

## Порівняльна ефективність паладійкомплексних модифікаторів під час атомно-абсорбційного аналізу високосольових хлоридних і сульфатних розчинів

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії ДонНУ*

Установлено вищу ефективність і термостабілізуючу здатність паладійкомплексних сполук з органічними лігандами (піридилазорезорцином і ксиленоловим оранжевим) порівняно з модифікаторами, яких традиційно використовують під час електротермічного атомно-абсорбційного визначення слідів металів у високосольових хлоридних і сульфатних розчинах. На модельних системах досліджено чинники, які визначають ефективність запропонованих модифікаторів.

**Ключові слова:** електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, визначення металів, хімічний модифікатор.

**Щепіна Н. Д. Сравнительная эффективность палладийкомплексных модификаторов при атомно-абсорбционном анализе высокосольовых хлоридных и сульфатных растворов.** Установлено более высокую эффективность и термостабилизирующую способность палладийкомплексных соединений с органическими лигандами (пиридилазорезорцином и ксиленоловым оранжевым) по сравнению с модификаторами, которые традиционно используются при электротермическом атомно-абсорбционном определении следов металлов в высокосольовых хлоридных и сульфатных растворах. На модельных системах исследованы факторы, определяющие эффективность предложенных модификаторов.

**Ключевые слова:** электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, определение металлов, химический модификатор.

**Shchepina N. D. Comparative Efficiency Palladium(II) Complex Modifiers in Atomic Absorption Analysis of Solutions with High Salt Content Chloride and Sulfate.** The high efficiency and thermally stabilizing ability of palladium(II) complexes with organic ligands (piridilazorezortsin and xylenol orange) were established compared with the modifiers, which are traditionally used in electrothermal atomic absorption determination of trace of metals in solutions with high salt content chloride and sulfate. The factors determining the effectiveness of the proposed modifiers have been investigated for the model systems.

**Key words:** electrothermal atomic absorption spectroscopy, determination of metals, chemical modifier.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Електротермічний атомно-абсорбційний спектроскопічний (ЕТААС) аналіз високосольових хлоридних та сульфатних розчинів ускладнюється матричними перешкодами, які впливають і на правильність, і на відтворюваність результатів. Перешкоди зумовлені утворенням стійких легколетких молекул  $MCl_n$ , появою неселективного молекулярного поглинання світла, зниженням ефективності атомізації елементів.

Присутність у пробі сульфатів викликає широкосмугове молекулярне поглинання, викликане випаровуванням матричних компонентів проби або розсіюванням світла на окремих конденсованих частинках речовини (дим, туман від продуктів розкладання матриці й т. д.). Водночас, важколетка сульфатна матриця, у структуру якої може проникати визначуваний елемент, утворюючи розбавлений конденсований розчин, зазвичай затримує появу сполук визначуваного елемента в газовій фазі атомізатора, що може призвести до зниження ефективності атомізації і погіршення чутливості визначення.

Одним з ефективних способів зменшення таких впливів є введення в графітовий атомізатор хімічних модифікаторів, зокрема сполук паладію [1]. Далеко не завжди модифікатор, що рекомендується фірмою-виробником, є придатним для розв'язання поставлених завдань. Невдало обраний модифікатор не тільки не усуває матричні впливи, а й сам може бути їхнім джерелом. Сполуки металів платинової групи, особливо паладію, відомі як одні з найбільш ефективних і універсальних хімічних модифікаторів [1; 5], але й вони мають недоліки – значне власне неселективне поглинання, низьку ефективність в окислювальних матрицях, високу собівартість. Раніше було показано, що комплексні сполуки паладію(II) з органічними лігандами (ксиленоловий оранжевий, піридилазорезорцин

та ін.), які використовують як хімічні модифікатори для зменшення матричних впливів в ЕТААС, мають нижче власне неселективне поглинання, ніж їх неорганічні аналоги, ефективні в процесі аналізу органічних екстрактів, дають змогу значно скоротити кількість паладію [8].

Роботу присвячено дослідженню чинників, котрі зумовлюють підвищену ефективність і ширші аналітичні можливості паладійкомплексних модифікаторів порівняно з неорганічними модифікаторами на основі сполук паладію(II) при ЕТААС визначенні Cd, Pb, Mn, Sb, Sn у хлоридних і сульфатних розчинах.

