

УДК 543.422.5;543.432

ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИЗОНА ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ТЕРМОЛИНЗОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОТОКЕ

М. А. Проскурнин, М. А. Курзин, В. В. Черныш

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения ряда элементов при помощи дитизона в статических условиях на уровне $n \cdot 10^{-7}$ моль/л; для снижения сигнала контрольного опыта использован вспомогательный окислитель (йод, окисляющий свободный дитизон). Для расширения круга определяемых элементов предложено использовать систему дитизон–этилендиаминтетраацетат цинка. На основании найденных условий предложен вариант спектрофотометрического определения переходных металлов в потоке. Проверена возможность термолинзового определения металлов при помощи дитизона в найденных условиях. Пределы обнаружения составляют $n \cdot 10^{-9}$ моль/л.

При разделении металлов методами высокоэффективной жидкостной хроматографии или их определении в различных вариантах проточного анализа наиболее широко используются фотометрические реакции. Однако несмотря на большое число изученных реагентов, для чувствительного фотометрического детектирования металлов в потоке широко используют лишь несколько систем: 4-(2-пиридилазо)-резорцин, Хромазуrol S, Арсеназо III и некоторые другие [1–3]. Очевидно, что для расширения возможностей такого детектирования необходима разработка новых систем. Дифенилтиокарбазон (дитизон) является универсальным реагентом, образующим интенсивно окрашенные и прочные комплексы со многими металлами [4]. Все вышеизложенное позволяет предположить, что этот реагент можно успешно использовать и для фотометрического определения металлов в потоке.

Кроме того, в последние годы наряду с традиционными методами детектирования в ВЭЖХ и ПИА разрабатываются новые варианты, одним из которых является термолинзовая спектрометрия (ТЛС) [5–8]. Этот метод отличается высокой чувствительностью (пределы обнаружения в целом на два–три порядка ниже, чем в спектрофотометрии) и, базируясь на спектрофотометрических методиках, позволяет использовать все преимущества, многообразие и опыт традиционной спектрофотометрии.

Таким образом, основной целью работы являлась оценка возможности спектрофотометрического определения металлов в потоке при помощи дитизона. Была также исследована возможность термолинзового определения металлов при помощи дитизона на основании условий, найденных для спектрофотометрических измерений.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители. Использованы нитраты и ацетаты цинка, алюминия, кобальта, магния, кадмия, кальция, никеля, свинца и висмута («х.ч.» и «ч.д.а.»); аммоний–железо(II) сульфат гексагидрат («х.ч.»); железо–аммониевые квасцы («х.ч.»); гидроксид натрия («ч.д.а.»); уксусная кислота («ч.д.а.»); дитизон («ч.д.а.») ($1 \cdot 10^{-3}$ М раствор в ацетоне). Комплекс этилендиаминтетраацетата

цинка ($ZnNa_2Y$) синтезировали согласно методике [9]. Водные растворы с концентрациями металлов от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде (спектрофотометрические измерения) и в бидистиллированной воде (ТЛС). Использовали следующие органические растворители: ацетон («ос.ч.») и этанол (ректификат), перегнанный согласно методике [10]. Растворы дитизонатов металлов готовили согласно [4].

Проточная система. Использовали проточную систему (рис. 1), включающую шприцевый насос хроматографа «Миллихром-2» (диапазон скорости подачи раствора от 10 мкл/мин до 8 мл/мин), инжектор (объем дозирующей петли 80 мкл), смеситель реагента и растворителя (внутренний диаметр 1,2 мм, углы между каналами 90°), проточный реактор (1 м, изготовлен из полиэтиленовой трубки с внутренним диаметром 1 мм, скрученной в спираль) и проточную кювету (Z-конфигурация, диаметр канала 1 мм, объем 1,3 мкл, длина оптического пути 10 мм).

