

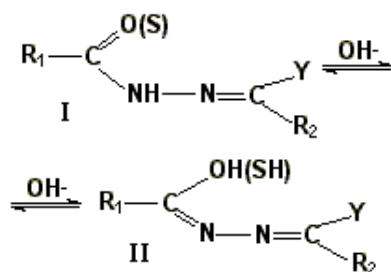
УДК 543.42:541.493:547.288.3

С.М.Сухарев, С.Ю.Чундак, О.Ю.Сухарева

АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГІДРАЗОНІВ

Представлено основні напрямки використання гідразонів в аналітичній хімії, а також вказано можливість застосування цих органічних реагентів для визначення металів. Показано, що комплекси гідразонів з іонами металів є перспективними аналітичними формами в спектрофотометрії, флуориметрії та атомно-абсорбційній спектрометрії.

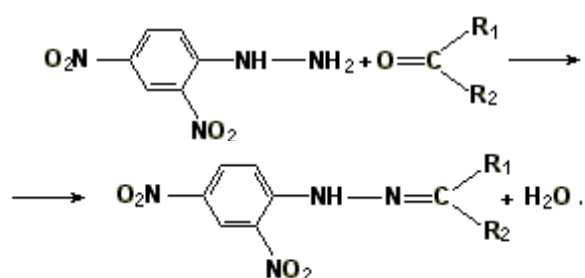
ВСТУП. Органічні похідні гідразину, зокрема гідразони, вже понад 50 років викликають інтерес науковців як аналітичні реагенти, ефективні ліганди в координаційній хімії, а також як біологічно активні речовини [1]. Гідразони — це органічні похідні гідразину, які містять фрагмент $=N-N=C=$, проте найбільшого значення мають ацилгідразони карбонових кислот (а також тіо- та семікарбазону) наступної загальної формули [1]:



де R_1 — алкіл, арил, NH_2 ; R_2 — H, CH_3 ; Y — фрагмент альдегіду або кетону.

Таким гідразонам властива таутомерія і вони можуть перебувати у розчинах та координуватися до іонів металів у амідогідразоновій (I) та гідразон- α -оксиазинової формі (II), за рахунок чого утворювати комплекси з іонами металів різного складу та типу.

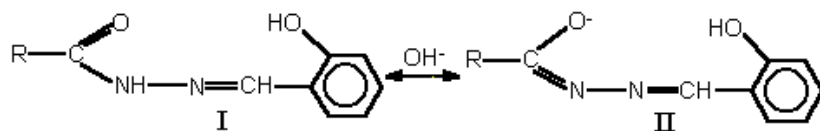
На реакції утворення гідразону базується спектрофотометричне, екстракційно-фотометричне та електрохімічне (електрофорез) визначення карбонільних сполук. Серед аналітичних реагентів цього напрямку найбільш перспективним є 2,4-динітрофенілгідразин [2—4]. Реакція поліконденсації, яка лежить в основі визначення карбонільних сполук, має вигляд:



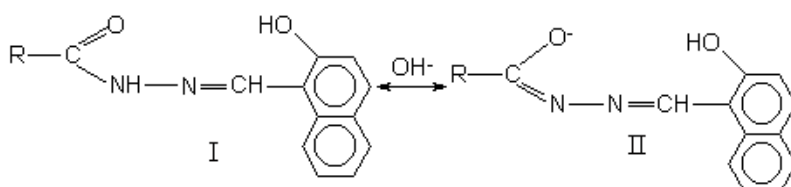
В огляді [5] показано, що гідразони різних класів є перспективними реагентами для визначення іонів металів гравіметричними, спектрофотометричними та флуориметричними методами, причому підбором реагентів та умов проведення реакції можна досягти певної селективності визначення металів. Кількість робіт, присвячених використанню гідразонів для визначення іонів металів, є достатньо значною, тому доцільним є розділення напрямків їх аналітичного використання.

Серед гідразонів, які знайшли використання для спектрофотометричного та флуориметричного визначення металів, важливу роль відіграють ацилгідразони саліцилового альдегіду (АГСА), 2-гідроксинафтальдегіду (АГНА), пірвіноградної кислоти (АГПВ), ацетилацетону (АГАА), бензоїлацетону (АГБА), а також відповідні тіо- та семікарбазони. Ці органічні реагенти можуть виступати як бі- (O,N) та тридентатні (O,N,O) ліганди і, в залежності від таутомерної форми, утворювати комплекси різних типів. Загальні формули цих гідразонів та їх таутомерні форми представлені нижче.

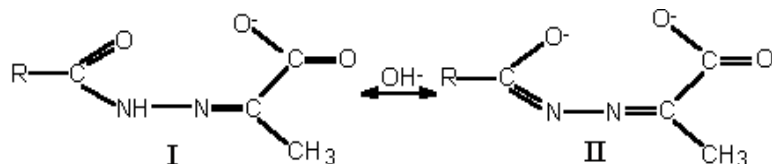
Систематизовані дані про кислотно-основні властивості гідразонів є лише для АГСА. Так, згідно з роботою [6] таутомерні переходи АГСА з



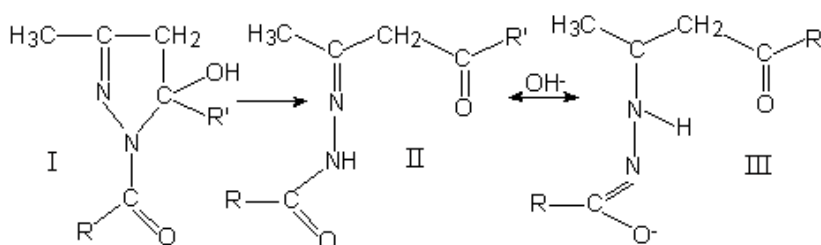
Ацилгідрозони саліцилового альдегіду (АГСА);



Ацилгідрозони 2-гідроксинафтальдегіду (АГНА);



Натрієві солі ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти (АГПВ);



Ацилгідрозони ацетилацетону (АГАА) та бензоїлацетону (АГБА).

амідогідрозонової форми (I) у гідрозон- α -оксиазинової формі (II) відбуваються у слаболужному середовищі ($pK_a \sim 8.00-9.25$), що супроводжується депротонізацією гідрозону, а при $pH > 10$ проходить дисоціація реагентів за другим ступенем. Отже, АГСА можна розглядати як слабкі двоосновні кислоти H_2L . Вивчення комплексоутворюючих властивостей АГСА показало, що дані органічні реагенти виступають як тридентатні (O,N,O) ліганди, причому в кислому середовищі в комплексах металів вони реалізують амідогідрозонової форму, виступаючи як одноосновна кислота, а в лужному — гідрозон- α -оксиазинової формі, виступаючи як двоосновна кислота [6–9]. Спектрофотометричні характеристики АГСА та їх комплексів з іонами $Al(III)$, які представлені у роботі [6], вказують, що таутомерний перехід гідрозонів у гідрозон- α -оксиазинової форму супро-

воджується появою максимуму в більш довгохвильовій області спектру ($\lambda \sim 360-395$ нм). Як приклад, на рис. 1 представлено світлопоглинання саліциліденгідрозону капронової кислоти (СГКК) при різних pH розчинів. Комплексоутворення сприяє таутомерному переходу АГСА у гідрозон- α -оксиазинової формі в більш кислій області у порівнянні з таутомерією гідрозонів, про що свідчить поява максимумів світлопоглинання комплексів АГСА з $Al(III)$, які відповідають максимумам світлопоглинання відповідних гідрозонів у формі (II) [6].

