564—1569.

Донецкий национальный университет

Поступила 04.05.2011