

УДК 543.422.3+543.31

*Т.С. Чмиленко, Л.А. Иваница, Ф.А. Чмиленко*

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Mo(VI) В ШАХТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Предложена аналитическая система для определения Mo(VI) с триоксифлуоронами (ТОФ) и полигексаметиленгуанидиний хлоридом (ПГМГ) в присутствии нитрат-ионов. Проведена статистическая обработка градуировочных характеристик методики определения молибдена системой ТОФ–ПГМГ–Mo(VI)–NaNO<sub>3</sub>. Определению не мешают Cu(II), V(IV), W(VI), Al(III), Co(II). Методика апробирована для определения молибдена при анализе шахтных и сточных вод и позволяет определять Mo(VI), исключая стадию экстракции, в концентрационном интервале 2,8–95,9 мкг/дм<sup>3</sup>.

### *Введение*

Композиции, включающие ион металла, полимерные и полидентатные лиганды органического реагента (ОР) используют как аналитические формы для определения металлов [1–4] и полиэлектролитов (ПЭ) [5–8]. В системах образуются тройные металлополимерные комплексы (ТМПК): ПЭ–ОР–Me<sup>n+</sup>. Полиэлектролит связываясь с молекулами ОР в ассоциат, преорганизует его в активную аналитическую фор-

му, и одновременно выступает в роли дополнительного макролиганда [8]. Биоподобный характер полиэлектролитных самоорганизованных систем и модифицирующий эффект в растворах с  $C_{ПЭ} < 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> позволяют рассматривать их как экологически безопасную альтернативу поверхностно-активным веществам. Катионный ПЭ – ПГМГ предложен для проведения предорганизации ОР сульфоталеинового [9] и ксантенового [10] рядов и азокрасителей [11].

На примере ПГМГ, триоксифлуорона и ионов кобальта и цинка нами ранее показано как принципиально новые аналитические системы могут быть использованы при определении металлосодержащих органических веществ [12,13].

Комплексообразование в системе ПЭ–ОР–Me<sup>n+</sup> усиливается в присутствии четвертого компонента [3]. При введении в такие системы неорганических ионов возможна как дестабилизация комплексов из-за ослабления электростатического притяжения зарядов функциональных групп на цепи и групп ОР или Me<sup>n+</sup>, так и стабилизация за счет электростатического расталкивания между заряженными группами ПЭ. Связывание неорганических ионов на одних участках полимерной цепи может как затруднять, так и способствовать связыванию на других участках. Анионы сильного электролита (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и т.п.), концентрируясь вблизи полимерной цепи, изменяют гидратную оболочку ПЭ, что вносит существенную поправку в спектральные изменения в системах ПЭ–ОР–Me<sup>n+</sup> [14].

Аналитические методики для определения молибдена имеют ряд недостатков. Так, например, пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия [15–17] восприимчива к матричным помехам, дитиоловый метод недостаточно избирательный [18], определение в виде роданидных соединений без экстракции недостаточно чувствительно [19]. Разработана методика определения молибдена четырехкомпонентной системой Мо(VI)–ТОФ–антипирин–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, недостаток методики – использование экстракции хлороформом [20]. Учитывая возможность комплексообразования полимолибденового иона с полимерными молекулами [21] и значительное увеличение чувствительности определения металлов трех- и четырехкомпонентными системами на основе органического реагента, ПЭ и неорганического электролита, изучены аналитические системы ТОФ–ПГМГ–Мо(VI) в присутствии фоновых электролитов.

#### **Экспериментальная часть**

##### *Реагенты и аппаратура*

Исходные спиртовые растворы дисульфобензилфлуорона (ДСФФ) и о-нитрофенилфлуорона (о-НФФ) с концентрациями 2,5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> готовили по [20]. Исходный стандартный раствор ПГМГ (M<sub>r</sub>≈1·10<sup>4</sup>) с концентрацией 2,5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением точной навески 0,1250 г образца, предварительно очищенного по [22], в 50 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Стандартный раствор Мо(VI) (1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>) готовили растворением 0,0184 г (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O в небольшом количестве горячей бидистиллированной воды и после охлаждения доводили объем до 100 см<sup>3</sup>. Растворы электролитов готовили растворением соответствующих солей

(марки не ниже “х.ч.”) в бидистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных в день эксперимента.