Спектрофотометрические и вспомогательные измерения. Для измерений в статических условиях использовали спектрофотометр СФ-46 (кварцевые кюветы, $l = 1$ см). При измерениях в потоке использовали спектрофотометрический детектор «Biotronik Photometer BT 0310». Для измерений pH использовали универсальный иономер ЭВ-74 (точность измерения $pH \pm 0,05$). Измеренные значения для водно-органических сред (содержание органического компонента не более 50 об.%) также можно интерпретировать как pH среды [11].

Термолинзовые измерения. Использована ранее описанная установка двухлучевого двухлазерного термолинзового спектрометра [12]. Термолинзу индуцировали в кювете излучением аргонового ионного лазера «Innova 90-6» (Coherent, США) с $\lambda = 488,0$ и $514,5$ нм (TEM₀₀-мода, мощность лазерного излучения в кювете 120 мВт). В качестве зондирующего лазера использован He–Ne лазер «SP-106-1» (Spectra Physics, США) с $\lambda = 632,8$ нм (TEM₀₀-мода, мощность излучения 10 мВт). Максимальное время считывания стационарных участков (отсутствие термолинзы и равновесное термолинзы) составляет

200 мс, критерий установления равновесной термолинзы – различие между последовательными считываниями интенсивности (менее 4%). В целом минимальное время отклика системы детектирования составляло 0,4 с.

Обработка данных. Для считывания и первичной обработки сигнала термолинзового спектрометра использовали разработанное программное обеспечение [12–13]. Термолинзовый сигнал θ рассчитывали по уравнению

$$\theta \equiv 2,303EA = \sqrt{\frac{2\Delta I}{I} + 1} - 1,$$

где $\Delta I/I$ – относительное изменение интенсивности луча пробного лазера на фотодиоде после установления равновесной термолинзы; A – оптическая плотность; E – фактор увеличения чувствительности измерения оптической плотности по сравнению с традиционной спектрофотометрией (зависит от температурного градиента показателя преломления и коэффициента теплопроводности среды, а также мощности и длины волн лазерного излучения) [6]. При обработке полученных результатов проводили предварительную фильтрацию экспериментальных данных при помощи алгоритма на основе быстрого преобразования Фурье [13]. В качестве аналитических сигналов использованы высоты пиков (рассчитаны относительно среднего сигнала базовой линии) и их площади (рассчитаны численным интегрированием относительно базовой линии).

Результаты и их обсуждение

Оптимизация условий проведения реакций. Для точного фотометрического детектирования было необходимо определить условия, при которых возможно определение всех исследуемых металлов с оптимальной чувствительностью, учитывая возможность дальнейшего использования ТЛС. В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию взаимодействия отдельных металлов с дитизоном в статических условиях [4, 14–17], но большинство фотометрических методик основаны на экстракции образующихся комплексов органическими растворителями. Это связано, с одной стороны, с малой растворимостью дитизона в воде при $pH < 7$ ($5 \cdot 10^{-5}$ г/мл) и, с другой стороны, с разрушением большинства дитизонатов в щелочных средах [4]. Однако экстракционные методики часто бывают невыгодны в случае термолинзовой спектрометрии, так как приводят к плохой

воспроизводимости результатов вследствие образования микроэмulsionей.

Кроме того, для ТЛС вода не является оптимальным растворителем с точки зрения термооптических характеристик и характеризуется наименьшей чувствительностью измерений, поэтому целесообразно использовать водно-органические среды, обеспечивающие растворимость реагента и комплексов и обладающих удовлетворительными термооптическими характеристиками [6], что позволяет добиться значительной чувствительности термолинзовых измерений [18].

На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее подходящими для поставленной задачи являются водно-ацетоновые смеси. Для этих систем характеристики полос поглощения дитизонатов большинства металлов близки, а сам дитизон имеет минимальное поглощение в области длин волн, соответствующей максимумам спектров поглощения комплексов.