**Методика проведення експерименту.** Для прогновної оцінки ефективності хімічних модифікаторів піридилазорезорцината паладію (PdПАР), комплексу паладію(II) із ксиленоловим оранжевим (PdКО), нітрату паладію проведено термодинамічне моделювання високотемпературних процесів випаровування, піролізу й утворення вільних атомів на прикладі Кадмію та Плюмбуму в модельних сольових матрицях NaCl і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за допомогою програмного комплексу АСТРА 4 з термодинамічною базою даних ІВТАНТЕРМО за методикою, описаною в [5]. За результатами розрахунків встановлено хімічний склад конденсованої фази й тим самим прогнозовано хімічний склад передатомізаційної сполуки визначуваного елемента, а також склад газової фази атомізатора й максимально можливу температуру піролізу.

Дослідження ефективності запропонованих паладійкомплексних модифікаторів проведено атомно-абсорбційним методом з електротермічною атомізацією на атомно-абсорбційному спектрофотометрі Сатурн-3 з електротермічним атомізатором серії «Графіт» за однопроменевою схемою з дейтерієвим коректором неселективного поглинання. У всіх дослідах використано графітові трубки та графітові платформи з піролітичним покриттям. Аліквоти аналізованих розчинів дозували з використанням ручного дозатора Р200 на платформу або на стінку графітової печі. Типова програма нагрівання графітового атомізатора на спектрофотометрі Сатурн-3 включала стадію сушки при 105–110 °С, стадію піролізу, температура на якій варіювалася в широкому діапазоні від 400 до 1400 °С при плавному підйомі температури, і стадію атомізації при температурах 2000–2600 °С. На стадії атомізації відключали потік інертного газу у внутрішній порожнині печі. Ефективність модифікаторів оцінювали за збільшенням аналітичного сигналу визначуваного елемента в присутності модифікатора  $\Delta A = (A - A_{хол})/A_0$ , де  $A$ ,  $A_0$  і  $A_{хол}$  – значення аналітичних сигналів визначуваних елементів із модифікатором, без модифікатора та в холостому досліді – відповідно; за підвищенням максимально допустимої температури на стадії піролізу, а також за зменшенням неселективного поглинання в присутності модифікаторів. Отримані дані порівнювалися з даними для нітрату та хлориду паладію (II).

Для оцінки вмісту вільного кисню в газовій фазі атомізатора в присутності досліджуваних модифікаторів використано метод «зміщеного графіка», який запропонував Б. В. Львов [3]. Цим методом визначили т. зв. інертну масу Cd, Pb, Sb і Sn. Послідовним розведенням 0,001 М розчином HNO<sub>3</sub> стандартних розчинів досліджуваних елементів готували градуювальні розчини в діапазоні робочих концентрацій, потім готували градуювальні розчини з такою самою концентрацією, але з добавкою 0,001 М розчинів досліджуваних хімічних модифікаторів. Далі проводили вимірювання аналітичного сигналу в умовах, наближених до концепції температурно-стабілізованої печі з платформою [5]. За градуювальними графіками находили величини інертних мас досліджуваних елементів у присутності модифікаторів  $m_1$  і без них  $m_0$ . Розраховували кратність зменшення інертної маси досліджуваних елементів, порівнюючи з розчином без модифікатора (відношення  $m_0/m_1$ ).

Ефективність усунення неселективного поглинання, викликаного матрицями 1 г/л NaCl і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутності PdCl<sub>2</sub>, PdКО, PdПАР, оцінювали за методикою, описаною в [6]. Для цього вимірювали інтегральну адсорбційність  $A_{фона}$  за лінією, сусідньою з резонансною лінією Кадмію. Сусідня лінія, зазвичай, нечутлива до визначуваного елемента, але викликає таке саме за величиною неселективне поглинання, як і резонансна. Реєстрацію сигналу здійснювали за двопрменевою схемою при відключеному коректорі неселективного поглинання.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів досліджень.** Результати термодинамічного моделювання, а саме склад конденсованої та газової фаз графітової печі, розрахункові й експериментально знайдені значення максимально допустимої температури піролізу  $T_{п}^{макс}$  та зміна аналітичного сигналу визначуваного елемента в присутності модифікатора щодо розчину без модифікатора  $\Delta A$  на прикладі Cd і Pb, представлені в табл. 1.

