

Indicator System for Express Solid-Phase Spectrophotometry and Visual-Test Determination of Cationic Surfactants in Water Solutions

T.I. Ivkova*, K.M. Belikov

Scientific and Technological Complex «Institute for Single Crystals» National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Lenin Ave., 61001, Kharkiv, Ukraine, *e-mail: ivkova@isc.kharkov.com

Received: December 15, 2014; Accepted: March 14, 2015

DOI: 10.17721/moca.2015.18-22

The influence of some inorganic sodium salts on the reaction complexation of the molybdenum (VI) with bromopyrogallol red in the presence of the cationic surfactants in aqueous solutions has been studied spectrophotometrically. It is shown that the degree of influence of some sodium salts on the absorptions of the complex rises in the sequence: $\text{NaI} \leq \text{NaNO}_3 < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$ (for ionic strength = const). Developed is the composition of the chromogenic mixture of reagents for express solid - phase determination of cationic surfactants based on sorption of the colored complex by polyurethane foam. The use of such a mixture of reagents allows to increase the sensitivity of solid - phase spectrophotometry and visual test determination of cationic surfactants in quantities up to 0.1 mg/dm^3 of CTAB in water solutions with relative standard deviations $Sr \leq 0.23$ and 0.32 ($P = 0.95$), respectively.

Keywords: solid-phase spectrophotometry, visual-test determination, cationic surfactants, molybdenum (VI), bromopyrogallol red

Індикаторна система для експресного твердофазно-спектрофотометричного та візуально-тестового визначення катіонних ПАР у водних розчинах

T.I. Івкова*, К.М. Бєліков

Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України», м.Харків, 61001, просп. Леніна, 60, *e-mail: ivkova@isc.kharkov.com

Надійшла: 15 грудня 2014 г; Прийнята до друку: 14 березня 2015 р

Розглянуто вплив деяких неорганічних солей натрію у водних розчинах на реакцію утворення потрійного комплексу молібдену (VI) з бромпірогалловим червоним і катіонним ПАР. Показано, що ступінь впливу солей натрію при постійній іонній силі у розчинах на світлопоглинання комплексу зростає у ряду $\text{NaI} \leq \text{NaNO}_3 < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$. Розроблено склад індикаторного реагенту для експресного твердофазно-спектрофотометричного та візуально тестового визначення до 0.1 мг/дм^3 ЦТАБ на пінополіуретанових таблетках із значеннями відносного стандартного відхилення $Sr \leq 0.23$ та 0.32 ($P = 0.95$) відповідно.

Ключові слова: твердофазно-сорбційна спектрофотометрія, візуально-тестове визначення, катіонні ПАР, бромпірогалловий червоний, молібден (VI)

В останні роки для визначення низьких концентрацій катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) широке застосування знайшли методи твердофазного концентрування. В якості носіїв в таких методах використовують різноманітні матеріали: целюлозний папір [1], синтетичні та натуральні волокна [2], силікагелі [3], мембранні фільтри [4], пінополіуретанові (ППУ) таблетки [5, 6] та інші матеріали [7]. Але для досягнення високої чутливості в деяких з цих методів, необхідно проводити окрім сорбції, такі операції як фільтрацію, десорбцію органічним розчинником,

що знижує експресність таких методик.

Методи тестового визначення із застосуванням ППУ дозволяють уникнути вказаних недоліків. Широко відомий візуально тестовий метод для визначення КПАР з концентруванням на ППУ-таблетках синього іонного асоціату аніону бромфенолового синього (БФС) з цетилтриметил амоній бромідом (ЦТАБ) [6, 7]. Але метод характеризується недостатньо високою чутливістю визначення (до 0.4 мг/дм^3 ЦТАБ) та відносно довгим часом (до 30 хв) струшування розчинів при сорбції.

При розробці більш чутливого твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) методу визначення КПАР була розглянута можливість використання реагенту бромпірогаллового червоного (БПЧ), оскільки відомо, що аналітичні можливості комплексів деяких метало-іонів з БПЧ значно зростають у присутності КПАР [8-10]. При цьому підвищується контрастність реакції та покращується візуальне сприйняття забарвлення комплексу. Такий ефект пояснюється тим, що при введенні вуглеводневих радикалів ПАР у водний розчин відбуваються процеси перебудови сольватної оболонки комплексів. Це призводить до зміни протолітичних властивостей функціональних груп та одночасно викликає підвищення кількості лігандів, які можуть приєднатися до іонів Mo(VI) [8-12]. Такий прийом широко застосовується для підвищення чутливості та селективності не тільки спектрофотометричних (СФМ) методів визначення метало-іонів у розчинах [12], але і в разі ТСФ методик, наприклад, при визначенні молібдену на твердій фазі волокнистих сорбентів [13].