Оптимальное соотношение компонентов с точки зрения чувствительности ТЛС для водно-ацетоновых сред составляет 1:4 [18]. Однако изменение состава растворителя значительно влияет на устойчивость и спектральные характеристики комплексов дитизона с металлами, а также самого реагента. Для определения оптимального соотношения воды и органического компонента измеряли оптическую плотность (при 488,0 и 514,5 нм) растворов комплексов металлов ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Bi) с дитизоном в средах с различной кислотностью и различным соотношением воды и ацетона. Найдено, что оптимальным является соотношение воды и ацетона 1:2 при $pH 5,0$, поскольку в этом случае различие между молярными коэффициентами поглощения образующихся комплексов и реагента максимально. При повышении pH растворы приобретают желтую окраску и имеют единственный максимум поглощения в районе 480 нм, что указывает на переход дитизона в форму HDz^- , не образующую внутрикомплексных соединений [4]. В найденных условиях исследовали характеристики полос поглощения (λ_{max} , ϵ_{max}) комплексов исследуемых металлов с дитизоном (табл. 2). В результате для дальнейших измерений выбрали $\lambda = 505$ нм (спектрофотометрия) и $\lambda = 514,5$ нм (ТЛС).

Спектрофотометрическое определение в статических условиях. На этом этапе выбирали оптимальную концентрацию реагента, обеспечивающую, с одной стороны,

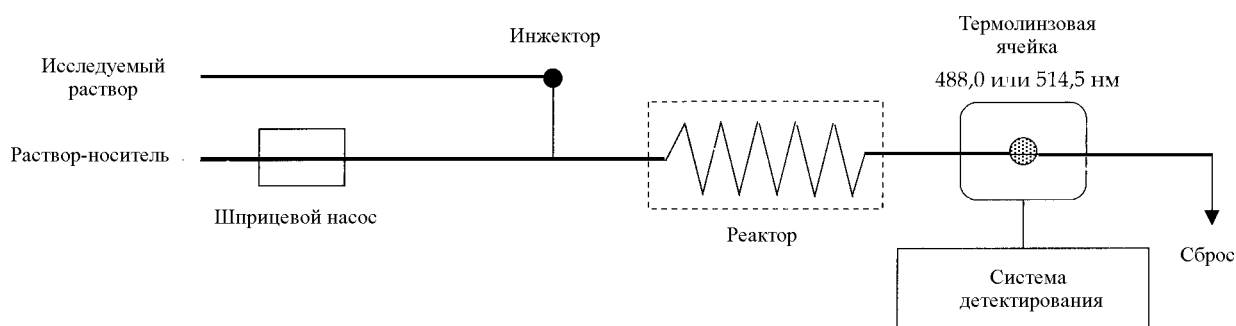


Рис. 1. Проточная система для термолинзового определения металлов при помощи дитизона

Т а б л и ц а 1

Оптимальные условия спектрофотометрического и термолинзового определения металлов при помощи дитизона; температура детектирующей ячейки 20°; мощность излучения 120 мВт; фактор чувствительности термолинзовых измерений ($E = 0,85$ [18], $P = 0,95$)

Параметр	Спектрофотометрия	Термолинзовая спектрометрия
Среда	Вода–ацетон 2 : 1	
Скорость потока, мл/мин	1,1	
Длина волны, нм	505	514,5
pH	5,0	
Температура реактора, °С	20	
Длина реактора, м	1	
Концентрация реагента, М	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Фоновый сигнал	$A = 0,02 \pm 0,01$	$\theta = 1,7 \pm 0,1$
Производительность, проб/ч	20 25	15 20

комплексообразование с металлами в достаточно широком диапазоне (не менее порядка) и, с другой стороны, приемлемое значение фонового сигнала. Исследования проводили для концентраций металлов $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Исследовали зависимость пределов обнаружения от соотношения концентраций реагента и металла. Найдено, что для исследуемых систем оптимальное соотношение металл–реагент составляет 1:2. Для дальнейших исследований выбрана концентрация дитизона $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Метрологические характеристики (пределы обнаружения, нижние границы определяемых содержаний, линейность градуировочных зависимостей) спектрофотометрического

определения металлов в статических условиях представлены в табл. 2.

