

УДК 546.666'33'18'16:543.4:543.25:543.412.2

## ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОФОСФАТОВ ЭРБИЯ – НАТРИЯ

М.А. Стрелков, Н.В. Ермакова, В.М. Иванов, Г.Я. Пушкина, М.Г. Жижин

(кафедра неорганической химии, кафедра аналитической химии)

**Гидротермальным и твердофазным методами синтезированы фторидофосфаты эрбия – натрия:  $\text{NaErFPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ . Разработаны методики определения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в полученных соединениях при совместном присутствии без разделения. Проведен анализ  $\text{NaErFPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$ .**

Одним из основных направлений современной неорганической химии является поиск новых перспективных материалов. К этому классу относят соединения, содержащие разные по природе катионы и анионы. Особый интерес представляют сложные фторидофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и щелочных металлов. Эти соединения можно использовать как влагодатчики и люминесцентные материалы с превосходными техническими характеристиками. Кроме того, у них обнаружена ионная проводимость, оптические свойства и другие качества для широкого применения в современной технике.

Обширные сведения накоплены о сложных фосфатах легких трехвалентных элементов различных составов [1–3]. Сведения о фторидофосфатах иттрия и лантанидов (Ln) весьма ограничены. Исследованием фазообразования в системах  $\text{Na}^+ - \text{Ln}^{3+} - \text{F}^- - \text{PO}_4^{3-}$  при  $750^\circ$  в атмосфере аргона методом рентгенофазового анализа установлено образование фторидофосфатов четырех составов:  $\text{NaLnFPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Ln}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{LnF}_2(\text{PO}_4)$  и  $\text{Na}_5\text{ErF}_2(\text{PO}_4)_2$  [4–6].

Сведения о химических методах анализа полученных соединений (без разделения компонентов) отсутствуют, хотя литература по аналитической химии РЗЭ, фосфора, фтора и натрия довольно обширна [7–10]. Сравнение этих методов показало, что наиболее удобным и про-

стым методом для РЗЭ является их фотометрическое определение с использованием арсеназо III.

Для определения  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов в большинстве случаев используют метод фотометрического определения в виде гетерополисоединений, например, в виде желтого молибденованадиевофосфорного комплекса (МВФК). Комплекс образуется в кислой среде (рН ~0) и имеет состав  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [11]. Одним из самых удобных методов определения фторид-ионов является ионометрия с использованием фторидселективного электрода [12], а определение натрия лучше проводить фотометрией пламени [10].

Несмотря на достаточную селективность этих методов, подтвержденную на искусственных смесях, имитирующих реальные объекты, или на реальных объектах, анализ полученных соединений только на первый взгляд прост, вероятно, из-за сопоставимых мольных количеств основных компонентов. Так, фторид- и фосфат-ионы образуют малорастворимые соединения с РЗЭ и уже этим могут мешать определению. Эти же ионы могут взаимодействовать с компонентами реагента для определения фосфора в виде МВФК – молибденом и ванадием. При определении фторида прямой потенциометрией фторидселективным электродом важно поддерживать постоянной

ионную силу раствора, а также учитывать пониженную селективность электрода в присутствии фосфата, образующего малорастворимый фосфат лантана.

В настоящей работе разработаны методики синтеза сложных фторидофосфатов щелочных и редкоземельных элементов на примере эрбия и натрия, предложены методики химического анализа  $\text{NaErFPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$  и двойного фторида аммония–эрбия ( $\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$ ).

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Буферный раствор с определенной ионной силой (БРОИС) готовили по следующей методике. В 1 л воды растворяли 117 г  $\text{NaCl}$ , добавляли 164 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 30 г трехзамещенного цитрата натрия  $[(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_2\text{COONa})_2(\text{COONa})]$  и 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и после растворения разбавляли водой до 1 л в мерной колбе. Исходный 0,02 М раствор  $\text{NaF}$  готовили по точной навеске (0,2100 г в 250 мл). Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного.

Раствор  $\text{NaF}$  с  $\text{pF}$  3,54 ( $2,88 \cdot 10^{-4}$  М) готовили растворением навески (0,1200 г) в 100 мл воды и разбавлением полученного раствора в 100 раз.

Арсенazo III (0,01%-й водный раствор) готовили по точной навеске (0,0250 г в 250 мл). 0,02 М универсальный буферный раствор готовили прибавлением к 100 мл смеси кислот (0,02 М по  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 35 мл 0,1 М раствора  $\text{NaOH}$ .