Таблиця 1

**Результати термодинамічного моделювання термохімічних процесів  
і експериментально отримані дані зміни аналітичного сигналу в присутності  
модифікатора  $\Delta A$  та максимально допустимої температури піролізу  $T_{п\text{ макс}}$**

Система (модифікатор, матриця, елемент)			Розрахун-кова $T_{п\text{ макс}}$ , °C	Експе-римен-тальна $T_{п\text{ макс}}$ , °C	Сполуки аналіту, які переважають		$\Delta A$
					при $T_{п\text{ макс}}$ у конденсованій фазі	при $T > T_{п\text{ макс}}$ у газовій фазі	
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaCl	Cd	600	600	CdCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	0,7
		Pb	700	800	PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	0,8
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cd	600	700	CdO	CdO, Cd	0,8
		Pb	700	900	PbO	PbO, Pb	0,9
PdПАР	NaCl	Cd	600	700	CdCl <sub>2</sub> , Cd	CdCl <sub>2</sub> , Cd	2,1
		Pb	700	1100	PbCl <sub>2</sub> , Pb	PbCl <sub>2</sub> , Pb	2,2
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cd	600	700	CdO	Cd	2,3
		Pb	700	1100	PbO	Pb	2,4
PdКО	NaCl	Cd	1000	900	CdS	Cd	2,7
		Pb	1000	1200	PbS	Pb	2,9
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cd	1000	900	CdS	Cd	2,9
		Pb	1000	1200	PbS	Pb	3,0

Слід зазначити, що  $T_{п\text{ макс}}$  для розчинів без модифікаторів складають, відповідно, для Cd = 300 °C; Pb = 600 °C.

Із даних табл. 1 випливає, що всі запропоновані хімічні модифікатори дають змогу значно (на 300–600 °C) підвищити максимально допустиму температуру пролізу. Модифікатори PdПАР і PdКО зменшують втрати аналітів у присутності депресуючих матриць, що доводить приріст аналітичного сигналу  $\Delta A$ . Термодинамічне моделювання дає змогу пояснити більшу ефективність модифікатора PdКО.

Видно, що в присутності Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в хлоридній матриці в конденсованій, а потім і в газовій фазі атомізатора визначувані елементи перебувають у вигляді легколетких молекулярних хлоридів, що призводить до втрат аналіту на стадії піролізу. Під час додавання модифікатора PdПАР Плюмбум та Кадмій перебувають і у вигляді хлоридів, і у вигляді вільних металів, що частково запобігає втраті. У присутності модифікатора PdКО, що містить Сульфур, Плюмбум та Кадмій, утворюють сульфідні, які залишаються в конденсованій фазі до температури 1000 °C.

Можна було очікувати, що одним із факторів, які зумовлюють гарні модифікуючі можливості запропонованих палладійкомплексних модифікаторів, є створення відновної атмосфери аналітичної зони, яка сприяє термохімічному відновленню оксидів досліджуваних елементів.

Мірою відновлювальних властивостей газової фази аналітичної зони може слугувати вміст вільного кисню в графітовому атомізаторі на стадії атомізації, пропорційній величині т. зв. інертної маси досліджуваного елемента [2; 3]. Кратність зниження інертної маси елементів у присутності досліджуваних модифікаторів порівняно з розчинами без модифікатора  $m_0/m_1$  представлена в табл. 2.

Таблиця 2

**Кратність (К) зменшення інертної маси визначуваних елементів  
порівняно з розчином без модифікатора**

Хімічний модифікатор (0,001 M)	К			
	Cd	Pb	Sb	Sn
Аскорбінова кислота	1,5	1,7	1,2	1,7
PdCl <sub>2</sub>	1,6	1,8	1,3	1,8
Суміш PdCl <sub>2</sub> та аскорбінової кислоти 1:1	1,6	1,8	1,3	1,8
PdПАР	3,2	3,6	2,2	3,2
PdКО	4,1	4,3	2,8	4,3

Видно, що всі досліджені органічні й палладійкомплексні модифікатори сприяють зменшенню інертної маси визначуваних елементів і, отже, парціального тиску кисню в газовій фазі атомізатора. При цьому ефект зменшення парціального тиску більш виражений для комплексних сполук Pd(II),

особливо для комплексу паладію з ксиленоловим оранжевим, який значно ефективніше знижує  $m$ , порівняно з традиційним відновником аскорбіновою кислотою.