В этих экспериментах сигнал контрольного опыта достигал величины $A = 0,02$ – $0,03$ за счет значительного собственного поглощения реагента. Для снижения сигнала контрольного опыта (и следовательно, улучшения чувствительности определения) исследовали возможность окисления дитизона до дифенилдитиокарбодиазона, который не образует комплексов с металлами и имеет слабое поглощение в области 400–600 нм [4]. Основной задачей в этом случае являлся выбор окислителя, способного полностью окислить дитизон без разрушения его комплексов с металлами. На основании разностей окислительно-восстановительных потенциалов для исследований выбрали молекулярный йод ($E_0 = +0,545$ В). Экспериментально подтверждено, что в его присутствии происходит полное окисление реагента без разрушения дитизонатов. Оптимальное молярное соотношение йода и дитизона, при котором значение контрольного опыта минимально, но развивается максимальная окраска дитизонатов всех исследуемых металлов, составляет 1 : 2. В этих условиях сигнал контрольного опыта уменьшается до $A = 0,01$, что приводит к снижению пределов обнаружения (за исключением кобальта и никеля) и нижних границ определяемых содержаний всех исследованных металлов примерно вдвое (табл. 2).

В водных растворах дитизон образует с катионами щелочноземельных металлов и алюминия легко растворимые и полностью диссоциированные соли [4], поэтому прямое определение этих металлов при помощи дитизона невозможно. Для расширения круга определяемых металлов мы попытались применить подход, широко используемый при хроматографическом определении щелочноземельных металлов [19], – систему реагентов дитизон– $ZnNa_2Y$, действие которой основано на вытеснении цинка из комплекса с ЭДТА и образовании его комплекса с дитизоном. Несмотря на то, что комп-

Т а б л и ц а 2

Характеристики полос поглощения дитизонатов некоторых металлов и метрологические характеристики их спектрофотометрического определения в статических условиях в отсутствие окислителей и в присутствии йода (молярное соотношение дитизон : йод = 2 : 1); водно-ацетоновая среда 2 : 1, pH 5,0 ($P = 0,95$; $n = 5$)

Характеристики полосы поглощения	λ_{max} , нм	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Bi(III)	Al
		440	506	479	505	495	504	500	
В отсутствие окислителей	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)	3,3	4,6	4,1	5,0	4,4	3,8	3,3	
	$c_{min,P} \cdot 10^7$, моль/л	7	5	2	5	8	6	5	4
	$c_H \cdot 10^6$, моль/л	1,2	1,1	1,0	1,3	2,1	1,4	1,7	2
В присутствии йода (2:1)	Коэффициент корреляции	0,98	0,97	0,96	0,97	0,99	0,98	0,96	
	$c_{min,P} \cdot 10^7$, моль/л	4	6	6	4	5	5	3	
	$c_H \cdot 10^6$, моль/л	0,8	1,1	1,0	0,7	1,0	0,9	0,7	

Таблица 3

Метрологические характеристики спектрофотометрического определения некоторых переходных металлов при помощи дитизона (2×10^{-4} моль/л) в потоке; водно-ацетоновая среда 2 : 1, pH 5,0; скорость потока 1,1 мл/мин;

$$s_{г\text{ фона}} = 0,45; (P = 0,95; n = 5)$$

Металл	По высотам пиков			По площадям пиков		
	s_f	$k \cdot 10^{10}$, моль ⁻¹	$c_{\text{мин, р}} \cdot 10^7$, моль/л	s_f	$k \cdot 10^{10}$, моль ⁻¹	$c_{\text{мин, р}} \cdot 10^8$, моль/л
Al	0,15	0,4	8	0,10	2,5	10
Fe	0,20	3,5	1	0,25	21	2
Co	0,10	2,5	1	0,10	17	8
Ni	0,08	1,1	3	0,06	6,8	8
Zn	0,20	1,3	3	0,30	6,2	5
Cd	0,20	1,4	2	0,25	5,9	5
Pb	0,20	1,1	3	0,20	7,8	4
Bi	0,07	1,5	2	0,20	7,9	4

лекс цинка с дитизоном значительно устойчивее его комплекса с ЭДТА ($\lg\beta_1(\text{ZnH}_2\text{Y}) = 16,3$ и $\lg\beta_2(\text{Zn}(\text{HDz})_2) = 20\text{--}23$ [20]), исследования показали, что в водно-ацетоновой среде (2:1) в течение 40 мин практически не происходит образования дитизоната цинка, вероятно, в силу кинетических особенностей данной реакции.

