

Визначення алюмінію у природних водах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС)

С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева

Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет",
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, ssukharev@ukr.net

Надійшла: 5 липня 2013 р / Затверджено до друку: 17 вересня 2013 р.

Запропонована та апробована методика визначення вмісту алюмінію у природних водах, методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії з використанням хімічних модифікаторів на основі ацилгідрозонів пірроиноградної кислоти та нітрату нікелю. Методика характеризується високою чутливістю та відтворюваністю, проста у виконанні і не потребує пробопідготовки (межа виявлення алюмінію 0.003 мг/дм³). Встановлено механізм дії модифікаторів при визначенні алюмінію методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії. Результати визначення вмісту алюмінію у воді малих річок територій пралісів Закарпаття можуть бути використані як фонові концентрації при оцінці стану інших річок регіону, що підвищує ефективність екологічного менеджменту.

S.M. SUKHAREV, O.Yu. SUKHAREVA. DETERMINATION OF ALUMINUM IN NATURAL WATERS BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY (ETAAS). *The new procedure electrothermal atomic absorption spectroscopy with the use of acylhydrazones of pyrroic acid and nickel nitrate as chemical modifiers for determination of aluminum in natural water have been developed and tested. The proposed procedure is simple, not needs a sample preparation and has a high sensitivity and reproducibility (detection limit of aluminum 0.003 ppm). The mechanism of modifiers action during the determination of aluminum by electrothermal atomic absorption spectroscopy has been studied. The results of the aluminum determination in water of small rivers of Transcarpathian primeval forests can be used as the background concentrations in application to others rivers of the region for improvement of environmental management quality.*

Ключові слова: атомно-абсорбційна спектроскопія, хімічні модифікатори, алюміній, природні води, малі річки, праліси.

Keywords: atomic-absorption spectroscopy, chemical modifiers, aluminum, natural waters, small rivers, primeval forests.

Сполуки алюмінію є поширеними у природі, проте внаслідок їх токсичності [1, 2], контроль їх вмісту в об'єктах довкілля, у тому числі природних водах, є актуальним. Особливу роль в цьому контексті відіграють малі річки, басейни яких охоплюють територію ялиново-ялицево-букових пралісів, які можна розглядати як еталонні природні екосистеми [3, 4]. Вміст сполук металів у водах цих річок можна розглядати як фонові концентрації з урахуванням геохімічних умов території та топографічних факторів [5], що можна використати для встановлення нормативів стану для водних об'єктів регіону.

В той же час, визначення вмісту алюмінію у природних водах на рівні фонових концентрацій потребує або попереднього його концентрування, що вносить свій внесок у похибку аналізу, або підвищення чутливості методик його визначення [6, 7].

Серед методів визначення алюмінію найбільшого значення має спектрофотометрія з використанням органічних реагентів [8-10], проте

внаслідок недостатньої вибіркової таких кольорових реакцій і включення стадій розділення чи/та маскування [11, 12], методики спектрофотометричного визначення алюмінію є достатньо трудомісткими. В той же час метод атомно-абсорбційної спектроскопії для визначення алюмінію використовується недостатньо широко, що зумовлено як невисокою чутливістю по відношенню до алюмінію, так і недостатньою відтворюваністю аналітичного сигналу [13, 14]. Крім того, часто потребується усунення матричних завад, для чого застосовують хімічні модифікатори [15-17]. Для визначення алюмінію методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС) запропоновано кілька органічних модифікаторів [18, 19], проте вони недостатньо ефективні для прямого визначення фонових концентрацій алюмінію у природних водах з достатньо складною матрицею. Тому пошук нових модифікаторів для прямого визначення алюмінію у природних водах методом ЕТААС є актуальним.

Метою даної роботи є з'ясування характеру модифікуючої дії ацилгідразонів пірвіноградної кислоти та нітрату нікелю при визначенні алюмінію методом ЕТААС, а також розробка та апробація методик прямого визначення вмісту алюмінію у природних прісних водах.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Визначення алюмінію методом ЕТААС проводились на атомно-абсорбційному комплексі КАС-120.1 (спектрометр С-115М виробництва АТ "СЕЛМІ" м. Суми та приставка "Графіт-2") з дейтерієвим коректором фону. Дозування розчину проби здійснювалося автоматичним дозатором (10-20 мкл), використовували звичайні графітові кювети без платформи та спеціального покриття, захисний газ – високочистий аргон. Джерелом резонансного випромінювання слугувала лампа порожнистого катоду з $\lambda_{\text{рез}} = 309,3$ нм, ширина щілини – 0.4 нм, температура атомізації – 2700°C ($\tau = 3$ с), температура термообробки в межах 300-1200°C ($\tau = 5-15$ с) у потоці аргону визначалась встановленими закономірностями. Використовували дві послідовні стадії висушування: при 80°C $\tau = 20$ с; при 130°C – 10 с, очистку кювети проводили при 3000°C протягом 3 с.