При проведенні реакції утворення комплексів типу іон металу – БПЧ – ПАР необхідно враховувати іонну силу (I) розчинів, оскільки під її впливом можуть змінюватися показники, що пов'язані з електростатичними властивостями іонів сильних електролітів у розчинах, а саме: посилення або послаблення асоціативних процесів, зміна механізму утворення або руйнування асоціатів та інші, що відображаються на спектральних характеристиках розчинів комплексів [14].

Метою роботи було дослідити умови утворення комплексу Mo(VI) з БПЧ у присутності КПАР та деяких неорганічних солей, і на основі результатів проведених досліджень розробити чутливу індикаторну систему для експресного ТСФ визначення сумарного вмісту КПАР у водних розчинах на рівні ГДК із застосуванням ППУ-таблеток.

Експериментальна частина

Реагенти та матеріали. У роботі було використано реагенти: ацетон, БПЧ, малінова та хлороводнева кислоти, глюкоза, зневоднений сульфат натрію та інші солі натрію кваліфікації не нижче хч, ЦТАБ – “Мерк” із вмістом основної речовини $\geq 99\%$. Для приготування розчинів застосовували дистильовану і бідистильовану воду. Вихідні розчини готували з відповідних наважок, робочі розчини готували з вихідних розведенням безпосередньо перед експериментами [15]. Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі рН-150 М. Спектри поглинання та спектри дифузного відображення (СДВ) вимірювали на спектрофотометрі СФ-2000-02 (“ОКБ СПЕКТР”, Росія).

Виготовлення та підготовка ППУ-таблеток. З листа ППУ на основі простих ефірів товщиною

5 мм вирізали заточеним металевим пробійником таблетки діаметром 16 мм, масою близько (0.024 ± 0.001) г. Таблетки обробляли 3-4 рази 1 М розчином HCl, відмивали водою до рН $\sim 5-6$, віджимали воду та промивали ацетоном. Сушили ППУ в сушильній шафі при температурі $(40...60)$ °С до повного усунення вологи та ацетону. Зберігали таблетки у щільно закритій склянці з темного скла.

Методика проведення СФМ експериментів. У мірні колби на 25 см³ послідовно додавали необхідні об'єми розчинів реагентів у послідовності: малінова кислота, молібдат натрію, БПК, КПАР, при необхідності – розчини солей натрію у певних концентраціях та доводили водою до мітки.

Методика проведення сорбції. У циліндр з пробкою місткістю 50 см³ додавали розчини всіх реагентів у послідовності, як наведено вище, доводили дистильованою водою до необхідного об'єму, перемішували розчин та проводили сорбцію, струшуючи розчин з ППУ-таблеткою протягом 1 хв. Одночасно виконували контрольну пробу з тим же об'ємом дистильованої води. Після проведення сорбції видаляли розчини з таблетки сорбенту, затиснувши її між двома часовими скельцями. Остаточо витискували вологу з таблетки фільтрувальним папером.

Ефективність сорбції оцінювали, розраховуючи ступінь вилучення (Г, %) за формулою:

$G, \% = [(C_0 - C) / C_0] \cdot 100$, де C_0 – концентрація КПАР у розчині до сорбції (введена), C – концентрація КПАР на сорбенті після сорбції (знайдена), мг/дм³.

Коефіцієнти дифузного відбиття (R) було розраховано з вимірів СДВ за функцією Гуревича-Кубелки-Мунка – F(R) за формулою:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2 \cdot R.$$

Обговорення результатів

В основу розробки визначення сумарного вмісту КПАР було покладено реакцію утворення потрійного комплексу молібден (VI) – БПЧ – КПАР у кислому середовищі. В якості КПАР було досліджено розчин ЦТАБ.