Исследование спектров поглощения для реакции исследуемых металлов с системой дитизон– ZnNa_2Y (последний присутствовал в смеси в эквимольном по отношению к дитизону количестве) показало следующее. В случаях кальция и магния растворы имели практически одинаковый спектр с двумя максимумами в районе 440 и 600 нм, что соответствует максимумам поглощения дитизона, т.е. в данных условиях эти металлы не вытесняют цинк из его комплекса с ЭДТА, как это происходит при pH 11,0, рекомендованном в [19]. Спектр поглощения системы в присутствии алюминия, напротив, имел ярко выраженный максимум в районе 510 нм, соответствующий максимуму

поглощения дитизоната цинка, что позволило использовать данную систему реагентов для определения алюминия (табл. 3).

Показано, что данную систему реагентов можно успешно использовать для одновременного определения переходных металлов и алюминия. Более того, в присутствии комплекса цинка с ЭДТА поглощение в случае Zn, Pb, Ni и Cd усиливается (для свинца – примерно в полтора раза), что согласуется с соотношением молярных коэффициентов поглощения дитизонатов этих металлов на рабочей длине волны (505 нм). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными для аналогичной системы ПАР– ZnH_2Y [19], и свидетельствуют о том, что определяющим в данной случае является кинетический фактор взаимодействия. При этом для уменьшения сигнала контрольного опыта также целесообразно использовать описанное выше окисление дитизона молекулярным йодом.

Таким образом, на первом этапе исследований найдены оптимальные условия (состав растворителя, pH, концентрация реагента, концентрация окислителя, вспомогательный реагент, рабочая длина волны) для определения ряда металлов в статических условиях. Далее исследовали возможность проведения реакций в потоке (спектрофотометрия) и возможность использования термолинзового детектирования (в статических условиях и в потоке).

Спектрофотометрические измерения в потоке. Суммарная объемная скорость потока составляла 1,1 мл/мин. Как показали предыдущие исследования [12, 13], данная скорость потока обеспечивает минимальное стандартное отклонение термолинзовых измерений в потоке. Скорости потоков реагента и буферного раствора были равными. Вследствие того, что данное соотношение скоростей обеспечивало высокую чувствительность и хорошую воспроизводимость как спектрофотометрических, так и термолинзовых измерений, дополнительную оптимизацию скоростей отдельных потоков не проводили.

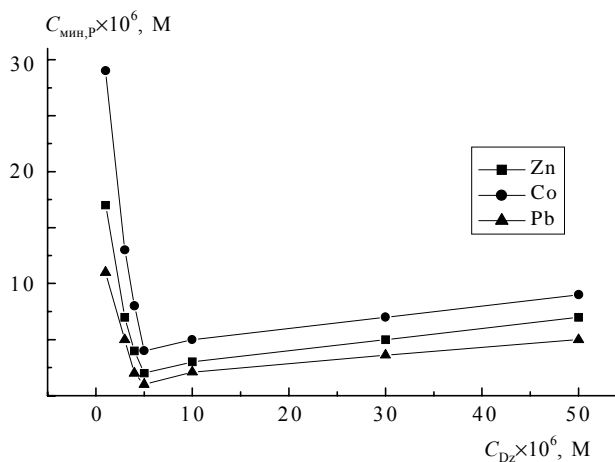


Рис. 2. Зависимость термоминимумов обнаружения свинца, цинка и кобальта дитизоном в статических условиях от концентрации реагента, $l = 514,5$ нм, мощность лазерного излучения 120 мВт; скорость потока 1,1 мл/мин; водно-ацетоновая среда 2:1, pH 5,0