Вихідний стандартний розчин алюмінію готували із державного стандартного зразка ДСЗУ 022.76-98, а робочі стандартні розчини меншої концентрації – відповідним розведенням вихідного.

Як хімічні модифікатори використовували поєднання натрієвих солей бензоїлгідразону пірвіноградної кислоти (БГПВ) та ізонікотиноїлгідразону пірвіноградної кислоти (ІГПВ), які показали кращу ефективність серед сполук цього класу [19], з нітратом нікелю (НН). Вихідні водні розчини органічних модифікаторів та нітрату нікелю (0.01 моль/дм³) готували розчиненням точної наважки реагентів, розчин нітрату нікелю підкислювали до рН \approx 1 нітратною кислотою. Всі використані реагенти мали кваліфікацію не нижче "чда". Зважування проводили на аналітичних терезах "Sartorius Talent".

Ефективність модифікаторів оцінювали через зміну величини абсорбційності алюмінію (як величина, так і площа аналітичного сигналу) згідно [18]:

$$\Delta A = \frac{A}{A_0},$$

де A та A_0 – відповідно абсорбційність алюмінію в присутності та відсутності модифікатора з урахуванням поглинання контрольного досліджу.

Дослідження проміжних продуктів термічного розкладу модифікаторів у присутності алюмінію проводили на дериватографі "OD-102" в

середовищі аргону з швидкістю нагріву $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ та рентгенівському дифрактометрі "ДРОН-3М". Комплекси алюмінію та нікелю з БГПВ (ІГПВ) досліджували методами ІЧ-спектроскопії ("Specord IR-75"), ¹H-ЯМР-спектроскопії ("Varian VXR-300" у (CD₃)₂SO з внутрішнім стандартом тетраметилсиланом).

Зразки проб вод відбирались з малих річок, басейни яких охоплюють територію пралісів Закарпаття, згідно [20] протягом року щомісячно в періоди "малої" води. Проби води досліджувалися без консервації безпосередньо після відбору і відділення завислих речовин шляхом центрифугування. Визначення вмісту алюмінію проводили в таких річках: Синявка, Ільницька, Іршава та Боржава (територія національного природного парку "Зачарований край" – букові праліси); Лубня, Уличка, Швидкий потік та Вишка (територія національного природного парку "Ужанський" – букові праліси); Озерянка, Сухар, Слобода та Теремля (територія національного природного парку "Синевир" – ялиново-ялицеві праліси); Чорна Тиса (територія Карпатського біосферного заповідника – ялиново-ялицеві праліси). Досліджувані річки або їх ділянки характеризують високою швидкістю течії (7-22 км/год), значним перепадом висот (6-90 м/км) і невисоким рівнем замулювання.

Дослідження проводили в два етапи. Перший – вивчення впливу хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал алюмінію при визначенні його методом ЕТААС та з'ясування механізму дії модифікаторів. Другий етап – розробка та апробація методики визначення вмісту алюмінію у природних водах методом ЕТААС, систематизація інформації щодо фонового вмісту алюмінію у воді малих річок територій пралісів Закарпаття.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В роботі [19] було показано, що при використанні модифікаторів БГПВ чи ІГПВ для визначення алюмінію методом ЕТААС проходить зростання величини аналітичного сигналу алюмінію ($\Delta A=2.7-2.8$) та його відтворюваності, причому модифікатори ефективні лише у кислому середовищі. Максимальна температура термообробки з використанням зазначених модифікаторів складає 550°C, що дозволяє усунути матричний вплив більшості органічних речовин, які можуть міститись у природних водах. Проте, вплив гумінових та фульвокислот при цьому практично не усувається, що було нами встановлено на модельних розчинах.

Поєднання органічних модифікаторів (БГПВ, ІГПВ) та НН призводить до підвищення величини та відтворюваності аналітичного сигналу алюмінію, причому максимальна температура термообробки зростає до 700°C, а поєднання

БГПВ+НН та ІГПВ+НН сприяє покращенню метрологічних характеристик методу ЕТААС. В умовах надлишку модифікаторів їх концентрація практично не впливає на атомно-абсорбційне визначення алюмінію. Результати досліджень представлені у табл. 1. Використання як модифікатора НН для визначення алюмінію малоефективне, що підтверджується даними табл. 1.