Відомо, що максимум світлопоглинання (A) потрійного комплексу батохромно зсунуто у довгохвильову область спектру у порівнянні з бінарною комплексною сполукою молібден (VI) – БПЧ ($\Delta\lambda \approx 100$ нм) з одночасним посиленням A розчину. Візуально це супроводжується швидкою зміною забарвлення розчину від бузково-рожевого до синього кольору.

При пошуку способу підвищення чутливості визначення КПАР у розчині за реакцією утворення потрійного комплексу Mo(VI) – БПЧ – КПАР було знайдено, що чутливість реакції залежить від іонної сили розчинів і значно зростає у присутності деяких неорганічних солей натрію. Дослідження показали, що ступінь впливу розглянутих солей на світлопоглинання розчину

потрійного комплексу при порівнянні зростає у ряду $\text{NaNO}_3 \leq \text{NaI} < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$ при $l = \text{const}$ ($0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³).

Вивчення оптичних характеристик комплексу показало, що різниця між світлопоглинанням Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ у присутності та відсутності Na_2SO_4 (ΔA) сягає максимальних значень в інтервалі $0.3 \dots 0.7$ моль/дм³ Na_2SO_4 . При подальшому зростанні l до $1.0 \dots 1.5$ моль/дм³ Na_2SO_4 значення ΔA поступово знижуються (рис. 1). За абсолютними значеннями світлопоглинання розчину потрійного комплексу у присутності сульфату натрію значно вище, ніж у відсутності солі.

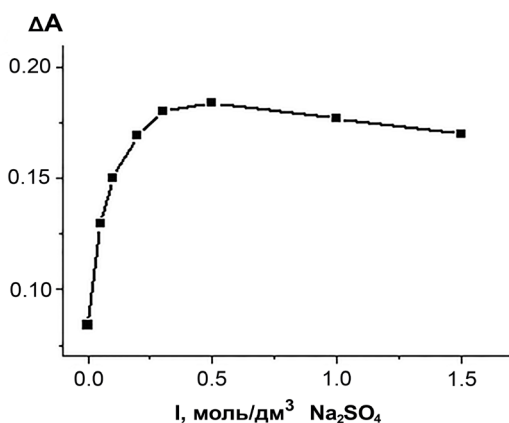


Рис. 1. Залежність $\Delta A = f(l)$ для розчинів комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ у присутності Na_2SO_4 ; C , моль/дм³: Mo(VI) = БПЧ = $1 \cdot 10^{-4}$, ЦТАБ = $2 \cdot 10^{-5}$; $\lambda = 630$ нм, $l = 1$ см, $\text{pH} = 1.8$.

При вивченні умов утворення потрійного комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ у присутності та відсутності Na_2SO_4 від кислотності розчинів $A = f(\text{pH})$ було показано, що, максимальне утворення комплексу знаходиться у діапазоні $\text{pH} = 1.5 \dots 2.2$ незалежно від присутності Na_2SO_4 .

Отримані експериментальні результати було покладено в основу методик ТСФ та ВТ визначення КПАР на ППУ-таблетках з водних розчинів.

Знайдено, що при визначенні $0.25 \dots 2.0$ мг/дм³ ЦТАБ з водного розчину, сорбція комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ на ППУ-таблетках при струшуванні розчинів протікає швидко і закінчується на протязі 1 хв. Мінімум відображення сорбованого комплексу на ППУ відповідає діапазону $\lambda = 618 \dots 620$ нм. Градувальні графіки для кількісного ТСФ визначення ЦТАБ з водного розчину будували у координатах: $\Delta F(R)$ сорбату – с (ЦТАБ), мг/дм³. На рис. 2 наведено градувальні графіки для ТСФ визначення ЦТАБ на ППУ-таблетках у присутності та відсутності Na_2SO_4 .

Рівняння градувальних графіків для ТСФ визначення ЦТАБ на ППУ-таблетках у відсутності та в присутності Na_2SO_4 – (С1) та – (С2) відповідно: $C(1) = 6.02 \Delta F(R) + 0.02$ ($R = 0.9855$); $C(2) = 25.3 \Delta F(R) + 0.11$ ($R = 0.9602$).