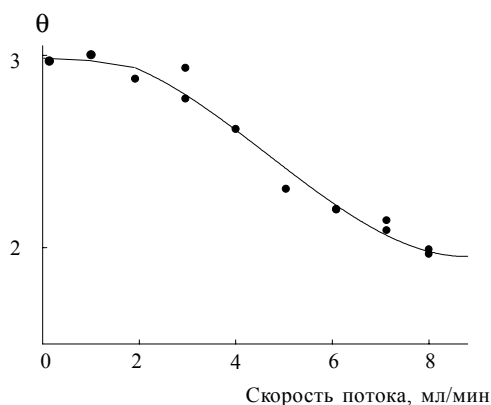


Рис. 3. Зависимость термолинзового сигнала дитизона ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) от скорости потока, $l = 514,5$ нм; мощность лазерного излучения 60 мВт; водно-ацетоновая среда 2:1, рН 5,0

Для проведения реакций в потоке использовали условия, найденные для статического режима. Приготовленные водные растворы солей металлов инжестрировали в поток соответствующего ацетатного буферного раствора, далее смешивали с потоком реагента. Метрологические характеристики (пределы обнаружения, воспроизводимость и коэффициенты чувствительности k) представлены в табл. 3. В целом, полученные пределы обнаружения переходных металлов в потоке в виде комплексов с дитизоном (по высотам пиков) в 2–3 раза ниже, чем в статических условиях (табл. 2). Необходимо отметить, что комплексы дитизона с железом(III) и висмутом лабильны в условиях эксперимента (комплексы с железом разрушаются менее, чем за 10 мин; с висмутом – за 30–40 мин), поэтому экспрессность определения приобретает особое значение. В найденных условиях производительность для большинства металлов составляет 20–25 проб в 1 ч (табл. 1), что достаточно для воспроизводимого определения всех исследуемых металлов.

Т а б л и ц а 4

Метрологические характеристики термолинзового определения некоторых переходных металлов при помощи дитизона ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). $l = 514,5$ нм; мощность индуцирующего излучения 120 мВт; водно-ацетоновая среда 2:1, рН 5,0; скорость потока 1,1 мл/мин; $S_{г\text{ фона}} = 0,6$ ($P = 0,95$; $n = 3$)

Металл	Статические условия	Поток	
	$S_{\text{мин, P}} \cdot 10^9$, моль/л	S_g	$S_{\text{мин, P}} \cdot 10^9$, моль/л
Al	–	0,40	10
Fe	4	0,80	8
Co	4	0,30	8
Ni	3	0,30	6
Zn	2	0,80	4
Cd	2	0,80	8
Pb	1	0,60	4
Bi	4	0,75	8

Сравнение метрологических характеристик, рассчитанных по высотам и площадям пиков (табл. 3), показывает, что коэффициенты чувствительности возрастают в 4–6 раз, а пределы обнаружения снижаются в 2–5 раз, что подтверждает результаты ранее проведенных исследований [12, 13].

Термолинзовые измерения в статических условиях. При переходе от спектрофотометрических к термолинзовым измерениям заново выбирали оптимальную концентрацию реагента, обеспечивающую комплексобразование с металлами в диапазоне не менее порядка на уровне $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и, с другой стороны, приемлемое значение фонового термолинзового сигнала ($\theta_{\text{ф}} < 2$). Исследования проводили на примере Co, Pb и Zn (рис. 2). Найдено, что для исследуемых систем оптимальная концентрация дитизона составляет $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При меньших концентрациях дитизона не происходит полного связывания металла в комплекс, при больших концентрациях увеличивается сигнал контрольного опыта. Метрологические характеристики определения металлов с дитизоном в найденных условиях представлены в табл. 4. Сравнение результатов показывает, что достигнутые пределы обнаружения на два порядка ниже, чем в случае спектрофотометрии (табл. 3).