Раствор эрбия (1 мг/мл) готовили растворением 0,1143 г прокаленного оксида в конц.  $\text{HNO}_3$  с последующим упариванием. Затем полученный раствор количественно переносили в колбу емкостью 100 мл и разбавляли до метки водой. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного.

При определении эрбия использовали 0,02 М универсальный буферный раствор и 0,1 М раствор гидроксида натрия.

Для приготовления раствора  $\text{PO}_4^{3-}$  (21,77 мкг/мл) навеску 0,0156 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  растворяли в 50 мл воды, а затем разбавляли до 500 мл водой.

Ванадатомолибдатный реактив (ВМР) для определения фосфора получали следующим образом. В 40 мл горячей ( $50^\circ$ ) воды растворяли 4 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  с добавлением 0,8 мл конц.  $\text{HNO}_3$ ; в отдельной колбе 0,16 г  $\text{NaVO}_3$  растворяли в 20 мл горячей ( $50\text{--}60^\circ$ ) воды и добавляли 20 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1). После остывания растворы сливали, добавляя 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , и разбавляли водой до 100 мл.

Стандартный раствор хлорида натрия с концентрацией натрия 1 мг/мл готовили растворением 0,2542 г  $\text{NaCl}$  в 100 мл воды. Растворы с меньшей концентрацией натрия готовили разбавлением исходного.

Все используемые в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а».

**Аппаратура.** Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 ( $l = 1$  см). Потенциалы и pH растворов измеряли на лабораторном pH-метре pH-121. Концентрацию натрия определяли на фотометре пламенном автоматическом ФПА 2. Для взвешивания использовали весы марки «Mettler» (воспроизводимость 0,0002 г).

*Синтез фторидофосфатов эрбия–натрия* проводили двумя методами: гидротермальным и твердофазным. В качестве исходных компонентов использовали  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ErPO}_4$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . В гидротермальных условиях ( $200^\circ$ ,  $P = 20$  атм,  $\tau = 300$  ч) соотношение компонентов в исходных смесях варьировали от 3 до 10 (для  $\text{Na:Er}$ ) и от 2 до 8 (для  $\text{Na:P}$ ). Полученные осадки промывали большим количеством воды, затем ацетоном и сушили на воздухе при  $60^\circ$ . Соединения  $\text{NaErFPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$  синтезировали твердофазным методом при стехиометрических количествах  $\text{ErPO}_4$  и  $\text{NaF}$  и  $550^\circ$  (120 ч). Для обеспечения гомогенности образец перетирали через каждые 24 ч. Полноту прохождения реакции и однофазность полученного соединения контролировали рентгенографически.

**Анализ.** Натрий, эрбий, фосфор и фтор в полученных соединениях определяли из разных навесок. Навески рассчитывали таким образом, чтобы определяемые количества лежали в середине градуировочного графика. При анализе образцов  $\text{NaErFPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$  брали по три навески для определения эрбия, фосфора и по одной навеске для определения натрия (только в  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ) и фтора. Анализ образца  $\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$  на эрбий и фтор проводили из одной навески.

При определении фтора навеску образца помещали в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляли 30 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и нагревали на медленном огне в течение 30 мин с обратным холодильником. Затем доводили смесь до кипения, кипятили в течение 5 мин и охлаждали, не снимая холодильник. После охлаждения колбу отсоединяли и ополаскивали холодильник водой. Раствор переносили в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляли водой до метки. Из нее отбирали аликвотные части по 5 мл в четыре мерные колбы емкостью 50 мл, добавляли 2 капли метилового оранжевого, 10 мл БРОИСа и по каплям 2 М раствор  $\text{NaOH}$  до изменения окраски на оранжевую. После этого добавляли еще 15 мл БРОИС, разбавляли до метки водой и измеряли потенциал полученных растворов.

При определении эрбия и фосфора навески растворяли в 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  при нагревании, переносили в колбы емкостью 100 мл и разбавляли до метки водой. Из полученных растворов по три аликвотных части объемом 2 мл помещали в колбы емкостью 25 мл. При определении эрбия добавляли 7 мл 0,01%-го раствора арсенazo III, 4 мл универсального буферного раствора, с помощью 0,1 М раствора  $\text{NaOH}$  создавали  $\text{pH} \sim 3$  и разбавляли водой до метки. Полученные растворы фотометрировали при 650 нм. При определении фосфора к анализируемому раствору прибавляли 2,5 мл ВМР, разбавляли водой до метки и фотометрировали при 380 нм.