Необходимое значение pH создавали прибавлением по каплям растворов NaOH и HCl (0,001; 0,01; 0,1; 1,0 моль/дм<sup>3</sup>) или с использованием ацетатных буферных растворов. Величину pH контролировали на иономере ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом марки ЭСЛ-6307 и хлоридсеребряным электродом сравнения марки ЕВЛ-1МЗ. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M-40 (Германия).

Статистическую оценку градуировочных кривых по линейным и нелинейным характеристикам проводили согласно ДСТУ ISO 8466-1-2001 и ДСТУ ISO 8466-2-2001. Гипотезу о линейности градуировочной характеристики проверяли по критерию Фишера [23] путем сравнения с расчетной кривой регрессии по формулам:

$$DS^2 = (N-2)s_{y1}^2 - (N-3)s_{y2}^2,$$

где DS<sup>2</sup> – расхождение дисперсий; N–количество уровней концентраций калибровочной кривой, s<sup>2</sup><sub>y1</sub>, s<sup>2</sup><sub>y2</sub> – остаточное среднее квадратичное отклонение, полученное с учетом линейной и нелинейной регрессии соответственно. Величину PG=DS<sup>2</sup>/s<sup>2</sup><sub>y2</sub> сравнивали с табличным значением квантиля F-распределения при заданном уровне значимости α=0,01% (для f=N-3).

Предел обнаружения (X<sub>DL</sub>) рассчитывали по 3S-критерию по холостому раствору в трех повторностях. Предел определения (X<sub>LQ</sub>) определяли как концентрацию, для которой соотношение сигнал/шум равно 3 по формуле:

$$X_{LQ} = k \cdot X_{DL},$$

где фактор k=3 соответствует 33,3% относительной погрешности результата [23].

#### **Результаты и их обсуждение**

Взаимодействие Мо(VI) в присутствии ПГМГ и неорганических ионов с органическими реагентами ДСФФ (рис. 1,а) и о-НФФ (рис. 1,б) исследовано в области pH 1,0–9,0. Спектры поглощения большинства комплексов Мо(VI) с ТОФ имеют кресловидную форму. Два максимума поглощения обусловлены одновременным образованием двух типов комплексов. При pH<2 образуется комплекс с соотношением Мо(VI):ТОФ=1:2 (λ=470–530 нм), координирующий ион – МоO<sub>2</sub><sup>2+</sup>; при pH>2 координирующий йон МоO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> образует комплекс в соотношении 1:1 (λ=550–590 нм). Природа кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) не влияет на оптическую плотность раствора комплекса Мо(VI):ТОФ [20,21]. В присутствии ПГМГ максимальный аналитический сигнал наблюдается в интервале pH 1,5–4,5, а в отсутствие поликатиона при pH

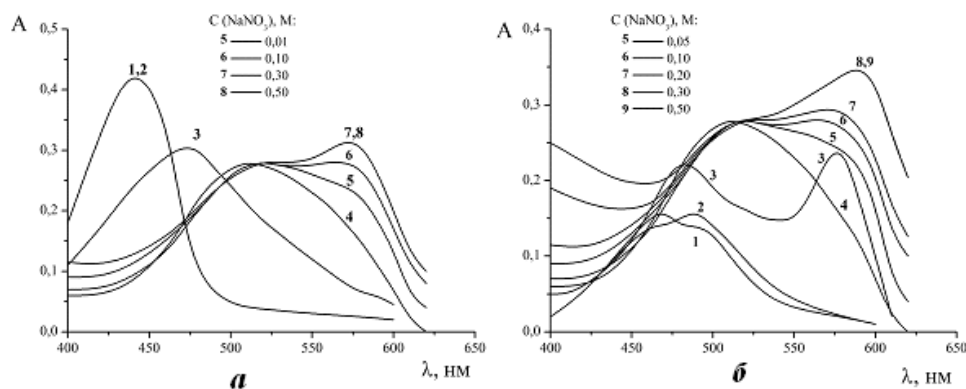


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ТОФ (рН): а – ДСФФ (2,2); б – о-НФФ (3,0). ТОФ (1), ТОФ–ПГМГ (2), ТОФ–Мо(VI) (3), ТОФ–ПГМГ–Мо(VI) (4) и ТОФ–ПГМГ–Мо(VI)–NaNO<sub>3</sub> (5–9). C<sub>ТОФ</sub>=1·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>, C<sub>ПГМГ</sub>=C<sub>Мо(VI)</sub>=5·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup>, l=1 см

1–2. Комплекс Мо(VI)–ДСФФ в присутствии ПГМГ батохромно смещается на 45 нм относительно двойной системы и характеризуется максимумом поглощения 520 нм (рис. 1,а). Плечо при 570 нм, по-видимому, обусловлено образованием комплекса менее насыщенного лигандом (рис. 1,а, кр. 4).