У роботі [10] показано, що ацилгідрозони β -дикетонів (АГАА, АГБА) у розчинах та кристалічному стані перебувають переважно в оксипіразолонової формі (I), а реалізація гідрозонної (II), енгідрозинової та енгідрозин- α -оксиазинової (III) форми реагентів можлива в процесі комплексоутворення [11, 12]. Тому кількісних параметрів щодо таутомерії цих реагентів у літературі немає.

Систематизовані дані щодо таутомерії АГНА та АГПВ у літературі відсутні, але на можливість

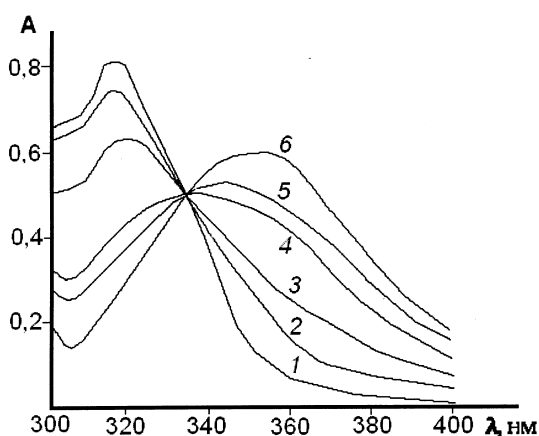


Рис. 1. Світлопоглинання розчинів СГКК при різних значеннях pH середовища: 1 — 7.1; 2 — 7.8; 3 — 8.3; 4 — 8.8; 5 — 9.2; 6 — 10.1 [6]. $C_{СГКК} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 5 % об. ДМФА; $l = 1.0$ см.

реалізації в комплексах металів різних таутомерних форм цих реагентів вказують роботи [13—15].

Отже, кислотно-основні властивості АГСА, АГНА та АГПВ є схожими і вони реалізують гідрозон- α -оксиазинову форму в лужному середовищі.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ. Можна виділити два основних напрямки використання гідрозонів для спектрофотометричного визначення металів: утворення забарвлених комплексів металів, які або придатні для спектрофотометричного визначення у водному чи водно-органічному розчині, або для екстракційно-фотометричного визначення, а також утворення іонних асоціатів (ІА) аніонних комплексів металів з гідрозонами та катіонами барвників.

Спектрофотометричне визначення іонів металів, де як аналітичні форми використовуються комплекси металів з гідрозонами, посідає важливе місце в аналітичній хімії алюмінію, ванадію, індію та інших металів. Як аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення металів запропоновано ряд гідрозонів різного типу [16—40], серед яких найбільшого значення мають похідні саліцилового та дигідроксибензальдегіду, піколінового альдегіду, дипіридилкетону та інші. У комплексах металів гідрозони реалізують як амідогідрозонову форму, так і гідрозон- α -оксиазинову форму, що забезпечує достатню контрастність кольорових реакцій. Забарвлені комплекси металів з гідрозонами утворюються переважно у слабкокислому середовищі, причому вибірковість деяких таких реакцій є досить високою, особливо щодо іонів V(V), Al(III), Fe(II, III), Co(II). Так, згідно з [16] спектрофотометричному визначенню алюмінію з ізонікотиноїлгідрозоном саліцилового альдегіду (ІГСА) не заважають 100-кратні кількості Be(II), тоді як при використанні хромазу-ролу-S чи еріохромціаніну-R визначенню алюмінію заважають будь-які кількості берилію [41]. Тому комплекси металів з гідрозонами як аналітичні форми знайшли використання для вирішення конкретних аналітичних завдань, зокрема для спектрофотометричного визначення алюмінію в присутності берилію [16], цинку — в питній воді та лікарських засобах [17], феруму — у водах [18], торію — в оборотних водах АЕС [19], ванадію — в сталях, свинцево-ванадієвих концентрах та фосфатній кислоті [20] тощо. В той же час коло об'єктів аналізу, де можуть бути використані

такі аналітичні форми, є обмеженим. Для аналізу об'єктів із складною матрицею, таких як гірські породи, промислові стічні води та інші, гідрозони не знайшли широкого застосування, що зумовлено недостатньою вибірковістю і чутливістю кольорових реакцій гідрозонів з іонами металів. Для порівняння спектрофотометричних методів визначення металів з використанням гідрозонів у табл. 1 представлено деякі хіміко-аналітичні параметри таких аналітичних форм. Дані таблиці показують, що реагенти недостатньо чутливі до визначуваних іонів металів, молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексів не перевищує $4.8 \cdot 10^4$, тому для визначення надмалих кількостей металів, зокрема при проведенні фонових моніторингу об'єктів довкілля, гідрозони не можуть конкурувати з відомими хромогенними реагентами. Але пошук нових аналітичних форм на основі комплексів металів з гідрозонами є перспективним, з огляду на можливість вирішувати певні аналітичні завдання з їх використанням.

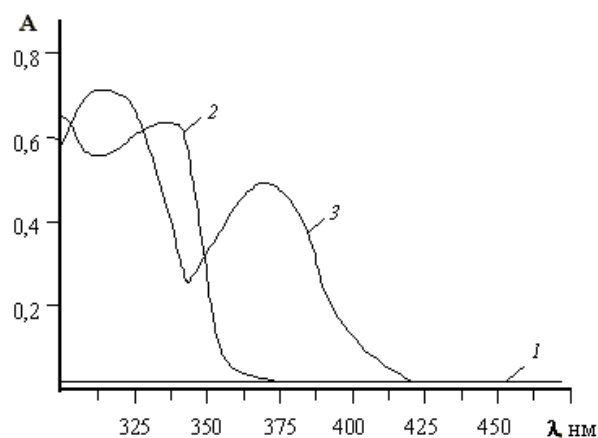


Рис. 2. Спектри світлопоглинання розчинів: 1 — $Al^{3+} = 2 \cdot 10^{-4}$; 2 — ІГСА = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 3 — АНГСА-комплекс, $Al^{3+} = 4 \cdot 10^{-4}$; ІГСА = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $l = 1.0$ см [16].