Термолинзовые измерения в потоке. Проведены исследования термолинзового сигнала от скорости потока (рис. 3). Показано, что в диапазоне скоростей менее 2 мл/мин термолинзовый сигнал лишь незначительно снижается по сравнению со статическими измерениями, а в области скоростей потока 2–8 мл/мин наблюдается практически линейное падение чувствительности вследствие увеличения эффективной теплопроводности среды, что хорошо согласуется с данными [6].

Аналогично предыдущему этапу, найдена оптимальная концентрация реагента, которая составила $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Растворы солей металлов инжестрировали в поток соответствующего буферного раствора (рис. 1). Использовали условия проведения реакций, найденные на предыдущем этапе. Метрологические характеристики определения (рассчитанные по площадям пиков) представлены в табл. 4.

Однако при осуществлении реакций в потоке значительно проявлялись побочные эффекты, не наблюдаемые при аналогичном спектрофотометрическом детектировании. Так, неполное перемешивание буферного раствора и раствора реагента приводило к возникновению сложного поля плотности и, как следствие, искажению распределения показателя преломления жидкости в кювете. В результате выходные кривые были сильно зашумлены и характеризовались плохой воспроизводимостью (в 3–4 раза ниже, чем для спектрофотометрии). Как следствие, оценка метрологических характеристик по высотам пиков оказалась вообще невозможной, а пределы обнаружения, рассчитанные по площадям пиков, оказались в 2–4 раза выше, чем при термолинзовом детектировании в статических условиях (ср. с табл. 3 для спектрофотометрии). Этот эффект не удалось устранить варьированием ни длины реактора, ни скорости потока. Таким образом, на данном этапе исследований не удалось добиться надежного термолинзового определения исследуемых металлов в

потоке, что связано с необходимостью тщательного изучения условий протекания реакций в потоке в области следовых концентраций реагирующих веществ, это будет

предметом наших дальнейших исследований. Тем не менее, этот подход при соответствующих исследованиях может оказаться весьма перспективным.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-03-32827-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе. М., 1990.
2. Cassidy R.M. // J. Chromatogr. Sci. 1980. **118**. P. 217.
3. Yan D., Schwedt G. // Fresenius Ztschr. Anal. Chem. 1987. **327**. S. 503.
4. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., 1961.
5. Weimer W.A., Dovichi N.J. // Anal. Chem. 1985. **57**. P. 2436.
6. Bialkowski S.E. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. N.Y., 1996.
7. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск, 1992.
8. Snook R.D., Lowe R.D. // Analyst. 1995. **120**. P. 2051.
9. Труды ИРЕА. Методики синтеза неорганических реагентов. Вып. 6. С. 75.
10. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., 1958.
11. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л., 1972.
12. Прокурнин М.А., Аброскин А.Г., Радушкевич Д.Ю. // ЖАХ. 1999. **54**. С. 101.
13. Dzyabchenko A.A., Proskurnin M.A., Abroskin A.G., Chashchikhin D.V. // J. Chromatogr. A. 1998. **827**. P. 13.
14. Theraulaz F., Thomas O.-P. // Mikrochim. Acta. 1994. **113**. P. 53.
15. Kumar B., Singh H.-B., Katyal M., Sharma R.-L. // Mikrochim. Acta. 1991. III. P. 79.
16. Dawson M.V., Lyle S.J. // Talanta. 1990. **37**. P. 1189.
17. Привалова Н.В., Яковлева, Т.П., Ханина Л.А., Вайл Е.И. // Завод. лаб. 1988. **54**. С. 10.
18. Филочкина В.А., Аброскин А.Г., Барбалат Ю.А., Головки И.В., Прокурнин М.А., Савостина В.М. // ЖАХ. 1993. **48**. С. 269.
19. Jezoreck J.R., Freiser H. // Anal. Chem. 1979. **57**. P. 373.
20. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. // ЖАХ. 1947. **2**. С. 33.

Поступила в редакцию 01.12.00