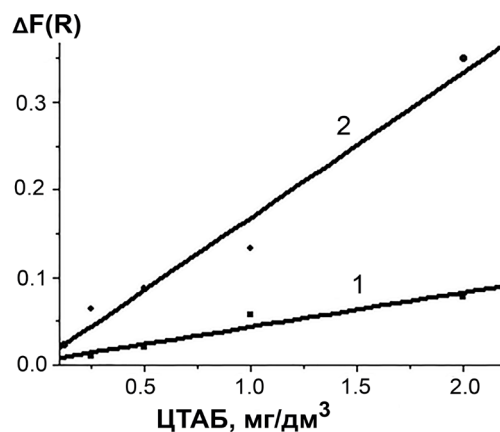


Рис. 2. Градувальні графіки для ТСФ визначення ЦТАБ на ППУ-таблетках у вигляді сорбату комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ у відсутності – (1) та в присутності – (2) Na_2SO_4 ; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.3$ моль/дм³, $\lambda = 620$ нм.

З наведених даних можна бачити, що коефіцієнт чутливості градувального графіку для ТСФ визначення КПАР у вигляді потрійного комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ на ППУ-таблетках для лінійного діапазону $0.25 \dots 2.0$ мг/дм³ ЦТАБ можна підвищити більш ніж у чотири рази завдяки введенню у реакційну систему Na_2SO_4 .

Для методики сорбційного ВТ визначення КПАР оцінювання інтенсивності забарвлення комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ на таблетці ППУ проводили візуально за кольоровою шкалою, побудованою на стандартних розчинах ЦТАБ, мг/дм³ (рис. 3).

Запропоновані методики ТСФ та ВТ визначення КПАР дали можливість визначати КПАР у діапазоні концентрацій $0.25 \dots 2.0$ мг/дм³ ЦТАБ з показниками S_r для 0.25 мг/дм³, що не перевищують 0.26 та 0.35 , відповідно ($P = 0.95$, $n = 4 \dots 6$).

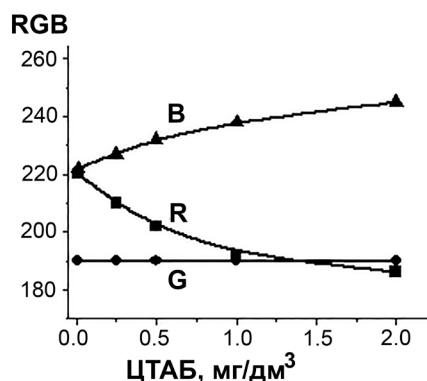


Рис. 3. Кольорова стандартна шкала в координатах RGB для оцінювання концентрації ЦТАБ на ППУ-таблетках.

До недоліків розроблених методик за реакцією утворення комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ можна віднести те, що при проведенні аналізу до проби води необхідно було послідовно вводити точно відмірені об'єми усіх розчинів реагентів: кислоти,

БПЧ, молібдату та сульфату натрію. Це значно знижувало простоту та експресність процедури визначення, особливо при проведенні аналізу у позалабораторних умовах.

У подальшому для спрощення процедури виконання аналізу та для підвищення чутливості визначення до 0.10 мг/дм^3 ЦТАБ було розроблено змішаний розчин індикаторного реагенту (ІР) [17, 18].

У ході досліджень було встановлено необхідний склад компонентів, що ввійшли до розчину ІР. Окрім БПЧ, молібдату та сульфату натрію, до складу суміші було введено малонову кислоту (для підтримки необхідного значення рН у розчині) та глюкозу (для підвищення контрастності забарвлення сорбату ІА на ППУ-таблетці).

Пошук оптимального вмісту компонентів ІР у точно встановлених концентраціях (мас.%) проводили для інтервалу $0.1\text{--}2.0 \text{ мг/дм}^3$ за ЦТАБ. Ефективність сорбції (Γ , %) оцінювали за показниками вимірювань СДВ або візуально за кольоровою калібровочною шкалою.

Приготування розчину індикаторного реагенту. У табл.1 наведено склад реагентів ІР, мас. % [18]. Розчин ІР готували з точних наважок перелічених компонентів розчиненням у дистильованій воді.

Таблиця 1. Склад індикаторного реагенту.

Реагенти	% мас.
Бромпірогаловий червоний	$(0.90 - 1.25) \cdot 10^{-4}$
Молібдат натрію	$(2.8 - 3.2) \cdot 10^{-3}$
Маленова кислота	9.0 – 10.0
Глюкоза	1.5 – 2.5
Натрію сульфат	7.0 – 9.0
Вода решта	до 100.0

Розчин ІР зберігали щільно закритим, у склянці з темного скла при температурі не вище $\leq 5^\circ\text{C}$. Строк зберігання – 2 місяці.