Для унаочнення практичної доцільності використання комплексів металів з гідрозонами для їх спектрофотометричного визначення на рис. 2 представлено спектри світлопоглинання ІГСА та його комплексів з іонами Al(III) при рН 5.0 [16]. Видно, що максимум світлопоглинання комплексу знаходиться при 375 нм, причому поглинання самого реагенту при зазначеній довжині хвилі практично відсутнє. Згідно з даними роботи [16], визначенню 2.1 мкг/см^3 Al(III) з ІГСА при рН 5.0 не заважають іони Be(II) до 200 мкг/см^3 , Co(II),

Т а б л и ц я 1

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з гідразонами, які використовуються для їх спектрофотометричного визначення

Іон металу	Реагент, R	Me:R	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} , нм	Умови визначення	Література
Al(III)	Ізонікотиноілгідрозон саліцилового альдегіду	1:1	1.27	375	pH ~ 5.0	[16]
	Ізонікотиноілгідрозон 2,4-дигідроксиацетофенону	1:2	2.5	370–400	pH 4.5	[21]
Th(IV)	Ізонікотиноілгідрозон 2,4-дигідроксибензальдегіду	1:1	2.2	390	pH 2–8	[19]
Ga(III)	Ізонікотиноілгідрозон саліцилового альдегіду	1:2	3.4	390	pH ~ 5.0	[28]
In(III)	Ізонікотиноілгідрозон саліцилового альдегіду	1:2	3.2	380	pH ~ 5.0	[28]
Co(II)	2,2'-Дипіридил-2-піридилгідрозон	1:2	3.2 4.2	480 500	pH 3–11, HClO ₄	[27]
Pd(II)	Феніл-2-піколілкетон-піридилгідрозон	1:2	1.9	420	pH 5.9	[29]
Zn(II)	Бі-2-піридилкетон бензоілгідрозон	—	3.64	—	pH 5.5, 50 %-й етанол	[22]
V(V)	Піридин-2-ацетальдегід саліцилоіл-гідрозон	1:1	1.87	415	pH 4.0, хлороформ	[20]
Fe(II, III)	2,2'-Дипіридил-2-бензотіазоліл-гідрозон, тритон X-100	1:3	3.41 1.23	427, 615	pH 4.5–8.4 pH 3.0–9.6	[18]
Ti(IV)	1,2-Циклогексадіон біс-бензоілгідрозон	1:2	1.05	477	pH 1.75–3.0	[25]
Ni(II)	Піколінальдегід саліцилоілгідрозон	1:2	3.9	375	—	[35]
Zn(II)	Піколінальдегід саліцилоілгідрозон	1:2	4.8	365	—	[35]

П р и м і т к и. ϵ — Молярний коефіцієнт світлопоглинання, моль⁻¹·см⁻¹; λ_{\max} — максимум світлопоглинання розчину (екстракту) комплексу металу, нм.

Cr(III), Zn(II), Cd(II) та Hg(II) — до 20 мкг/см³ і деякі інші катіони та аніони.

ІА аніонних комплексів металів з гідразонами (АГСА, АГПВ, АГАА, АГБА) та ціаніновими барвниками (ЦБ) є більш ефективними аналітичними формами для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів, ніж забарвлені комплекси металів з гідразонами. Однозарядні аніонні комплекси із зазначеними гідразонами в лужному середовищі, коли гідрозони реалізують гідрозон- α -оксиазинову таутомерну форму, утворюють лише тризарядні катіони металів, що забезпечує достатню селективність їх визначення. В лужному середовищі стійкими є ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3*H*-індолію, зокрема астрафлосин FF (АФ)

[42, 43], тому саме він найбільш часто використовується для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів у вигляді їх ІА з гідразонами та ЦБ. Такі аналітичні форми знайшли використання для визначення алюмінію [6, 14, 44–46], хрому (III) [15, 47], галію та індію [48, 49], родію (III), іридію (III) та рутенію (III) [50–54], а також інших металів [55–58].

За нормальних умов з реагентами АГСА або АГПВ у присутності АФ утворюють ІА лише Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III), РЗЕ(III) та Fe(III), а при нагріванні розчинів металів з гідразонами (для активізації процесів комплексоутворення) — також Cr(III), Rh(III), Ir(III), Ru(III). Додавання окисників у лужному середовищі приводить до окиснення Co(II) та Mn(II) до Co(III) і Mn(III), які

Т а б л и ц я 2

Хіміко-аналітичні характеристики ІА металів з гідразами та ціаніновими барвниками (Me:L:R = 1:2:1)

Іон металу	Реагенти (L ²⁻ , R ⁺)	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} , нм	Умови визначення, заважаючі речовини	Літера-тура
Al(III)	Саліциліденгідразон капронової кислоти, АФ	11.3	561	pH 6.9–9.9 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Cu, Ga, In, Tl, PЗЕ, фториди, тартрати, оксалати. Fe та Cu маскують тіосульфатом та 1,10-фенантроліном, фториди — розчином бури	[6, 44]
	4-Нітробензоїлгідразон піровиноградної кислоти, ДІДК	15.5	675	pH 5.0–9.1 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Ga, In, Tl, PЗЕ, фториди, тартрати, оксалати. Fe маскують 1,10-фенантроліном, фториди — розчином бури	[14]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ, крохмаль	7.3	588	pH 6.5–9.6. Заважаючі — аналогічно	[46]
In(III)	4-Нітробензоїлгідразон піровиноградної кислоти, АФ	12.4	561	pH 5.1–9.4 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Al, Ga, Tl, PЗЕ. Fe та Al маскують фторид-іонами	[48]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ, ОП-10	9.1	575	pH 6.7–9.6. Заважають Fe, Al, Ga, Tl, PЗЕ. Fe та Al маскують фторид-іонами	[49]
Cr(III)	1-Нафтоїлгідразон піровиноградної кислоти, АФ	9.7	561	pH 5.7–7.8 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Al, Ga, In, Tl, PЗЕ, Rh(III), Ir(III), Ru(III). Fe та Al маскують фторид-іонами	[47]
Rh(III)	Бензоїлгідразон піровиноградної кислоти, АФ	10.5	562	pH 6.0–9.0 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Al, Ga, In, Tl, PЗЕ, Cr(III), Ir(III), Ru(III). Fe та Al маскують фторид-іонами	[54]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ	11.2	560	pH 7.5–9.8 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Cu, Al, Ga, In, Tl, PЗЕ, Au(III), Ru(III, IV), тощо. Вплив Cu усувають тіосульфатом, Fe, Ga, In — унітіолом, Al — фторид-іонами	[51–53]
Fe(III)	Бензоїлацетонат 1-нафтоїлгідразону, АФ	8.8	560	pH 5.7–9.6 (екстрагент толуен). Заважаючі відсутні в умовах надлишку реагенту	[55]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, ПВ	6.84	575	pH 13 (екстрагент толуен). Заважають Mn та Co, вплив яких усувають гідроксиламіном	[56]
Co(III)	Бензоїлацетонат 1-нафтоїлгідразону, АФ	5.9	560	pH 6.0–9.06 (екстрагент толуен). Заважають Fe та Mn. Вплив Fe усувають фторид-іонами	[55]
Mn(III)	Бензоїлацетонат 1-нафтоїлгідразону, АФ	4.9	560	pH 6.0–9.06 (екстрагент толуен). Заважають Fe та Co. Вплив Fe усувають фторид-іонами	[55]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ	10.7	563	pH 10–13 (екстрагент толуен). Заважають Fe та Co. Вплив Fe усувають фторид-іонами	[58]

П р и м і т к и: АФ — астрафлосин FF; ДІДК — N,N'-диметиліндодикарбоціанін; ПВ — пінавердол.

також утворюють ІА із зазначеними реагентами. Хоча поведінка більшості ІА металів з гідразами та ЦБ є схожою, варіюванням умов реакції, підбором реагентів та використовуючи маскування можна досягти високої селективності визначення металів, а інтенсивне власне забарвлення АФ

забезпечує високу чутливість реакцій.