При определении натрия навеску так же растворяли в 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  при нагревании, переносили в колбы емкостью 100 мл и разбавляли до метки водой. Далее определение проводили по методам градуировочного графика и добавок. В первом случае в три колбы емкостью 25 мл помещали аликвотные части анализируемого раствора (1,5; 2,0 и 2,5 мл) и затем разбавляли водой до метки. Во втором случае в колбы той же емкости помещали одинаковые аликвотные части анализируемого

раствора объемом 1,5 мл с добавлением 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл раствора натрия (100 мкг/мл). В полученных растворах измеряли величину аналитического сигнала.

### Результаты и их обсуждение

**Синтез.** Фторидофосфаты натрия-эрбия двух составов впервые получены гидротермальным и твердофазным (на воздухе) методами синтеза. В гидротермальных условиях при использовании трехкомпонентной смеси  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-NaF-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (соотношение Na:Er:P = 3,5:1:1,2) образуются фторидофосфаты  $\text{NaErFPO}_4$  (неподвижный автоклав) и  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$  (вращающийся автоклав).

При замене  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в трехкомпонентной смеси на ортофосфат или нитрат эрбия фторидофосфаты не образуются, в твердой фазе обнаружены либо  $\text{ErPO}_4$ , либо  $\text{NaErF}_4$  соответственно. Соединение  $\text{Na}_3\text{Er}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ , существование которого было обнаружено ранее [5, 6], в гидротермальных условиях не было получено. Это можно объяснить необходимостью введения достаточно большого количества реагента, содержащего натрий, что приводит к повышению pH среды и, следовательно, к понижению устойчивости получаемого фторидофосфата.

**Определение эрбия.** Условия комплексообразования РЗЭ с арсеназо III изучали на примере эрбия. С этой целью были сняты спектры поглощения реагента и комплекса в области 500–700 нм (рис. 1). На спектрах видны два максимума поглощения: при 600 и 650 нм. Поскольку при 650 нм светопоглощение арсеназо III очень мало, эту длину волны выбрали в качестве рабочей.

Для выявления оптимального содержания арсеназо III определили зависимость оптической плотности раствора комплекса от объема добавленного реагента ( $V_R$ ) при оптимальном значении pH, равном ~3. Ниже приведены результаты для 30 мкг эрбия.

$V_R$ , мл	3	4	5	6	7	8
$A$	0,178	0,210	0,270	0,313	0,362	0,362

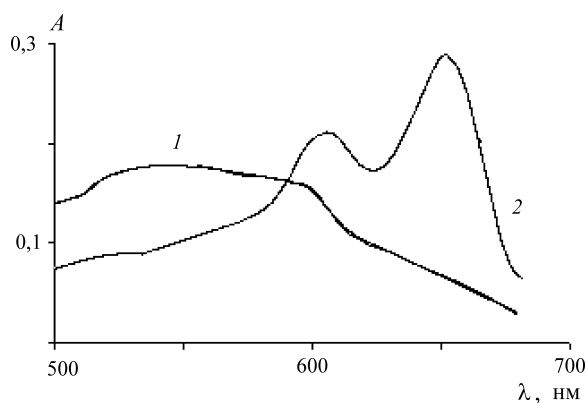


Рис. 1. Спектры поглощения 0,01%-го раствора арсеназо III (1) и его комплекса с 30 мкг эрбия (2) при pH 3

Постоянная оптическая плотность получена при введении 7 мл раствора арсеназо III (5-кратный мольный избыток). Изучено влияние pH на образование комплекса эрбия с арсеназо III. Измеряли оптические плотности растворов с постоянной концентрацией эрбия (30 мкг) и арсеназо III (7 мл) при различных значениях pH, а также раствора контрольного опыта при тех же значениях pH (рис. 2). При pH 2,8–3,8 интенсивность поглощения комплекса максимальна и постоянна, а реагент поглощает незначительно. Для работы было выбрано значение pH 3 из этого диапазона. Важно отметить, что фосфат-ионы входящие в состав универсального буферного раствора (0,02 М), не маскируют реакцию эрбия с арсеназо III, что установлено экспериментом с применением фосфат-ионов.

Изучено влияние фторид-ионов на определение РЗЭ с арсеназо III. В раствор эрбия с арсеназо III вводили раствор фторида натрия с различной концентрацией фторид-ионов. Измеряли оптическую плотность полученных растворов и сравнивали ее с оптической плотностью растворов, не содержащих фторид-ионы. Ниже приведены данные для раствора, содержащего 30 мкг эрбия и различные объемы 0,001М раствора NaF.