Зростання температури термообробки до 700°C (при поєднанні БГПВ+НН або ІГПВ+НН) дозволяє усувати вплив основних компонентів матриці досліджуваного об'єкту (без втрати аналіту), зокрема органічних кислот, в т.ч. гумінових і фульво, білкових речовин, вуглеводів, тощо. Наявність у розчині алюмінію та нікелю в присутності органічних речовин, які здатні до утворення комплексів з цими металами, може зумовлювати конкуруючі реакції комплексоутворення, проте в умовах надлишку органічних реагентів така конкуренція виключена. Тому впливом цього фактора на механізм дії модифікаторів можна нехтувати.

Для з'ясування характеру взаємодії реагуючих речовин та механізму дії модифікаторів, досліджувались комплексні сполуки алюмінію та нікелю з органічними реагентами (БГПВ, ІГПВ), а також проміжні продукти піролізу, які вилучали з графітових кювет після термообробки за певних температур.

Із водних розчинів у слабкокислому середовищі були синтезовані комплексні сполуки складу: $[Al(БГПВ)_2]^+Cl^-$, $[Al(ІГПВ)_2]^+Cl^-$, $[Ni(БГПВ)_2]$ та $[Ni(ІГПВ)_2]$. В складі комплексів ліганди реалізують амідогідразонову таутомерну форму, про що свідчать дані ІЧ- та H^1 -ЯМР-спектроскопії. В ІЧ-спектрах комплексів наявні смуги поглинання $\nu(N-H)$ у межах 3455-3464 cm^{-1} та $\nu(COO^-)$ при 1716-1722, 1667-1674 cm^{-1} , що підтверджує тридентатну координацію лігандів до центрального атому і амідогідразонову таутомерну форму реагентів. H^1 -ЯМР-спектри комплексів у $(CD_3)_2SO$ містять сигнал протону N-H-групи (синглет, 10.93 м.ч.), що підтверджує амідогідразонову таутомерну форму лігандів.

Таблиця 1. Вплив модифікаторів на атомно-абсорбційне визначення алюмінію ($n=6$; $P=0.95$)

Модифікатор	Концентрація модифікатору, моль/дм ³	$t_{пир}$, °C	A	S	ΔA
БГПВ*	0.001-0.003	550*	0.196-0.200*	0.008-0.009*	2.71*
ІГПВ*	0.001-0.003	550*	0.201-0.203*	0.007-0.008*	2.84*
БГПВ+НН	0.001+0.0005	700	0.335	0.007	4.47
	0.002+0.0005	700	0.331	0.006	
	0.003+0.0005	700	0.337	0.006	
	0.003+0.001	700	0.334	0.007	
	0.001+0.0005	700	0.328	0.006	
ІГПВ+НН	0.002+0.0005	700	0.334	0.007	4.39
	0.003+0.0005	700	0.332	0.007	
	0.003+0.001	700	0.334	0.006	
	0.001	350	0.093	0.011	

Примітка. $S_{Al(III)}$ – 0.2 мг/дм³; * – дані роботи [19]; S – стандартне відхилення; значення S при визначенні алюмінію без модифікаторів 0.012-0.015 (значення A_0 коливається в межах 0.075-0.029 в залежності від температури термообробки); $t_{пир}$ – максимальна температура термообробки (піролізу); ΔA – середні значення величини зміни аналітичного сигналу в присутності модифікаторів ($\pm 8\%$)

Таблиця 2. Дані термогравіметричних досліджень комплексу $[Al(БГПВ)_2]^+Cl^-$ у середовищі аргону

Mг, г/моль	t , °C	Фрагмент	Тип ефекту	Втрата маси, %		
				$\Delta m_{експ}$	$\Delta m_{розра}$	
472.82	155					
	180-	плавлення		–	–	
	185	HCl		7.93	7.70	
	255	2 C ₆ H ₆	ендо	32.59	33.01	
	310	2 CO ₂		18.97	18.58	
	380	2 CH ₃ -CN		17.56	17.32	
	480-	½NC-CN та ½ NCO-CN		12.24	12.65	
	530	Залишок ½ Al ₂ O ₃		10.65	10.74	
					99.94	100