Використання сильнолужного середовища (pH ~ 13) забезпечує селективне визначення Fe, Co та Mn з АГСА та ЦБ, адже при таких значеннях pH розчину комплекси Al, Ga, In, Tl та PЗЕ гідролізують і не заважають визначенню [56—

58]. Особливу поведінку мають ацилгідрозони β -дикетонів (АГАА, АГБА), що, як зазначалося раніше, у розчинах перебувають в оксипіразолоновій формі (I), а реалізація гідрозонної (II) та енгідрозин- α -оксиазинової (III) форми можлива лише в процесах комплексоутворення, зокрема з *d*-металами. Це забезпечує високу селективність утворення однозарядних аніонних комплексів Fe(II, III), а при використанні окисників — Mn(III) та Co(III) [55].

Для оцінки аналітичних можливостей ІА металів з гідразонами та ЦБ у табл. 2 представлені деякі хіміко-аналітичні характеристики ІА металів. Аналіз даних табл. 2 свідчить, що ІА металів з гідразонами та ЦБ властива висока чутливість [$\epsilon \sim (0.9-1.5) \cdot 10^5$] та достатня вибірковість реакції. Крім того, поєднання екстракції та фотометричного визначення дозволяє проводити 5–50-кратне концентрування визначуваних елементів. Важливу роль такі аналітичні форми відіграють в аналітичній хімії Al(III), Cr(III), Fe(II, III), Mn(II), Co(II) та Rh(III). Так, визначенню алюмінію з похідними АГПВ, згідно з роботою [14], заважають Fe(II,III), Ga(III), In(III), Tl(III), РЗЕ, фториди, тартрати, оксалати. В реальних об'єктах слід враховувати вплив феруму (маскують тиосульфатом та 1,10-фенантроліном), а також фторидів (маскують розчином бури). При використанні реагентів АГСА заважають також іони Cu(II), вплив яких усувають тиосульфатом. Тому такі аналітичні форми визначення алюмінію є більш ефективні, ніж на основі його комплексів з хромазуролом-S або еріохромціаніном-R, і з використанням ІА алюмінію з гідразонами та ЦБ розроблені методики його визначення у бронзах і латунях без відділення основи сплаву [6], водах [14, 44–46], повітрі [59], ґрунтах [60] та харчових продуктах [61]. Методики прості у виконанні і мають задовільні метрологічні характеристики. Прямої екстракційно-фотометричному визначенню хрому (III) з АГПВ та АФ у реальних об'єктах заважають лише Al(III) та Fe(II, III), які добре маскуються фторид-іонами, тому розроблено прості і надійні методики визначення хрому у водах та сплавах [15, 47]. Висока селективність утворення та екстракції ІА феруму (III) з гідразонами та ЦБ дозволяє ефективно його визначати в мінеральних водах та хімічних реактивах [55, 56]. Селективність реакції утворення ІА феруму з гідразонами та ЦБ

є вищою, ніж у реакції феруму (II) з 1,10-фенантроліном. Тому ІА металів з гідразонами та ЦБ можуть бути використані для контролю вмісту сполук металів у біологічних об'єктах та об'єктах довкілля, лікарських засобах, харчових продуктах тощо. Таким чином, пошук нових аналітичних форм типу ІА металів з гідразонами та ЦБ є перспективним з огляду на можливу вибірковість та високу чутливість таких реакцій.

На основі ІЧ- та ПМР-спектроскопічних досліджень ІА металів після екстракції [6, 14, 15, 44–55] встановлено, що гідразони реалізують гідрозон- α -оксиазинову форму і до складу ІА ліганди входять у депротонованих формах. Саме тому утворення та екстракція ІА металів з гідразонами та ЦБ відбувається у лужному середовищі. Так, згідно з даними [6, 45], утворення та екстракція ІА алюмінію з АГСА та АФ проходить при $\text{pH} > 7.0$, а в сильнолужному середовищі, за рахунок гідролізу комплексів алюмінію, екстрак-

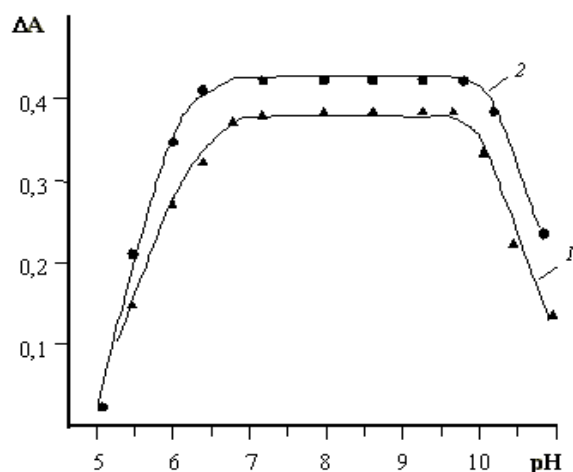


Рис. 3. Вплив pH середовища на екстракцію толуеном ІА Al(III) з БГСА та АФ (1) [6], ІГСА та АФ (2) [46]; $C_{\text{Al(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{БГСА}} = C_{\text{ІГСА}} = 2 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{АФ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $l = 0.3$ см; $\lambda = 540 \pm 10$ нм.

ція ІА алюмінію знижується. На рис. 3, як приклад, представлена залежність оптичної густини толуєних екстрактів ІА алюмінію з бензоїлгідрозоном саліцилового альдегіду (БГСА), ІГСА та АФ від величини pH водного розчину [6, 46]. Утворення та екстракція ІА алюмінію починається при $\text{pH} > 6$ і досягає максимуму при $\text{pH} \sim 7$, що пояснюється таутомерним переходом лігандів у гідрозон- α -оксиазинову форму з формуванням аніонного комплексу алюмінію, який, в свою чергу,

утворює ІА з АФ, а падіння оптичної густини екстрактів при $\text{pH} > 10$ — гідролізом відповідних комплексів.

Максимум світлопоглинання екстрактів ІА металів з гідразонами та ЦБ зумовлений поглинанням барвника, хоча в спектрах екстрактів ІА наявний менш інтенсивний максимум поглинання комплексів металів з гідразонами. На рис. 4 в якості прикладу представлено спектри світлопоглинання толуєних екстрактів ІА алюмінію з БГСА та АФ [6].

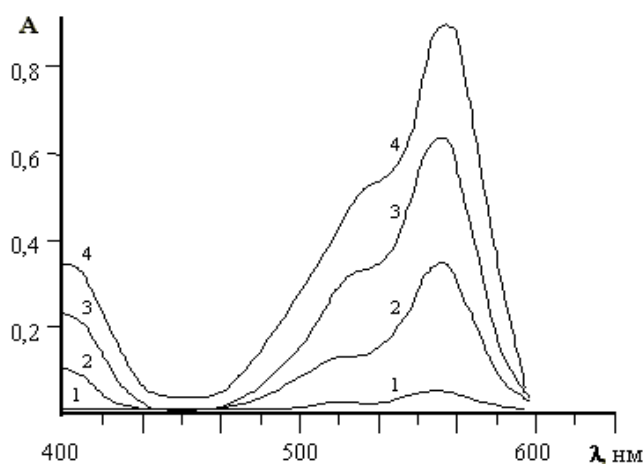


Рис. 4. Спектри світлопоглинання толуєних екстрактів ІА алюмінію з БГСА та АФ [6] при різних концентраціях алюмінію $C_{\text{Al(III)}}$, моль/дм³: 1 — 0 (контрольний дослід); 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-5}$; 4 — $3 \cdot 10^{-5}$. $C_{\text{БГСА}} = 5 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{АФ}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$; $l = 0.3$ см; $\text{pH} 7.2$.