Із даних табл. 2 видно, що аскорбінова кислота і хлорид паладію(II) приблизно однаково, у межах похибки вимірювання, зменшують інертну масу визначуваних елементів. Хлорид паладію знижує вміст вільного кисню в газовій фазі, ймовірно, за рахунок процесу окислення киснем графіту атомізатора, що каталізується металевим паладієм, який утворюється в результаті розкладання хлориду паладію за температури понад 500 °С. Зв'язування іонів Pd(II) у хелат з органічним лігандом значно збільшує відновну атмосферу. Інертні маси визначуваних елементів зменшуються в 3–4 рази порівняно і з хлоридом паладію(II), і з аскорбіновою кислотою. Очевидно, це можна пояснити взаємним впливом органічної та неорганічної частин палладійкомплексних модифікаторів. Органічний ліганд впливає на процес відновлення паладію(II) до металевого. Палладій, у свою чергу, каталізує процеси піролізу органічної частини комплексної сполуки, продукти термодеструкції якої беруть участь у зв'язуванні вільного кисню, а також каталізує окислення киснем графіту атомізатора. Підтвердити це припущення дало змогу термодинамічне моделювання складу газової фази проби, яка містить сполуки кадмію на стадії піролізу в присутності палладійкомплексних хімічних модифікаторів і без них.

У табл. 3 представлено отримані розрахункові дані для температури піролізу 800 °С у вигляді концентрації окремих компонентів газової фази (зокрема  $H_2$ ,  $CH_4$ ) у молях на кг умовної аналітичної зони, а також співвідношення рівноважних концентрацій CO і  $CO_2$ , що може слугувати показником збільшення відновних властивостей газової атмосфери графітової печі.

Таблиця 3

**Результати термодинамічного моделювання складу газової фази атомізатора під час визначення Кадмію**

Хімічний модифікатор	Склад газової фази атомізатора		
	$H_2$ , моль/кг	CO/ $CO_2$	$CH_4$ , моль/кг
Без модифікатора	$3,0 \cdot 10^{-10}$	відсутн.*	відсутн.*
Аскорбінова кислота	0,65	0,91	$1,4 \cdot 10^{-3}$
PdCl <sub>2</sub>	$3,5 \cdot 10^{-9}$	відсутн.*	відсутн.*
Суміш PdCl <sub>2</sub> + аскорбінова кислота 1:1	0,76	1,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$
PdПАР	0,78	8,9	$1,7 \cdot 10^{-4}$
PdКО	14	5,6	0,63

\* компонент відсутній у газовій фазі

Проведені розрахунки показують, що за відсутності модифікаторів у газовій фазі печі існує підвищена концентрація вільного кисню на фоні практично повної відсутності  $H_2$ , CO і  $CH_4$ . У присутності органічних і палладійкомплексних модифікаторів відбувається зменшення парціального тиску  $O_2$  в газовій фазі та зростання концентрації відновника CO порівняно з  $CO_2$  (зростання співвідношення концентрацій CO/ $CO_2$ ). Порівняно з традиційним модифікатором-відновником аскорбіновою кислотою палладійкомплексні модифікатори збільшують концентрацію всіх відновників у газовій фазі – водню, монооксиду вуглецю, метану. Причому дія Паладію, який уходить до складу комплексу, і Паладію, добавленого в стехіометричному співвідношенні до аскорбінової кислоти у вигляді неорганічної солі, значно різняться. Останній незначно збільшує вміст відновників  $H_2$ , CO та  $CH_4$  порівняно із чистою аскорбіновою кислотою, у той час як для комплексу Pd(II) із ксиленоловим оранжевим концентрація водню зростає у 18 разів, метану – в 400 разів, співвідношення CO/ $CO_2$  – в 5,5 рази. Ступінь збільшення концентрацій газів-відновників в атмосфері атомізатора неоднакова для модифікаторів різної будови й залежить, ймовірно, від масових часток Карбону, Гідрогену й Оксигену в молекулі, а також від термічної стійкості, від характеру зв'язку Паладію в комплексі та стану його відновленої форми. Слід зазначити, що для найбільш ефективного модифікатора PdКО (табл. 3) відзначають найбільшу концентрацію всіх відновлювальних компонентів в атмосфері графітової печі. Отже, палладійкомплексні модифікатори, подібно до інших модифікаторів органічної природи, також збільшують відновні властивості аналітичної зони, але, на відміну від останніх, у значно більшому ступені.