Побудова кольорової стандартної шкали для ВТ визначення ЦТАБ. Побудову шкали проводили з 10 см^3 дистильованої води. Послідовно вводили у кожний циліндр з водою розчини з концентрацією 0, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 мг/дм^3 ЦТАБ, додавали 3 краплі розчину ІР, перемішували. Далі проводили сорбцію на ППУ-таблетках, струшуючи розчини протягом 1 хв, після чого виймали сорбент, віджимали між двома часовими скельцями. Контрольною пробю слугувала таблетка ППУ, яку струшували протягом 1 хв з 10 см^3 дистильованої води без ЦТАБ, до якої було додано 3 краплі ІР. На основі серії забарвлених таблеток ППУ отримували кольорову стандартну шкалу, що відповідала концентрації ЦТАБ, мг/дм^3 у розчині.

Візуально-тестове визначення ЦТАБ. У циліндр вводили 10 см^3 проби води, що аналізується, додавали 3 краплі ІР. Сорбцію проводили, як описано вище при побудові стандартної кольорової

шкали. Визначення вмісту КПАР проводили шляхом візуального порівняння віджатої від вологи ППУ-таблетки із стандартною шкалою. Забарвлення ППУ-таблетки за шкалою відповідало концентрації КПАР у воді в інтервалі $0.10\text{--}2.0 \text{ мг/дм}^3$ ЦТАБ.

Метрологічні показники. Межу виявлення (МВ) для ВТ методу розраховували при дослідженні інтервалу «області ненадійної реакції» [16]. Приймаючи нормальний характер розподілу і $P = 0.95$, розраховане значення $MV = 0.07 \text{ мг/дм}^3$ ЦТАБ, мінімально обумовлена концентрація $C_{\min} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$ ЦТАБ ($S_r = 0.3$).

Оскільки розроблена система, заснована на взаємодії Mo(VI) - іонів з БПЧ у досить вузькому діапазоні рН 1.5...2.2, утворенню потрійного комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ та його визначенню у цьому діапазоні кислотності можуть заважати W(VI) , Zr(IV) , Ga(III) , Ti(IV) , Bi(III) – іони [12], але їх присутність у водних об'єктах господарсько-питного водокористування малоімовірна.

Результати наведених досліджень було покладено в основу при розробці комплексу індикаторної тест-системи «КПАР-тест» для проведення тестування водних розчинів у позалабораторних умовах. До комплексу тест-системи «КПАР-тест» входять: крапельниця з розчином ІР, склянка з дистильованою водою, 2 циліндри з пластиковими пробками, таблетки сорбенту, 2 годинникових скла, фільтрувальний папір, інструкція для застосування із стандартною кольоровою шкалою. Комплектація тест-системи розрахована на 50 тест-визначень.

У таблиці 2 наведено результати перевірки правильності ВТ визначення ЦТАБ з використанням індикаторної тест-системи «КПАР-тест».

Таблиця 2. Результати перевірки ВТ визначення ЦТАБ у модельних розчинах за методом «введено - знайдено» ($P = 0.95$, $n = 6$).

Введено ЦТАБ, $y_i \cdot 10^1$	Знайдено ЦТАБ, $(x \pm \Delta x) \cdot 10^1$	S_r
мг/дм^3		
1.0	1.2 ± 0.4	0.32
5.0	5.2 ± 1.3	0.24
20.0	22.5 ± 4.1	0.17

З використанням t -критерію було показано незначимість різниці між введеними та знайденими концентраціями ЦТАБ, що свідчить про відсутність систематичних похибок результатів визначення.

Висновки

При пошуку способу підвищення чутливості ТСФ методик визначення КПАР за реакцією утворення потрійного комплексу Mo(VI) – БПЧ – ЦТАБ було знайдено, що чутливість реакції значно зростає у присутності деяких неорганічних солей натрію. Показано, що ступінь впливу солей

на світлопоглинання асоціату при постійному значенні іонної сили у розчинах зростає у ряду $\text{NaNO}_3 \leq \text{NaI} < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Максимальний ефект впливу Na_2SO_4 на світлопоглинання розчинів потрійного комплексу та на його вилучення ППУ-сорбентом, можливо, пов'язано не тільки із радіусом та значеннями щільності заряду сульфат-іону, але і викликано його дегідратуючою функцією [19], що призводить до витиснення води з внутрішньосферного простору комплексу і, як наслідок, до підвищення комплексоутворення з Mo(VI) та посилення асоціативних процесів.