Таблиця 3. Результати апробації запропонованої методики прямого визначення алюмінію у природних водах ($n=6$; $P=0.95$)

Зразок води (дата пробовідбору)	Знайдено Al, мкг/дм ³			
	Пропонованою методикою методом ЕТААС		Спектрофотометричною методикою [22]	
	$(\bar{X} \pm \delta)$	S_r	$(\bar{X} \pm \delta)$	S_r
<i>Територія Карпатського біосферного заповідника (Рахівський район)</i>				
р. Чорна Тиса (10.01.13)	8.07±0.51	0.063	8.39±0.60	0.072
<i>Територія НПП "Синевир" (Міжгірський район)</i>				
р. Сухар (11.02.13)	6.71±0.52	0.078	не знайдено	–
р. Слобода (10.01.13)	9.18±0.59	0.064	8.87±0.65	0.073
р. Озерянка (12.03.13)	10.83±0.65	0.060	11.44±0.71	0.062
р. Теремля (10.09.12)	14.65±0.79	0.054	14.29±0.74	0.052
<i>Територія НПП "Ужанський" (Великобережнський район)</i>				
р. Лубня (13.05.13)	7.71±0.55	0.071	8.04±0.65	0.081
р. Уличка (11.10.12)	11.42±0.64	0.056	10.97±0.69	0.063
р. Швидкий потік (10.06.13)	10.97±0.64	0.058	11.19±0.66	0.059
р. Вишка (13.11.12)	15.46±0.79	0.051	15.73±0.69	0.044
<i>Територія НПП "Зачарований край" (Іршавський район)</i>				
р. Синявка (11.12.12)	10.72±0.61	0.057	10.55±0.64	0.061
р. Ільничка (12.03.13)	12.34±0.64	0.052	12.49±0.62	0.050
р. Іршава (10.07.12)	14.15±0.75	0.053	14.33±0.69	0.048
р. Боржава (11.02.13)	19.41±0.93	0.048	19.28±0.75	0.039

Термогравіметричні дослідження комплексів у середовищі аргону показують, що при температурі більше 550°C продуктами розкладу комплексів є відповідні оксиди металів: Al₂O₃ та NiO. Вивчення проміжних продуктів піролізу комплексів металів у графітових кюветах методом рентгенофазового аналізу показує, що при температурах понад 720°C проходить часткове відновлення нікелю. Про це свідчать наявні рефлекси при $2\theta = 44.505$; 51.844 ; 76.366 , які характерні для металічного нікелю [17]. В табл. 2, як приклад, представлені дані термогравіметричного дослідження комплексу [Al(БГПВ)₂]⁺Cl⁻. Видно, що розклад комплексів у середовищі аргону супроводжується лише ендоефектами.

Виходячи з характеру термічних перетворень досліджуваних комплексів, механізми дії модифікаторів є наступними:

- якщо розглядати як модифікатори лише БГПВ(ІГПВ) при визначенні алюмінію методом ЕТААС [19], то на ранніх стадіях розкладу комплексів (до 250-270°C) проходить їх часткова деструкція, з утворенням проміжних радикалів, які активують карбонову поверхню кювети, так звані "розірвані зв'язки". Далі проходить часткова термостабілізація за рахунок утворення метастабільних координаційних сполук алюмінію, а після повного розкладу комплексу (>550°C) утворюється оксид алюмінію. Залишкові продукти розкладу органічної складової комплексів,

витісняють залишки вільного кисню і створюють відновлювальні умови в графітовій кюветі. На стадії атомізації Al₂O₃ відновлюється при контакті з активованою поверхнею графітової кювети, що сприяє переносу елементу в газову фазу. Це добре узгоджується з даними [18, 21].

При температурі більше 550°C утворюється термостабільний Al₂O₃, який важко відновлюється на стадії атомізації, що і є причиною верхньої межі ефективної термообробки. Це підтверджується даними табл. 1;

- при використанні як модифікаторів комбінації органічних реагентів БГПВ(ІГПВ) з нітратом нікелю (поєднання комплексів нікелю та алюмінію з досліджуваними лігандами), на стадії термообробки проходять подібні процеси, які супроводжуються активізацією поверхні карбонової кювети, утворенням метастабільних продуктів розкладу, але утворення термостабільного Al₂O₃, проходить при температурах понад 700°C. Останнє, ймовірно, зумовлено утворенням проміжних змішаних оксидних сполук алюмінію та нікелю (при вищих температурах починається відновлення нікелю і утворюється термічно стабільний Al₂O₃). На стадії атомізації оксидні сполуки алюмінію відновлюються при контакті з активованою поверхнею графітової кювети.