Изучено влияние кислотности среды и концентрации катионного полиэлектролита (ПГМГ) на аналитический сигнал системы Мо(VI)–ДСФФ (рис. 2). С ростом концентрации ПГМГ в системе ДСФФ–ПГМГ–Мо(VI) как в отсутствие, так и в присутствии нитрат-ионов, оптическая плотность максимальна в интервале концентрации 1,5–3,0 мг ПГМГ/дм<sup>3</sup>.

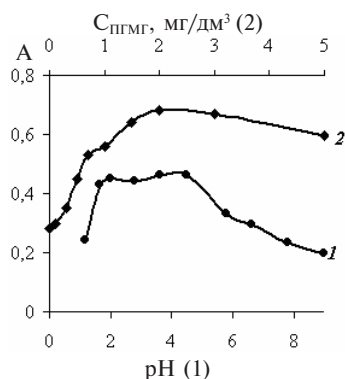


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов системы ДСФФ–ПГМГ–Мо(VI) от рН и концентрации ПГМГ (рН 2,8; 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>). C<sub>ДСФФ</sub>=6·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup>, C<sub>Мо(VI)</sub>=1·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup>, C<sub>ПГМГ</sub>=2 мг/дм<sup>3</sup>, l=1 см, λ=570 нм

#### Влияние неорганических электролитов

Введение фоновых электролитов (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) по-разному влияет на химико-аналитические характеристики системы ДСФФ–ПГМГ–Мо(VI). Например, в присутствии анионов Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> поглощение при 520 нм уменьшается на 7 и 15% соответственно. Эффект, по-видимому, обусловлен конкурирующей ассоциацией ПЭ с этими анионами. Введение нитрат-ионов в концентрации от 0,01 до

0,50 моль/дм<sup>3</sup> увеличивает поглощение при 570 нм до 2,5 раз, что соответствует комплексу, при 4–6-кратном избытке реагента. По всей видимости, нитрат-ионы способствуют стабилизации реагента.

Максимальный аналитический эффект достигается путем предорганизации реагента добавлением ПГМГ позволила наблюдать данные аналитические эффекты. При введении ПГМГ и нитрат-иона в предварительно полученный комплекс Мо(VI)–ДСФФ (рН 2,2) спектрофотометрические характеристики системы не изменяются. Аналогичные эффекты наблюдались для системы о-НФФ–ПГМГ–Мо(VI)–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### Определение соотношения компонентов тройных металлополимерных систем

Состав комплексов Мо(VI) с о-НФФ и ПГМГ определен методом молярных отношений. В присутствии ПГМГ и нитрат-ионов происходит последовательное насыщение координационной сферы Мо(VI), образуются комплексы с соотношением Мо(VI):о-НФФ=1:1; 1:2; 1:3. Составы образующихся комплексов подтверждены методом тройной диаграммы Гиббса-Розенбома: оптимальное соотношение компонентов о-НФФ:ПГМГ:Мо(VI) составляет 3:1:1 (520 нм) и 6:1:3 (570 нм). В системе также зафиксированы ассоциат ПГМГ:о-НФФ с соотношением компонентов 1:2 и макрометаллохелат состава ПГМГ·2Мо(VI). Эффект увеличения числа координируемых лигандов реагента при добавлении сильного электролита возможно связан с частичной дегидратацией иона металла, которая приводит к более легкому присоединению дополнительных молекул ТОФ [24].

#### Методика определения Мо(VI) в шахтных и сточных водах

В качестве объектов исследованы пробы воды шахты «Юбилейная» ПСП «ШУ Першотравенское», пробы промышленных сточных вод ДМЗ им. Петровского и ДЗМК им. И.В. Бабушкина. Пробы воды (1,5 дм<sup>3</sup>) отбирали в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 и консервировали

добавлением 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Молибден выделяли соосаждением гидратированной двуокисью марганца по [21]. К пробе сточной или шахтной воды объемом 500 см<sup>3</sup> нагретой до 80°С приливали 12 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и 10 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> ацетата натрия, 2 см<sup>3</sup> 1% MnSO<sub>4</sub>, 2 см<sup>3</sup> 0,8% KMnO<sub>4</sub>. Скоагулированный MnO<sub>2</sub> отделяли фильтрованием и растворяли в 20 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl, содержащей 1 см<sup>3</sup> 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Раствор нагревали 30 мин для разложения перекиси водорода, после охлаждения добавляли 1 см<sup>3</sup> 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и 0,5 см<sup>3</sup> 10% KI, нагревали в течении 10 минут на водяной бане. После охлаждения раствор переносили в мерную колбу объемом 25 см<sup>3</sup> и доводили водой до метки.