Завдяки використанню розробленого змішаного індикаторного реагенту та оптимізації його складу вдалось не тільки спростити процедуру проведення

аналізу та підвищити експресність визначення КПАВ за ТСФ та ВТ методиками, але і знизити показник C_{min} до 0.10 мг/дм^3 ЦТАБ.

За чутливістю та селективністю розроблені ТСФ методики відповідають вимогам, які пред'являються до методик визначення КПАВ на рівні ГДК. Це дає можливість використовувати розроблену ВТ методику для експресного тестування води на вміст КПАВ як у лабораторних, так і у позалабораторних умовах.

На основі результатів проведених досліджень було створено індикаторну тест-систему «КПАВ-тест» для проведення тестування у позалабораторних умовах.

Література

1. Амелин В.Г. Тест метод анализа с применением иммобилизованных на бумаге ассоциатов азопроизводных пирокатехина, триоксифлуоронов с цетилпиридинием и их хелатов с ионами металлов. *Журн. аналит. химии.* 2000, 55 (4), 411–418.

2. Амелин В.Г., Ганькова О.Б. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ. *Журн. аналит. химии.* 2007, 62 (3), 318–323.

3. Чеботарёв А.Н., Паладенко Т.В., Щербакова Т.М. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств КПАВ. *Журн. аналит. химии.* 2004, 59 (4), 349–353.

4. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богуславская Т.А. Безэкстракционное определение КПАВ в водах методом ТФ спектрофотометрии. *Химия и технол. воды.* 1993, 15 (2), 113–119.

5. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. Москва. Едиториал УРСС. 2002. 304 с.

6. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и её аналитическое применение. *Успехи химии,* 2002, 71(2), 180–197.

7. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. Москва., МГУ., 2003. 18–19.

8. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. Москва. Наука, 1973. 141 с.

9. Штыков С.Н. Поверхностно активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития. *Журн. аналит. химии.* 2000, 55 (7), 679–686

10. Антонович В.П., Манджгаладзе О.В., Новосёлова М.М. Применение ПАВ в фотометрических методах анализа. Тбилиси. *Изд-во Тбилисского ун-та.* 1983. 111 с.

11. Чернова Р.К., Штыков С.Н., Белолипецкая Г.М., Сухова Л.К., Амелин В.Г., Кулапина Е.Г. Некоторые вопросы механизма действия ПАВ в системах: органические реагенты – ионы металлов. *Журн. аналит. химии.* 1984, 39 (6), 1019–1028.

12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белолипецкая Г.М. Взаимодействие молибдена (VI) с бромпирогалловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния. *Журн. аналит. химии.* 1980, 35 (6), 1128–1137.

13. Ганькова О. Б. Тест-определение ПАВ с использованием индикаторных матриц из искусственных и натуральных волокон. Матер. Междунар. конф. молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2006”. Химия, т.1, Москва. 2006, 15.

14. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Семенов Э.В. Влияние сильных электролитов на ассоциацию органических аналитических реагентов с катионными ПАВ. *Журн. аналит. химии.* 1984, 39 (6), 1029–1033.

15. Коростелёв П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. Москва. Металлургия. 1977. 400 с.

16. Панталер Р.П., Івкова Т.І., Гайдук О.В., Гудзенко Л.В., Бланк А.Б. Тест-методы анализа объектов окружающей среды. *Вісник Харків. ун-ту. Хімія.* 2001. (532), N7 (30), 34–40.

17. Івкова Т.І., Панталер Р.П., Беліков К.М. Спосіб експресного виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах. Патент Укр. № 97593, Пром. власн. №4 от 27.02.12

18. Івкова Т.І. Спосіб експресного виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах. Патент Укр. № 103430, Пром. власн. №4 от 10.10.13.

19. Умланд Ф., Янссен А., Тириг Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Пер. с нем. под. ред. Петрухина О.М., Москва.: Мир. 1975. 531 с.