Таким чином, поєднання БГПВ(ІГПВ)+НН дозволяє підвищити верхню межу термообробки до 700°C за рахунок чого усувається можливий

вплив компонентів матриці досліджуваного зразку (на стадії піролізу), а також сприяє підвищенню величини і відтворюваності аналітичного сигналу алюмінію (табл. 1).

Тому на основі використання модифікатору БГПВ(ІГПВ)+НН нами розроблена методика визначення вмісту алюмінію у природних водах методом ЕТААС.

Методика визначення алюмінію

У досліджуваному зразку природної води об'ємом 50.0 см³, який підкислений краплею нітратної кислоти, розчиняють 0.05 г БГПВ (або ІГПВ) і одержаний розчин безпосередньо дозують (20 мкл) у графітову кювету. До кювети додають 5 мкл розчину нітрату нікелю (0.001 моль/дм³) і проводять дослідження за наступною схемою: стадія висушування (80°C протягом 20 с, 130° протягом 10 с, аргон – 4), стадія термообробки (700°C протягом 10 с, аргон – 4), стадія стабілізації (700°C протягом 5с, аргон – 0), атомізація (2700°C протягом 3 с, аргон – 0), стадія очистки (3000°C протягом 3 с).

Правильність методики перевіряли паралельним визначенням алюмінію спектрофотометричним методом з реагентом еріохромціанін-R [22]. Як приклад, у табл. 3 представлено окремі результати апробації пропонованої методики визначення алюмінію в окремих зразках річкової води.

Дані табл. 3 показують, що пропонована методика має задовільні метрологічні характеристики, вона чутлива і дає надійні результати. Крім того, розроблена методика не потребує спеціальної пробопідготовки, тому є експресною і придатною для оперативного контролю об'єктів довкілля.

При нагріванні у графітовій кюветі сполуки алюмінію (в т.ч. полімерні), які містяться у досліджуваній воді реагують з органічними реагентами БГПВ(ІГПВ), що забезпечує повноту зв'язування визначуваного компоненту в комплекс. З урахуванням рекомендацій [23], розрахована чутливість пропонованої методики і межа виявлення алюмінію складає 0.003 мг/дм³.

Узагальнення даних про вміст розчинного алюмінію (в т.ч. сезонні коливання) у воді малих річок, басейни яких охоплюють території пралісів Закарпаття показує, що спостерігаються дві головні тенденції. По-перше, існує геохімічний знос і вміст алюмінію у річках гірської місцевості є найменшим, а низинної – найбільшим, хоча на всій території Закарпаття домінують буроземи. Так, до гірської місцевості відноситься територія Карпатського біосферного заповідника (Рахівський район) та НПП "Синевир" (Міжгірський район), передгірської – НПП "Ужанський" (Великоберезнянський район), а низинної – НПП "Зачарований край" (Іршавський район). По-друге, вміст розчинного алюмінію у воді малих річок пропорційний рівню їх

замулювання (як правило зростає за течією річки) та ймовірного зростання концентрації органічних речовин, які утворюють водорозчинні комплекси алюмінію [24, 25]. Це особливо помітно для ділянок таких річок як Боржава та Теребля.

Таблиця 4. Усереднений вміст розчинного алюмінію у воді малих річок територій пралісів Закарпаття за період 07.2012-06.2013 рр.

Досліджувана річка	Середній вміст алюмінію ($\bar{x} \pm \Delta$), мкг/дм ³
<i>Територія Карпатського біосферного заповідника (ялиново-ялицеві праліси)</i>	
Чорна Тиса	8.2±1.3
<i>Територія НПП "Синевир" (ялиново-ялицеві праліси)</i>	
Сухар	6.8±1.2
Слобода	9.3±1.8
Озерянка	11.1±1.9
Теребля	14.7±3.1
<i>Територія НПП "Ужанський" (букові праліси)</i>	
Лубня	7.9±1.5
Уличка	11.2±1.8
Швидкий потік	11.3±1.9
Вишка	15.5±3.1
<i>Територія НПП "Зачарований край" (букові праліси)</i>	
Синявка	10.8±1.8
Льничка	12.5±2.4
Іршава	14.2±2.7
Боржава	19.3±4.2

В цілому, з урахуванням сезонних коливань, загальний вміст розчинного алюмінію у річкових водах коливається у межах ±15-21%.