Відомі методи спектрофотометричного визначення алюмінію, галію та індію у вигляді їх ІА з БГСА та АФ у присутності неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) для солюбілізації ІА [46, 49]. Спостерігається батохромний зсув максимуму світлопоглинання ІА металів відносно поглинання розчину барвника, хоча контрастність реакцій є малою ($\Delta\lambda \sim 40\text{—}50$ нм). В той же час поглинання розчину АФ при максимумі світлопоглинання ІА металів практично відсутнє. Тому такі аналітичні форми використані для спектрофотометричного визначення алюмінію у питних та річкових водах [46], а галію та індію — у складних халькогенідах [49], але вони не можуть бути використані при аналізі складних об'єктів і поступаються за можливостями екстракційно-фотометричним методам.

Полімеризація гідразонів є одним із напря-

мків перспектив пошуку нових аналітичних форм за їх участю, зокрема для визначення металів у вигляді їх ІА з полімерними реагентами та ЦБ методом твердофазної спектрофотометрії [62].

Отже, гідразони є ефективними реагентами для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів.

ФЛУОРИМЕТРИЯ. Для флуориметричного визначення катіонів металів знайшли використання гідразони тих же класів, що і в спектрофотометрії. Характерною особливістю гідразонів як флуориметричних реагентів є достатньо висока селективність щодо визначуваних металів та чутливість, а також низькі значення аналітичного сигналу контрольних дослідів.

Найбільш широкий асортимент гідразонів як флуориметричних реагентів існує для визначення алюмінію [13, 63—71]. Ряд гідразонів запропоновано для флуориметричного визначення галію [72—74], купруму [75, 76], цинку [77—79], стронцію [80], скандію [81]. В табл. 3 представлено деякі хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з гідразонами, які застосовуються у флуориметричному аналізі. Дані таблиці показують, що гідразони як аналітичні реагенти є чутливими щодо визначуваних металів. Якщо як флуориметричні реагенти для визначення скандію, галію та цинку гідразони не можуть конкурувати з полі-

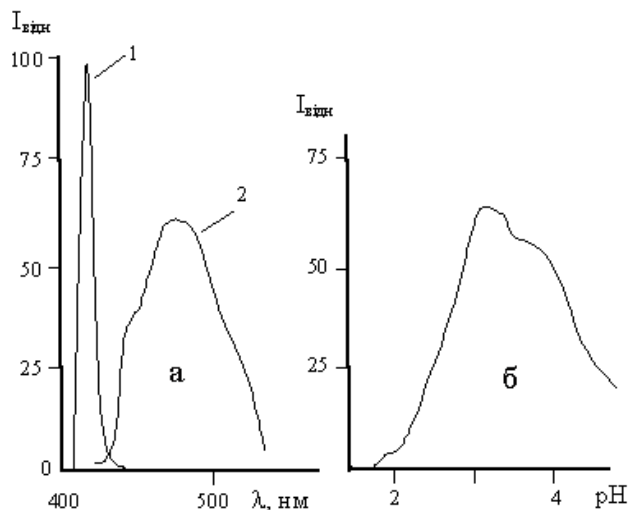


Рис. 5. Спектри флуоресценції реагенту 4ГБГН (1) та його комплексу з алюмінієм (2) при $\text{pH} 3.3$ (а) та вплив кислотності середовища на інтенсивність флуоресценції розчинів комплексу алюмінію з 4ГБГН при $\lambda_{\text{макс}}$ (б) [13]: $C_{4\text{ГБГН}} = 0.018$ % об; $C_{\text{Al}} = 1.48 \cdot 10^{-6}$ г·іон/дм³; ацетон — 60 % об.

Т а б л и ц я 3

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з гідразонами, які використовуються для їх флуориметричного визначення

Іон металу	Реагент, R	Me:R	МВ, нг/см ³	$\lambda_{\max 1} / \lambda_{\max 2}$, нм	Умови визначення	Література
Al(III)	Бензоїлгідразон-2,4-дигідроксиацетофенону	1:3	0.2	369 / 436,8	pH 4–5	[70]
	Ізонікотиноїлгідразон піридоксалу	1:1	0.2	410 / 453	pH 4.85	[69]
	4-Гідроксибензоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду	1:1	0.1	415* / 480	pH 3.3, 60 %-й ацетон	[13]
	Ізонікотиноїлгідразон 2,4-дигідроксибензальдегіду	1:1	0.5	392 / 484	pH 4.2–4.6, 70 %-й етанол	[63, 64]
Ga(III)	Бензоїлгідразон саліцилового альдегіду (БГСА)	1:3	0.4	375 / 450	—	[68]
	Саліцилоїлгідразон саліцилового альдегіду	1:3	1.4	370 / 455	pH 3.2, 40 %-й етанол	[72]
	2-Фурилілгідразон ди-2-піридилкетон	—	2.0	395 / 473	pH 3.6–4.1	[73]
	Ізонікотиноїлгідразон саліцилового альдегіду	1:1	0.4	395 / 480	—	[74]
Cu(II)	4-Гідроксибензоїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофенон	1:2	0.2	342.4 / 419.2	pH 11–13 (опт. 12.0)	[75]
	Бензоїлгідразон саліцилового альдегіду (БГСА)	1:1	12.4	300 / 410	pH 9.0	[76]
Zn(II)	Бензоїлгідразон- β -циклодекстрин- <i>o</i> -ваніліну	1:1	0.608	396 / 486	pH 8.3 ДМФА	[77]
	4-Метоксибензоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду	1:3	—	— / 485	ДМФА	[78]
	2-Бензотіазолілгідразон саліцилового альдегіду	1:2	3.0	420 / 480	pH 8.6, 50 %-й етанол	[79]
Sr(II)	Саліцилоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду, β -циклодекстрин	1:1	0.083	370 / 485	—	[80]
Sc(III)	Бензоїлгідразон саліцилового альдегіду	1:3	0.025	385 / 455	pH 6.4, 62 %-й етанол	[81]

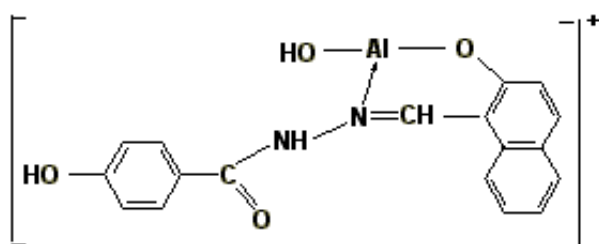
П р и м і т к и. МВ — межа виявлення або визначення елементу; $\lambda_{\max 1}$ — максимум світлопоглинання розчину комплексу металу, нм; $\lambda_{\max 2}$ — максимум випромінювання комплексу металу, нм; * — максимум флуоресценції реагенту; ДМФА — диметилформамід.

оксифлавонами, оксиазосполуками чи іншими відомими реагентами [82–84], то в аналітичній хімії алюмінію, купруму та стронцію вони можуть відіграти важливу роль.