$V_F$ , мл	0	0,9	1,8	2,7	3,6
$A$	0,351	0,350	0,346	0,342	0,339

Относительную погрешность ( $\Delta$ , %) рассчитывали по формуле  $\Delta = (A_0 - A_F)/A_0$ , где  $A_0$  – оптическая плотность раствора, не содержащего фторид,  $A_F$  – оптическая плотность раствора, содержащего фторид. Полученные результаты представлены ниже.

$V_F$ , мл	0	0,9	1,8	2,4	3,6
F/Er	0	4,95	9,9	14,84	19,79
$\Delta$ , %	0	0,28	1,4	2,51	3,35

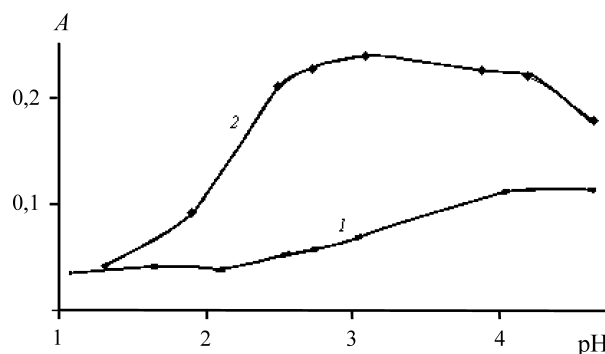


Рис. 2. Зависимость оптической плотности 0,01%-го раствора арсеназо III (1) и его комплекса с 30 мкг эрбия (2) от pH при 650 нм

Учитывая погрешность фотометрического анализа (~5%), можно считать, что определению эрбия с помощью арсеназо III не мешает даже 10-кратный избыток фторида.

**Определение фосфора.** Максимум светопоглощения МВФК соответствует длине волны 330 нм [11], однако поглощение реагента в этой области очень велико, что затрудняет определение. В области ~400 нм светопоглощение комплекса еще достаточно велико, а реагент практически не поглощает. При выборе длины волны, наиболее подходящей для определения фосфора, находили тангенс угла наклона градуировочного графика при разных длинах волн в диапазоне от 380 до 420 нм. Поскольку тангенс имеет максимальное значение при длине волны 380 нм, эту длину и выбрали как оптимальную при определении фосфора.

**Определение фтора.** Оптимальный диапазон рН для работы с фторидселективным электродом при определении фторид-ионов в растворе лежит в интервале 5–7 [12]. Соответствующие значения рН создавали с помощью БРОИС (рН 6,4).

Для определения влияния ионов  $PO_4^{3-}$  и  $Er^{3+}$  на определение фторида приготовили модельные растворы с разным соотношением эрбия, фторида и фосфата. Результаты определения фторида в модельных растворах в отсутствие эрбия и фосфата совпадают с его содержанием в реальном объекте (табл. 1). Таким образом, присутствие эрбия и фосфата в количествах, близких количеству фторида, не влияет на определение последнего фторидселективным электродом.

**Определение натрия.** Натрий определяли в образце  $Na_3Er_2F_3(PO_4)_2$  методами градуировочного графика и добавок. Градуировочный график линеен в изучаемом диапазоне концентраций натрия, однако результаты, полученные при использовании данного метода, занижены, что связано, видимо, с влиянием присутствующих в образце ионов. Применение метода добавок устраняет это влияние, поэтому его использовали для определения содержания натрия в анализируемом образце.

**Построение градуировочных графиков.** Растворы готовили при оптимальных условиях определения. Уравнения прямых, рассчитанные по методу наименьших квадратов [13], приведены ниже:

20 50 мкг эрбия	$A_{650} = 0,0137 \cdot c - 0,0603$
21,77 108,85 мкг фосфата	$A_{380} = 0,0009 \cdot c + 0,0862$
pF = 2 4,3	$E = 58,257 \cdot pF + 579,47$
100 500 мкг натрия	$I = 0,0101 \cdot c + 0,348$

В приведенной таблице  $A$  – оптическая плотность,  $c$  – содержание (мкг) в 25 мл раствора,  $E$  – потенциал (мВ), pF – отрицательный логарифм концентрации фторид-ионов,  $I$  – величина аналитического сигнала при