Результати порівняння ефективності усунення неселективного поглинання  $A_{\text{фону}}$ , викликаного матрицями NaCl і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, у присутності запропонованих модифікаторів під час визначення Кадмію представлені в табл. 4.

Таблиця 4

**Вплив хімічних модифікаторів на значення інтегральної абсорбції фону NaCl і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при  $\lambda=226,5$  нм**

Матриця 1 г/л	$A_{\text{фону}}$			
	без модифікатора	PdCl <sub>2</sub>	PdKO	PdПАР
NaCl	0,500	0,510	0,042	0,180
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,345	0,340	0,035	0,150

Із даних табл. 4 випливає, що хлорид паладію(II) трохи збільшує неселективне поглинання фону, що, очевидно, зумовлено внеском самого модифікатора в неселективне поглинання, а всі паладій-комплексні модифікатори досить ефективно його усувають.

Найбільш ефективним є PdKO, який приблизно на 90 % зменшує неселективне поглинання фону за максимально допустимої температури піролізу.

Оскільки комплекс PdKO має більшу термостабілізуючу здатність, він був використаний для розроблення прискореної ЕТААС методики визначення Cd, Pb і Mn у харчовій кухонній солі.

Методика ЕТААС визначення Cd, Pb і Mn у кухонній солі з модифікатором – комплексною сполукою Pd(II) з ксиленоловим оранжесим. Наважку аналізованої солі масою 1 г, зважену з точністю до четвертого знака, розчиняли в 5 мл води під час нагрівання на водяній бані в градуйованій пробірці з притертою пробкою місткістю 10,0 мл, проводили руйнування органічних речовин обробкою ультрафіолетовим випромінюванням ртутної лампи [7]. Уносили 2,00 мл 0,005 М водного розчину PdKO і розбавляли водою до позначки. Градувальні розчини готували методом стандартних добавок.

Аліквоту 20 мкл аналізованих, градувальних та холостих розчинів дозували на графітову платформу й вимірювали аналітичний сигнал визначуваних елементів. Програма нагріву для всіх елементів включала стадію прискореного розігріву впродовж 0,25с до 2600 °С перед стадією атомізації.

Перевірку правильності результатів визначення Кадмію та Плюмбуму проводили порівнянням із результатами полум'яної екстракційно-атомно-абсорбційної методики за [7]. Отримані результати наведені в табл. 5.

Таблиця 5

**Порівняльна оцінка результатів визначення Кадмію та Плюмбуму в кухонній солі (n=5; P=0,95). ГДК<sub>Cd</sub> = 0,1 мг/кг; ГДК<sub>Pb</sub> = 2,0 мг/кг**

Зразок	Знайдено							
	запропонована методика				полум'яна екстракційно-атомно-абсорбційна методика [7]			
	Cd		Pb		Cd		Pb	
	$\bar{C} \pm \delta, \text{мг/кг}$	$S_r$	$\bar{C} \pm \delta, \text{мг/кг}$	$S_r$	$\bar{C} \pm \delta, \text{мг/кг}$	$S_r$	$\bar{C} \pm \delta, \text{мг/кг}$	$S_r$
Сіль кам'яна ДП «Артем-сіль»	0,030 ± 0,003	0,080	0,12 ± 0,01	0,065	0,035 ± 0,007	0,16	0,13 ± 0,02	0,12
Сіль кухонна йодована (Чехія)	0,009 ± 0,001	0,089	0,098 ± 0,010	0,082	0,010 ± 0,002	0,16	0,10 ± 0,02	0,16

Розроблена методика має кращу збіжність результатів: величина  $S_r$  для Кадмію та Плюмбуму практично вдвічі менша, ніж для екстракційно-атомно-абсорбційної методики.