Серед гідразонів, які запропоновані для флуориметричного визначення алюмінію, найкращі властивості має 4-гідроксибензоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду (4ГБГН) [13]. Цей реагент є більш селективним до алюмінію, ніж оксифлаво-

ни, та в 5–7 разів є більш чутливим (межа виявлення — 0.1 нг/см³), ніж саліцилаль-*o*-амінофенол [85]. На рис. 5, а представлені спектри флуоресценції 4ГБГН та його комплексу з алюмінієм, а вплив кислотності середовища на флуоресценцію комплексу з 4ГБГН — на рис. 5, б [13]. Видно, що флуоресценція реагенту практично відсутня в межах максимуму флуоресценції комплексу алюмінію.

Вибірковість визначення алюмінію з реагентом 4ГБГН є досить високою. Так, за даними [13], визначенню 0.5 мкг Al в об'ємі 25 см³ при рН 3.3 не заважають значні кількості ряду аніонів, понад 1000 мкг лужних і лужно-земельних металів та РЗЕ, 100 мкг — Mn²⁺, 10 мкг — Zn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Zr(IV), 0.1 мкг — Sc³⁺, V(IV) та V(V), 0.5 мкг — Fe³⁺, 1 мкг — Cu²⁺ та Ti(IV) тощо. На основі ІЧ-спектроскопічних досліджень авторами роботи [13] приписано бідентатну координацію ліганду в амідогідразонівій формі і запропоновано наступну графічну формулу флуоресцентного комплексу алюмінію з 4ГБГН:



Для флуориметричного визначення купруму найкраще проявив себе 4-гідроксибензоїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофенон [75]. Реагент чутливий до купруму (межа виявлення 0.2 нг/см³) та досить вибірковий. Флуориметричному визначенню купруму з 4-гідроксибензоїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофеноном не заважають 10-кратні кількості Pb, 20-кратні — Pd, Ga, V(V), Ag, 100-кратні — Co, Mn, Fe, Ni, Zn, Al, Cr і понад 500-кратні кількості інших компонентів. Реагент є найбільш чутливим і селективним серед флуоресцентних реагентів на купрум [75] і на його основі розроблені методики флуориметричного визначення купруму в мінеральній воді, чаї та волоссі. З огляду на відносно малу кількість ефективних реагентів для флуориметричного визначення купруму [84] гідразони розширюють межі можливостей люмінесцентного аналізу.

Саліцилоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду в присутності β-циклодекстрину запропонований для флуориметричного визначення стронцію у мінеральних водах та мідях [80]. Реагент є чутливим (межа виявлення — 0.083 нг/см³) та достатньо вибірковим щодо визначуваного компонента.

Отже, гідразони є ефективними реагентами для флуориметричного визначення деяких металів, зокрема алюмінію, купруму та стронцію, володіють високою чутливістю та достатньою селек-

тивністю. Пошук нових аналітичних форм для флуориметричного визначення металів на основі гідразонів є актуальним і перспективним.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОМЕТРИЯ.

Органічні реагенти знайшли використання в атомно-абсорбційній спектроскопії (ААС), зокрема в електротермічному варіанті методу, як ефективні модифікатори матриці [87—90]. Більшість таких органічних реагентів утворюють комплекси з визначуваними металами і забезпечують контрольоване хімічне оточення металів у момент стадій піролізу та атомізації [91—93]. Використання таких модифікаторів дозволяє усунути матричні перешкоди, підвищити величину та відтворюваність аналітичного сигналу визначуваного елемента, що покращує метрологічні параметри методу ААС [94—96]. Більшість таких модифікаторів — це комплексні сполуки паладію. Незважаючи на високу ефективність таких модифікаторів, вони є відносно дорогими. Альтернативою їм є органічні реагенти, що утворюють комплекси із визначуваними металами [97].

Серед гідразонів в якості модифікаторів матриці в електротермічному варіанті методу ААС використовуються переважно АГПВ [98—101]. Ці реагенти зарекомендували себе як ефективні модифікатори, тому на їх основі розроблено методики визначення токсичних елементів у харчових продуктах [98], купруму — в природних розсолах та морській воді [99], алюмінію — у водах [100].

Серед досліджених АГПВ найкращими модифікаторами матриці в методі ААС виявилися натрієві солі бензоїлгідразону піровиноградної кислоти (БГПВNa) та ізонікотиноїлгідразону піровиноградної кислоти (ІГПВNa), тому в табл. 4 представлені деякі характеристики впливу цих модифікаторів на визначення металів. З даних таблиці видно, що використання гідразонів приводить до зростання відтворюваності аналітичного сигналу металів, а для деяких елементів, зокрема, Al, Cu, Cr, Ga, In та Cd відбувається підвищення і величини аналітичного сигналу. Включення стадії піролізу (від 500 до 1000 °С) перед стадією атомізації дозволяє усувати вплив компонентів матриці аналізу без втрати визначуваного елемента, що покращує метрологічні параметри методик визначення металів.

АГПВ як хімічні модифікатори матриці не можуть конкурувати за ефективністю з комплексними сполуками паладію або деякими іншими моди-

Т а б л и ц я 4

Вплив модифікаторів (БГПВNa, ІГПВNa) на аналітичний сигнал металів при їх визначенні методом електротермічної ААС ($n=6$)

Елемент (концентрація)	Модифі- катор	T_{\max} , °C	A, A_0	S	$\Delta A =$ A/A_0
Cu (0.1 мг/дм ³)	—	—	0.305	0.012	—
	БГПВNa	1000	0.661	0.007	2.12
	ІГПВNa	1000	0.663	0.006	2.17
Cr (0.1 мг/дм ³)	—	350	0.097	0.014	—
	БГПВNa	550	0.286	0.009	2.95
	ІГПВNa	550	0.290	0.008	2.99
Pb (0.1 мг/дм ³)	—	350	0.451	0.010	—
	БГПВNa	500	0.374	0.008	0.83
	ІГПВNa	500	0.392	0.008	0.87
Cd (0.05 мг/дм ³)	—	—	0.481	0.013	—
	БГПВNa	500	0.556	0.009	1.16
	ІГПВNa	500	0.596	0.009	1.24
Mn (0.01 мг/дм ³)	—	500	0.214	0.012	—
	БГПВNa	500	0.199	0.009	0.93
Al (0.2 мг/дм ³)	—	350	0.073	0.015	—
	БГПВNa	550	0.198	0.009	2.71
	ІГПВNa	550	0.207	0.008	2.84
Ga (0.1 мг/дм ³)	—	350	0.173	0.012	—
	БГПВNa	550	0.505	0.008	2.92
	ІГПВNa	550	0.502	0.008	2.90
In (0.1 мг/дм ³)	—	—	0.213	0.011	—
	БГПВNa	550	0.573	0.008	2.69
	ІГПВNa	550	0.581	0.008	2.73

П р и м і т к и. Концентрація модифікаторів складає 0.001 моль/дм³; T_{\max} — максимальна температура стадії піролізу, без втрати аналіту; ΔA — зміна величини аналітичного сигналу в присутності модифікатора; S — середнє значення дисперсії.

фікаторами [87—97], але вони дозволяють вирішувати конкретні аналітичні задачі. Крім того, АГПВ є недорогими і доступними органічними реагентами, добре розчинні у воді, а їх систематичне використання не приводить до накопичення карбонового залишку, що може вплинути на метрологічні параметри методик визначення металів методом ААС.