Аликвоту минерализата пробы (2 см<sup>3</sup>) вносили в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup>, 2 см<sup>3</sup> 10% аскорбиновой кислоты для устранения мешающего влияния железа, 1 см<sup>3</sup> 2,5·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствора ПГМГ, 1 см<sup>3</sup> 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствора ДСФФ, 5 см<sup>3</sup> 2,5 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaNO<sub>3</sub> и 2 см<sup>3</sup> ацетата натрия (2 моль/дм<sup>3</sup>) для создания pH 3,0. Доводили объем до метки бидистиллированной водой и измеряли оптическую плотность растворов через 30 мин при 570 нм относительно бидистиллированной воды. Проводили три определения, содержание молибдена рассчитывали по уравнению градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы емкостью 25 см<sup>3</sup> отбирали аликвоты (0,75–2,50 см<sup>3</sup> с шагом 0,25 см<sup>3</sup>) стандартного раствора Mo(VI) с концентрацией 0,1 мкг/см<sup>3</sup>, прибавляли реактивы (аскорбиновая кислота, ПГМГ, ДСФФ, NaNO<sub>3</sub>) и проводили измерения по аналогии с минерализатом пробы. Вместо ацетата натрия прибавляли 1 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора (pH 3,0). Градуировочные графики (рис. 3) и расчет результатов определения выполняли в соответствии с ГОСТ ISO 8466-1-2001.

*Градуировочная характеристика методики определения Mo(VI)*

Построенный градуировочный график определения Mo(VI) имеет два интервала концентраций, уравнения регрессии для них приведены в табл. 1. Сравнение калибровочных характеристик провели в интервале концентраций

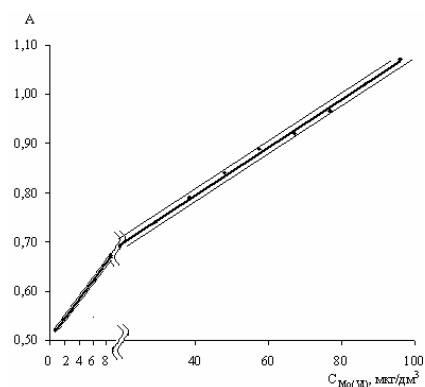


Рис. 3. Градуировочные графики с доверительными интервалами для определения Mo(VI) в виде системы ДСФФ–ПГМГ–Mo(VI)–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. C<sub>ДСФФ</sub>=1·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>, C<sub>ПГМГ</sub>=0,01 г/дм<sup>3</sup>, C<sub>NaNO<sub>3</sub></sub>=0,5 моль/дм<sup>3</sup>, λ=570 нм, l=1 см, pH 3,0

2,8–10,0; 10,0–95,9 и 2,8–95,9 мкг/дм<sup>3</sup>. Рассчитанное значение PG для всех концентрационных интервалов Mo(VI) не превышает F-критерий Фишера, следовательно градуировочные характеристики линейные. Описание зависимости A–C<sub>Mo(VI)</sub> во всем диапазоне концентраций 2,8–95,9 мкг/дм<sup>3</sup> (N=17) увеличивает коэффициент вариации V<sub>х<sub>о</sub></sub> до ≈7%, предел обнаружения (X<sub>DL</sub>=5,15 мкг/дм<sup>3</sup>) и определения (X<sub>QL</sub>=15,33 мкг/дм<sup>3</sup>) значительно превышают нижнюю границу концентрационного интервала (2,8 мкг/дм<sup>3</sup>). Анализ качества аппроксимации зависимостей аналитического сигнала от C<sub>Mo(VI)</sub> во всем диапазоне концентраций и оценка статистических характеристик (S<sub>y</sub>, S<sub>х<sub>о</sub></sub>, V<sub>х<sub>о</sub></sub>) указывают на целесообразность отдельного описания двух концентрационных интервалов (рис. 3).