Перевірку правильності результатів визначення Мангану в кухонній солі проводили методом добавок. Результати представлені в табл. 6.

Таблиця 6

**Перевірка правильності результатів ЕТААС визначення Мангану в кухонній солі з модифікатором PdKO (n = 5; P = 95)**

Зразок	Уведено, мг/кг	Знайдено	
		$\bar{C} \pm \delta, \text{мг/кг}$	$S_r$



Сіль кам'яна ДП «Артем-сіль»	–	$0,10 \pm 0,01$	0,080
	0,1	$0,19 \pm 0,01$	0,042
Сіль кухонна йодована (Чехія)	–	$0,080 \pm 0,005$	0,10
	0,1	$0,19 \pm 0,01$	0,042

Розроблена методика прямого ЕТААС визначення Мангану в кухонній солі з хімічним модифікатором PdKO має збіжність результатів не гірше, ніж раніше застосовувані методики. Так, значення  $S_r$  під час визначення Мангану полум'яним атомно-абсорбційним методом після концентрування методом співосадження з гідроксидом цирконію становить 0,06 [7], однак цей метод тривалий і трудомісткий. Розроблена нами методика дає змогу визначати в кухонній солі фонові кількості Плюмбуму, Кадмію, Мангану без попереднього концентрування. Крім того, запропоновані методики менш трудомісткі й більше експресні, не вимагають використання летких токсичних розчинників та реагентів. Час визначення за запропонованою методикою становить 30 хв, у той час як час визначення Кадмію та Плюмбуму полум'яним екстракційно-атомно-абсорбційним методом – дві години, а Мангану – атомно-абсорбційним методом після співосадження з гідроксидом цирконію – 3 години. Значення межі виявлення Кадмію, Плюмбуму й Мангану цим методом, визначене як концентрація металу, що чисельно дорівнює потрійній величині стандартного відхилення фону, становить, відповідно, (мг/кг): для Cd – 0,005, Pb – 0,02 і Mn – 0,04. Це нижче ГДК, яке становить для Cd – 0,10, а для Pb – 2,00 мг/кг [4].

**Висновок.** Досліджено чинники, які зумовлюють підвищену ефективність паладійкомплексних модифікаторів порівняно з неорганічними модифікаторами на основі сполук паладію(II). Перевагою запропонованих модифікаторів є підвищена термостабілізуюча здатність на початкових стадіях піролізу, зменшення концентрації вільного кисню в газовій фазі атомізатора, зменшення неселективного поглинання, викликаного сполуками матриць. Показано, що використання паладійкомплексних модифікаторів значно покращує метрологічні характеристики результатів аналізу. (Автор висловлює щиру подяку докторові хімічних наук, професорові А. С. Алемасовій за участь в обґрунтуванні результатів дослідження).

#### Список використаної літератури

1. Вольнский А. Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электро-термической атомно-абсорбционной спектроскопии / А. Б. Вольнский // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 6. – С. 566–586.
2. Вольнский А. Б. Изучение факторов, влияющих на концентрацию кислорода в защитном газе электро-термического атомизатора / А. Б. Вольнский, Э. М. Седых // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 7. – С. 1197–1199.
3. Львов Б. В. Содержание свободного кислорода внутри нагреваемых графитовых печей для электро-термического атомно-абсорбционного анализа / Б. В. Львов, Г. Н. Рябчук // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 12. – С. 2125–2136.
4. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. – М. : Изд-во стандартов, 1990. – 185 с.
5. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – М. : Техносфера, 2009. – 782 с.
6. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
7. Чмиленко Ф. А. Анализ поваренной соли и рассолов / Ф. А. Чмиленко, Г. М. Безкровный, А. Н. Бакланов. – Днепропетровск : Изд-во Днепропетр. ун-та, 1994. – 276 с.
8. Щепина Н. Д. Эффективность палладийкомплексных модификаторов при химической модификации атомизационных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н. Д. Щепина, А. С. Алемасова // Вопр. хим. и химической технологии. – 2004. – № 6. – С. 19–24.

Стаття надійшла до редколегії  
04.04.2012 р.