Найбільшого значення АГПВ мають для визначення алюмінію та купрум. Так, згідно з [99],

поєднання ІГПВNa та NH₄NO₃ дозволяє визначити купрум у розсолах методом ААС, а температура піролізу може бути піднята до 1100 °C без втрати визначуваного компонента, що приводить до 3-кратного зростання величини аналітичного сигналу. Аналогічні параметри мають лише модифікатори, суміші NH₄NO₃, Pd(NO₃)₂, аскорбінова кислота або NH₄NO₃, Pd(NO₃)₂, фруктоза. Тому такий модифікатор має практичне значення.

Дані [100] показують, що використання БГПВNa чи ІГПВNa дозволяє ефективно визначити алюміній методом ААС у питних і природних прісних водах з урахуванням можливих полімерних форм металу. Пропонована методика визначення алюмінію методом ААС не поступається за чутливістю та відтворюваністю відомим спектрофотометричним методикам визначення алюмінію у водах.

Таким чином, АГПВ є достатньо ефективними та доступними модифікаторами матриці і можуть бути застосовані для визначення металів методом ААС у різноманітних об'єктах. Доцільним є дослідження гідразонів інших класів у якості модифікаторів матриці у методі ААС, що дозволило б розширити перелік модифікаторів і забезпечити ефективний аналітичний контроль різноманітних об'єктів.

РЕЗЮМЕ. Представлены основные направления использования гидразонов в аналитической химии, а также установлена возможность применения этих органических реагентов для определения металлов. Показано, что комплексы гидразонов с ионами металлов являются перспективными аналитическими формами в спектрофотометрии, флуориметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии.

SUMMARY. The basic directions of the use of hydrazones in analytical chemistry presented and also the prospects of the use of these organic reagents for determination of metals it was shown. It was shown that complexes of hydrazones with the ions of metals are perspective analytical forms in a spectrophotometry, fluorimetry and atomic-absorption spectrometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Kutaev Ю.П., Бузькин Б.И.* Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
2. *Nakao Ariga* // *Analyt. Biochemistry*. -1971. -**43**, № 2. -P. 446—453.
3. *Vogel M., Buldt A., Karst U.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* -2000. -**366**, № 8. -P. 781—791.
4. *Dossi N., Susmel S., Toniolo R. et al.* // *Electrophoresis*. -2009. -**30**, № 18. -P. 3465—3471.
5. *Katyal M., Dutt Y.* // *Talanta*. -1975. -**22**, № 2. -P. 151—166.
6. *Чундак С.Ю., Сухарев С.М.* // Журн. аналит. химии. -1997. -**52**, № 6. -С. 609—614.
7. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлзу Н.В., Луков В.В.* // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 11. -С. 2831—2843.
8. *Орисик С.І., Чундак С.Ю., Волков С.В. та ін.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 3—7.
9. *Шульгин В.Ф., Конник О.В., Работягов К.В.* // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 9. -С. 1486—1492.
10. *Юсупов В.Г., Якимович С.М., Насирдинов С.Д., Парниев Н.А.* // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 2. -С. 415—420.
11. *Парниев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Г.* Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. -Ташкент: "Фан", 1988.
12. *Leovac V.M., Bjelica L.J., Jovanovic L.S., Chundak S.Yu.* // *Polyhedron*. -1986. -**5**, № 4. -P. 983—990.
13. *Долгоров А.В., Сериков Ю.А., Золотавин В.Л.* // Журн. аналит. химии. -1978. -**32**, № 12. -С. 2357—2361.
14. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю.* // Химия и технол. воды. -1996. -**18**, № 5. -С. 486—491.
15. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю.* // Там же. -1997. -**19**, № 1. -С. 14—18.
16. *Vasilikiotis G.S., Tossidis J.A.* // *Microchem. J.* -1969. -**14**, № 3. -P. 380—384.
17. *Сиварамайя С., Равендра Редди П.* // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 9. -С. 933—937.
18. *Singh R.B., Odashima T., Ishii H.* // *Analyst*. -1983. -**108**. -P. 1120—1127.
19. *Sivaramaiah S., Raveendra Reddy, Krishna Reddy V., Sreenivasulu Reddy T.* // *J. radioanalyt. and nuclear chemistry*. -2000. -**245**, № 2. -P. 367—370.
20. *Garcia-Vargas M., Gallego M., De la Guardia M.* // *Analyst*. -1980. -**105**. -P. 965—973.
21. *Hug G.A., Rao S.B.* // *Indian. J. Chem.* -1982. -**A 21**, № 5. -P. 548—549.
22. *Vieira L.E.M., Vieira F.P., Avila-Terra L.H.S. et al.* // *Analyt. Letters*. -2008. -**41**, № 5. -P. 779—788.
23. *Otomo M., Nakayama I.* // *Microchem. J.* -1980. -**25**, № 1. -P. 75—81.
24. *Issopoulos P.B., Economou P.T.* // *Acta Pharm. Hung.* -1993. -**63**, № 1. -P. 28—34.
25. *Garcia-Vargas M., Trevilla S., Milla M.* // *Talanta*. -1986. -**33**, № 3. -P. 209—214.
26. *Odashima T., Ishii H.* // *Analyt. Chim. Acta*. -1993. -**277**, № 1. -P. 79—88.
27. *Vasilikiotis G.S., Kouimtzis Th., Apostolopoulou C., Voulgaropoulos A.* // *Ibid.* -1974. -**70**, № 2. -P. 319—326.
28. *Vasilikiotis G.S., Kouimtzis Th.A., Vasiliades V.C.* // *Microchem. J.* -1975. -**20**, № 2. -P. 173—179.
29. *Zuhri A.Z.A.* // *Spectroscopy Letters*. -1991. -**24**, № 2. -P. 255—266.
30. *Garcia-Vargas M., Bautista Rodriguez J.M., Novas S.R., Coy-Yll Avila* // *Microchem. J.* -1982. -**27**, № 4. -P. 519—529.
31. *Garcia-Vargas M., Belizon M.C., Milla M., Peres-Bustamante J.A.* // *Analyst*. -1985. -**110**. -P. 51—55.
32. *Samara C., Kouimtzis Th.A.* // *Microchem. J.* -1986. -**33**, № 2. -P. 252—255.
33. *Lucena R.B., Morales E., Gomez-Ariza J.L.* // *FARMACO*. -1994. -**49**, № 4. -P. 291—295.
34. *Пат. СССР № 1492274.* -Опубл. 07.07.1989.
35. *Gallego M., Garcia-Vargas M., Pino F., Valcarcel M.* // *Microchem. J.* -1978. -**23**, № 3. -P. 353—359.
36. *Otomo M., Noda H.* // *Ibid.* -1978. -**23**, № 3. -P. 297—304.
37. *Singh R.B., Jain P., Garg B.S., Singh R.P.* // *Annali di Chimica*. -1978. -**68**, № 11—12. -P. 1017—1020.
38. *Singh R.B., Jain P., Garg B.S., Singh R.P.* // *Analyt. Chimica Acta*. -1979. -**104**, № 1. -P. 191—194.
39. *Odashima T., Anzai F., Ishii H.* // *Ibid.* -1976. -**86**, № 1. -P. 231—236.
40. *Odashima T., Ishii H.* // *Ibid.* -1975. -**74**, № 1. -P. 61—65.
41. *Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Н.Ф.* // Химия и технол. воды. -1994. -**16**, № 4. -С. 344—360.
42. *Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др.* // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 3. -С. 481—490.
43. *Балог Й.С., Студеняк Я.И., Киш П.П.* // Там же. -1993. -**48**, № 4. -С. 631—643.
44. *Пат. 17348А України. МКІ G01N31/22.* -Опубл. 31.10.97.
45. *Чундак С.Ю., Сухарев С.Н.* // Химия и технол. воды. -1995. -**17**, № 5. -С. 466—469.
46. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю.* // Там же. -1996. -**18**, № 3. -С. 254—257.
47. *Пат. України № 55224.* -Опубл. 10.12.2010.
48. *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 6. -С. 110—114.
49. *Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.* // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -2010. -Вип. 24. -С. 141—145.
50. *Орьськ С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 12. -С. 102—108.
51. *Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І., Чундак С.Ю.* // Там же. -2001. -**67**, № 7. -С. 7—12.
52. *Декларац. пат. України № 42450 А.* -Опубл. 15.10.2001.
53. *Декларац. пат. України № 42451 А.* -Опубл. 15.10.2001.
54. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Чундак С.Ю.* // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 10. -С. 1030—1035.
55. *Чундак С.Ю., Сухарев С.М., Леовац В.М.* // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -1998. -Вип. 3. -С. 150—152.
56. *Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І.* // Там же.