Правильность результатов определения молибдена в шахтной и сточной воде предложенным методом (табл. 2) определяли по альтернативной методике с роданидом [25]. Проверка по F- и t-тесту показала отсутствие значительных различий воспроизводимостей результатов методик.

*Влияние посторонних ионов*

Критерием допустимых концентраций ионов при определении молибдена (VI) в виде ТМПК принята погрешность не более ±5% (соотношение Mo(VI):мешающий ион): 1:1000 для Cu(II) и V(IV); 1:100 для W(VI); 1:20 для Al(III);

Таблица 1

Статистические характеристики градуировочных графиков для определения молибдена (ДСТУ ISO 8466-1-2001)

Интервал концентраций, мкг/дм <sup>3</sup>	Уравнение	R <sup>2</sup>	PG	F <sub>(f1;f2;α)</sub>	S <sub>y</sub>	S <sub>х<sub>о</sub></sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	V <sub>х<sub>о</sub></sub> , %	X <sub>DL</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	X <sub>QL</sub> <sup>*</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>
2,8–10,0	y=0,546+0,011x	0,9966	12,28	16,26 <sub>(5;1;0,01)</sub>	0,0017	0,148	2,37	0,45	1,31
10,0–95,9	y=0,605+0,005x	0,9984	0,15	13,75 <sub>(6;1;0,01)</sub>	0,0059	1,233	2,34	3,27	9,63
2,8–95,9	y=0,587+0,005x	0,9952	4,28	8,86 <sub>(14;1;0,01)</sub>	0,0117	2,329	6,97	5,15	15,33

Примечание: \* k<sub>α=33,3%</sub>=3



Результаты определения молибдена

Объект	$(C_{Mo(VI)} \pm \Delta)$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$	Тест Фишера			Модифицированный тест Стьюдента			
			$S_i^2$	F	$F_{(P;f_1;f_2)}$ -табл.	$\bar{S}_{(x)}$	t	$t_{(P;f_1+f_2)}$ -табл.	
Вода шахты "Юбилейная"	16,3±0,8	0,021	0,0400						
ПСП "ШУ Першотравенское"	16,5±0,6*	0,015	0,0633	1,58			0,2273	1,257	
Сточная вода	ДМЗ	9,47±0,52	0,026	0,0633	19,00 <sub>(0,95;2;2)</sub>		0,2309	1,061	
	им. Петровского	9,67±0,63*	0,022	0,0433					1,46
	ДЗМК	7,87±0,38	0,019	0,0233					1,86
им. И.В. Бабушкина	8,03±0,52*	0,026	0,0433	0,1826	1,118				

Примечание: \* результаты экстракционно-фотометрического определения молибдена с роданидом [25].

1:10 для Со(II); 1:1 для Fe(III).

### Выводы

Используя аналитическую систему ТОФ–ПГМГ–Мо(VI)–NO<sub>3</sub><sup>-</sup> разработана спектрофотометрическая методика определения молибдена в интервале концентраций 2,8–95,9 мкг/дм<sup>3</sup>. Показано, что введение нитрат-ионов при концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> позволяет увеличить аналитический сигнал в 2,5 раза. Предел определения молибдена составил 1,31 мкг/дм<sup>3</sup>. Система ДСФФ–ПГМГ–Мо(VI)–NO<sub>3</sub><sup>-</sup> апробирована при анализе промышленных сточных и шахтных вод на содержание молибдена.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aggregation of Dye on Polymer: Naphthochrome Green/PVP/Cu(II) Interaction and Determination of Cu Traces* / Hong-Wen Gao, Yan Qian, Xiang-Tai Kong, Si-Qing Xia // *Instrum Sci. Technol.* – 2004. – Vol.32. – Is. 2. – P.195-205.
2. *Химико-аналитические характеристики системы органический краситель-поливинилпирролидон-металл* / Ф.А. Чмиленко, О.В. Микуленко, Т.С. Чмиленко, Ю.Ж. Самохвалова // *Вісник ДДУ. Сер. Хімія.* – 2002. – Вип.7. – С.81-85.
3. *Спектрофотометрическое определение Cu(II) в воде с фенилфлуороном в присутствии поливинилпирролидона и неорганических электролитов* / Ф.А. Чмиленко, О.В. Микуленко, Т.С. Чмиленко, Е.В. Маторина. // *Химия и технология воды.* – 2007. – Т.29. – № 3. – С.254-261.
4. *Чмиленко Т.С., Маторина К.В., Чмиленко Ф.О.* Особливості комплексоутворення у ситемах на основі бромпірогаллового червоного та полівінілпіролідону у спиртовому середовищі // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2010. – № 1 – С.91-96.
5. *Chmilenko F.A., Korobova I.V., Mikulenko O.V.* Potentiometric Sensors for the Determination of Water-Soluble Polyelectrolytes // *J. Anal. Chem.* – 2008. – Vol.63. – Is. 6. – P.590-595.
6. *The polyvinylpyrrolidone content control in drugs and bioliquids* / F.A Chmilenko, Yu.S. Sapa, T.S. Chmilenko, M.V. Kharun // *Вісник ДДУ. Сер. Медицина.* – 2000. – Вип.1. – № 494. – С.22-24.
7. *Маторина К.В., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.* Експрес-контроль умісту фізіологічно-активного полімеру полі-