Таким чином, проведені узагальнення дозволяють використати одержані результати як фонові концентрації розчинного алюмінію у воді малих річок окремих регіонів області. Узагальнені дані про вміст розчинного алюмінію у воді досліджуваних річок представлені у табл. 4.

Одержані результати щодо вмісту розчинного алюмінію у воді малих річок територій пралісів Закарпаття використані для встановлення нормативів його вмісту для інших річок регіону та картографування досліджуваних річок.

ВИСНОВКИ

Розроблена методика прямого визначення розчинного алюмінію у природних водах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії з використанням модифікаторів – натрієвої солі бензоїл(ізонікотиніол)гідрозону

пірвіноградної кислоти та нітрату нікелю, пояснено механізм дії модифікаторів.

Пропонована методика визначення алюмінію є чутливою (межа виявлення Al 0.003 мг/дм³), має задовільні метрологічні характеристики,

експресна і проста у виконанні. З використанням розробленої методики проведені систематичні дослідження по визначенню вмісту розчинного алюмінію у воді малих річок територій пралісів, встановлені закономірності його розподілу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Под ред. Филова В.А. Л.: Химия, 1988. С. 512.
2. Lee L.H., Lustigman B., Chu I.-Yu, Huey-Ling Jou. Effect of aluminum and pH on the growth of *Anacystis nidulans*. *Bull. Environ. Contam Toxicol.* 1991, 46(5), 720-726.
3. Стойко С.М., Копач В.О. Сторіччя створення пралісових резерватів в Українських Карпатах. Львів: *Простір-М*, 2012. С. 61.
4. Лавний В.В., Заяць М.В. Праліси Закарпаття – світова цінність, яка потребує державної охорони. *Наукові праці лісівничої академії наук України*. 2007, 5, 74-77.
5. Сухарев С.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах. *Химия и технология воды*. 2012, 34(4), 320-328.
6. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей. *Журн. аналит. химии*. 2011, 66(4), 341-360.
7. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: *Наука*, 2007. С 320.
8. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидин как реагент для фотометрического определения алюминия. *Журн. аналит. химии*. 2006, 61(7), 686-689.
9. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазулолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ. *Журн. аналит. химии*. 1992, 47(9), 1613-1618.
10. Массовая концентрация алюминия в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфохромом или хромазулолом S. РД 52.24.449-2008: [Введен 04.06.2008].
11. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе. *Рос. хим. журн.* 2005, XLIX(2), 6-10.
12. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М.: *Наука*, 1990. С. 221.
13. Xiao Le-Qin. Determination of Aluminum in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Chin. J. Spectr. Lab.* 2006, 1, 66-68.
14. Деревянко С.Л., Бабич М.А., Масалова И.В., Саломехина С.А. Атомно-абсорбционный метод в поливинилацетатной дисперсии и деминерализованной воде. Определение массовой концентрации алюминия. *Хім. пром-сть України*. 2004, 3, 42-44.
15. Da Silva J.B.B., Borges D.L.G., Da Veiga M.A.M.S., Curtius A.J., Welz B. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. *Talanta*. 2003, 60(5), 977-982.
16. Вольнский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. *Журн. аналит. химии*. 2003, 58(10), 1015-1032.
17. Внукова А.А., Бурылин М.Ю., Темердашев З.А. Определение гидридообразующих элементов в водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием никельсодержащих химических модификаторов. *Завод. лабор. Диагн. мат.* 2006, 72(5), 3-8.
18. Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному аналізі: *Автореф. дис. док. хім. наук: 02.00.02, УДХТУ. Дніпропетровськ*, 2000.
19. Сухарев С.Н., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю. Атомно-абсорбционное определение алюминия в водах. *Химия и технология воды*. 2010, 32(4), 408-414.
20. *Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков: ГОСТ 17.1.5.05-85.* – [Введен 01.07.86]. М.: *Госкомитет СССР по стандартам*, 1985. С. 9.
21. Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомно-абсорбционной с использованием палладийских комплексов модификаторов. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2005, 48(1), С. 7-12.
22. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. К.: *Наукова думка*, 2007. С. 456.

23. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC). *Журн. аналит. химии*. 1998, 53(9), 999-1008.

24. Линник П.Н., Жежеря В.А. Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа. *Гидробиол. журн.* 2009, 45(6), 92-109.

25. Линник П.Н., Жежеря В.А. Алюминий в поверхностных водах Украины: содержание, формы миграции, особенности распределения среди абиотических компонентов. *Водные ресурсы*. 2013, 40(2), 165-178.