- 2000. -Вип. 5. -С. 61—65.
57. *Копін О.І.* // Там же. -2001. -Вип. 6. -С. 37—42.
 58. *Копін О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І.* // Там же. -2002. -Вип. 7. -С. 81—88.
 59. *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.* // Там же. -2003. -Вип. 9. -С. 24—27.
 60. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М.* // Там же. -2004. -Вип. 11. -С. 49—52.
 61. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Федак І.В.* // Там же. -2005. -Вип. 13. -С. 53—56.
 62. *Sukharev S.M., Sukhareva O.Yu., Chundak S.Yu.* // Int. conf. ANALYTICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ANALYSIS (AC&CA-05), devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko / Book of abstr.: Kyiv, 2005. -P. 57.
 63. *Vasilikiotis G., Voulgaropoulos A., Apostolopoulou C.* // Microchem. J.- 1986. -**34**, № 2. -P. 174—179.
 64. *Wang Huiqin, Yang Zhibin* // Chinese J. Analyt. Chem. -1996. -**24**, № 5. -P. 587—590.
 65. *Wang Xiaolei, Wang Jingzheng, Li Laizhong, Jiang Chongqiu* // Ibid. -1999. -**27**, № 6. -P. 687—690.
 66. *Loannou P.C., Siskos P.A.* // Talanta. -1984. -**31**, № 4. -P. 253—257.
 67. *Cano-Pavon J.M., Trujillo M.L., Garcia De Torres A.* // Analyt. Chimica Acta. -1980. -**117**, № 1. -P. 319—327.
 68. *Cui Wancang, Tang Bo, Shi Huiming* // Chinese J. Analyt. Chem. -1992. -**20**, № 1. -P. 11—14.
 69. *Cui Wancang, Tang Bo, Shi Huitning* // Ibid. -1993. -**21**, № 11. -P. 1340—1343.
 70. *Liu Jianning, Zhang Bing, Shang Hong et al.* // Chinese J. Health Laboratory Technology. -2002. -№ 2. -P. 147—148.
 71. *Callejon Mochon M., Centeno Gallego M., Guiraum Perez A.* // Talanta. -1986. -**33**, № 7. -P. 627—630.
 72. *Tang Bo, Jiang Chongqiu, Fu Hongyan, Lu Ping* // Chinese J. Analyt. Chem. -1996. -**24**, № 4. -P. 467—470.
 73. *Salgado M., Bosch Ojeda C., Garcia de Torres A., Cano Pavon J.M.* // Analyst. -1988. -**113**. -P. 1283—1285.
 74. *Cui Wan-cang, Tang Bo, Shi Hui-ming* // Chem. J. Chinese University. -1992. -№ 3. -P. 311—314.
 75. *Liu Jian-ning, Zhang Bing, Wu Bo-wan, Yu Xin-qiao* // Chinese Chem. Soc. -2004. -**51**, № 1. -P. 79—83.
 76. *Jiang Chong-Qiu, Tang Bo, Fu Nong-Yan et al.* // Chem. J. Chinese University. -1996. -№ 1. -P. 49—51.
 77. *Tang Bo, Zhang Jie, Wang Xu et al.* // Chinese J. Analyt. Chem. -2002. -**30**, № 10. -P. 1196—1200.
 78. *Fan Naiying, Gao Shan, Huo Lihua et al.* // Ibid. -2005. -**33**, № 6. -P. 751—754.
 79. *Cui Wancang, Tang Bo, Shi Huiming* // Chinese J. Analyt. Laboratory. -1992. -№ 4. -P. 24—27.
 80. *Jiang Chongqiu, Wang Jingzheng, Xu Xiufang, Tang Bo* // Chinese J. Analyt. Chem. -1998. -**26**, № 2. -P. 129—132.
 81. *Tang Bo, Jiang Chongqiu, Zhang Xiaogang, Du Mingcheng* // Ibid. -1997. -**25**, № 6. -P. 683—685.
 82. *Комисарова Л.Н.* Неорганическая и аналитическая химия скандия. -М.: Эдиториал УРСС, 2001.
 83. *Дымов А.М., Савостин А.П.* Аналитическая химия галлия. -М.: Наука, 1958.
 84. *Живописцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975.
 85. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. -М.: Наука, 1971.
 86. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. -М.: Наука, 1990.
 87. *Алемасова А.С.* Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. -Донецк: Изд-во Донецк. гос. ун-та, 1997.
 88. *Вольнский А.Б.* // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 10. -С. 1015—1032.
 89. *Bruhn C.G., Neira J.Y., Valenzuela G.D., Nobrega J.A.* // J. Anal. At. Spectrom. (JAAS). -1998. -**13**, № 1. -P. 29—35.
 90. *Butler O.T., Cook J.M., Miles D.L. et al.* // Ibid. -2009. -**242**, № 2. -P. 131—177.
 91. *Щепина Н.Д., Алемасова А.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2005. -№ 1. -С. 7—12.
 92. *Щепина Н.Д., Алемасова А.С.* // Вопр. химии и хим. технол. -2004. -№ 6. -С. 19—24.
 93. *Алемасова А.С., Высоцкий Ю.Б., Щепина Н.Д., Муратов Д.В.* // Методы и объекты химического анализа. -2006. -**1**, № 2. -С. 108—115.
 94. *Алемасова А.С., Рафалюк В.В., Морева В.В.* // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 12. -С. 112—117.
 95. *Игнатова С.Н., Вольнский А.Б.* // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 11. -С. 1158—1162.
 96. *Алемасова А.С., Рафалюк В.В., Щепина Н.Д., Романов С.Н.* // Аналитика и контроль. -2001. -**5**, № 1. -С. 4—13.
 97. *Алемасова А.С.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Дніпропетровськ, 2000.
 98. *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 51—54.
 99. *Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В.* // Химия и технол. воды. -2004. -**26**, № 6. -С. 567—573.
 100. *Сухарев С.Н., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю.* // Там же. -2010. -**32**, № 4. -С. 408—414.
 101. *Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.* // Тези доп. річної сесії наук. ради НАН України з проблем "Аналітична хімія". -Київ: Вид-во Київ. націон. ун-та ім. Тараса Шевченка, 2011.