вінілпіролідону з перспективою використання в космічних умовах // *Екологія та ноосферологія.* – 2009. – Т.20. – № 1-2. – С.71-77.

8. *Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А.* Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе: моногр. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.

9. *Chmilenko T.S., Galimbievskaya E.A., Chmilenko F.A.* A new approach to the spectrophotometric determination of polyhexamethyleneguanidinium chloride // *J. Anal. Chem.* – 2011. – Vol.66. – Is. 6. – P.600-606.

10. *Особенности поведения салицилфлуорона в водно-полиэлектролитных растворах* / Т.С. Чмиленко, Л.А. Ключник, Ю.В. Бохан, Ф.А. Чмиленко // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2010. – № 6. – С.86-91.

11. *Чмиленко Т.С., Чёрный А.Н., Чмиленко Ф.А.* Спектрофотометрическое определение кобальта(II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в присутствии полигексаметиленгуанидиний хлорида // *Вісник ДНУ. Сер. Хімія.* – 2010. – № 12. – С.10-14.

12. *Асоціати дисульфофенілфлуороно з полігексаметиленгуанідином як аналітична форма для визначення вітаміну В<sub>12</sub>* / Т.С. Чмиленко, Л.О. Ключник, А.М. Пшедзял, Ф.О. Чмиленко // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 5. – С.85-89.

13. *Чмиленко Т.С., Иваница Л.А., Чмиленко Ф.А.* Спектрофотометрическое определение цинеба с использованием дисульфофенілфлуорона и полигексаметиленгуанидиний хлорида / *Вісн. ХНУ.* – № 1026. *Хімія.* – Вип.21 (44). – С.243-250.

14. *Курю Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: синтез и физико-химические свойства. – М: Наука, 1998. – 252 с.

15. *Barbooti M.M, Jasim F.* Electrothermal atomic-absorption spectrophotometric determination of molybdenum / *Talanta.* – 1981. – Vol.28. – Is. 6. – P.359-364.

16. *Atomic absorption spectroscopic determination of molybdenum in aqueous tetrathiomolybdate solutions* / A. Voulgaropoulos, A. Agiannidis, G. Zachariadis, J. Stratis et. // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1995. – Vol.351. – P.139-140.

17. *Pashadzhанov A. M.* Extraction and Atomic Absorption Determination of Molybdenum(VI) with 2-Hydroxy-5-tert-Butylphenol-2'-Methylazobenzene / *J. Anal. Chem.* – 2006. – Vol.61. – Is. 8. –P.767-769.

18. *Sandell E.B.* Colorimetric determination of traces of metals. 3rd ed., rev. and enl. – New York; London: Interscience Publishers, 1959. – 1032 p.

19. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – Москва: Из-во АН СССР, 1962. – 302 с.

20. Назаренко В.А., Антонович В. П. Триоксифлуорорны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.

21. Dielectric properties of aqueous solutions of the ammonium heptamolybdate-poly(vinyl alcohol)-water system / A.S. Lileev, A.K. Lyashchenko, A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov // J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol.51. – Is. 4. – P.656-661.

22. Гембицкий П.А., Воицьева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с.

23. Funk W., Dammann V., Donnevert G. Quality Assurance in Analytical Chemistry. Second, Completely Revised and Enlarged Edition. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2007. – 277 p.

24. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат. – 1979. – 192 с.

25. ГОСТ 18308-72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена. – М.: ИПК Из-во стандартов. – 1972. – 7 с.

Поступила в редакцию 1.11.2013