Таблица 1

Результаты определения фторида в модельных растворах ( $pF_{теор} = 3,54, E = 373,2$  мВ)

Состав раствора, М		Потенциал, мВ	pF <sub>эксп</sub>
Er (III)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
2,5•10 <sup>-4</sup>	3,7•10 <sup>-4</sup>	373,0	3,55
1,0•10 <sup>-4</sup>	1,5•10 <sup>-4</sup>	373,0	3,55
5,0•10 <sup>-4</sup>	3,7•10 <sup>-4</sup>	372,7	3,55

определении натрия (мВ). Для определения компонентов уравнения трансформировали:

Для эрбия	$c = (A_{650} + 0,0603) / 0,0137$
Для фосфата	$c = (A_{380} - 0,0862) / 0,0009$
Для фторида	$pF = (E - 579,47) / (58,257)$
Для натрия	$c = (I - 0,348) / 0,0101$

При определении натрия по методу добавок было получено следующее уравнение, рассчитанное по методу МНК:

$$I = 0,0096 \cdot c + 2,27, \quad (1)$$

приравнивая которое к нулю, можно рассчитать концентрацию.

Результаты, полученные при анализе объектов (табл. 2, 3), обрабатывали статистически [13]. В случае нескольких навесок эти данные сравнивали с помощью t- и F-распределения. Установлено, что результаты определения эрбия и фосфора из разных навесок в образце  $NaErFPO_4$  и эрбия в образце  $Na_3Er_2F_3(PO_4)_2$  принадлежат единой выборочной совокупности с доверительной вероятностью 95%. Результаты определения фосфата в образце  $Na_3Er_2F_3(PO_4)_2$  по третьей навеске нельзя отнести к единой выборочной совокупности с результатами по двум первым навескам, поэтому результаты третьей серии были отброшены. В полученных единых выборочных совокупностях с помощью Q-критерия (доверительная вероятность 90%) выявляли промахи, которые также отбрасывали. В результате снова вычисляли средние значения массовых долей и доверительные интервалы уже среди объединенных данных. Погрешность определения натрия рассчитывали из погрешностей определения коэффициентов в (1). Полученные данные (табл. 2, 3) хорошо согласуются с теоретическими. Это говорит о том, что определение можно проводить предлагаемыми методами без предварительного разделения компонентов.

Таким образом, нами предложены методики химического анализа для установления точного состава сложных фторидофосфатов редкоземельных и щелочных элементов. Проведен анализ соединений  $NaErFPO_4$ ,  $Na_3Er_2F_3(PO_4)_2$  и  $NH_4Er_2F_7$ . Полученные экспериментальные данные подтвердили теоретически вычисленный состав этих соединений.

Таблица 2

Результаты определения натрия, эрбия, фторида и фосфата ( $n = 3$ )

Соединение	Навеска, мг	Определяемый ион	Найдено иона (мас. %)	Стандартное отклонение, %
NaErFPO <sub>4</sub>	31,5	Er <sup>3+</sup>	50,2	0,5
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	29,3	3,3
	31,1	Er <sup>3+</sup>	49,6	0,2
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	26,6	1,0
	34,5	Er <sup>3+</sup>	51,4	0,6
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	28,7	0,8
	184,0	F	5,6	0,3
	Na <sub>3</sub> Er <sub>2</sub> F <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	32,3	Er <sup>3+</sup>	49,2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			28,4	2,0
32,1		Er <sup>3+</sup>	49,9	0,7
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27,4	2,9
30,4		Er <sup>3+</sup>	47,9	2,5
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	36,0	0,9
80,4		F	8,3	0,2
141,0		Na <sup>+</sup>	11,1	0,7
NH <sub>4</sub> Er <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	54,1	Er <sup>3+</sup>	61,7	0,4
		F	23,9	0,5

Таблица 3

## Содержание определяемых компонентов в исследованных соединениях (мас. %)

Соединение	Na <sup>+</sup>	Er <sup>3+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	F	Молярные соотношения Na : Er : PO <sub>4</sub> : F
NaErFPO <sub>4</sub>		50,3–0,5	28–1	5,6–0,3	1,00 : 0,98 : 1,13
Na <sub>3</sub> Er <sub>2</sub> F <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11,1–0,5	49,5–0,7	28–2	8,3–0,2	3,26 : 2,00 : 2,00 : 2,95
NH <sub>4</sub> Er <sub>2</sub> F <sub>7</sub>		61,7±0,4		23,9±0,6	1,00 : 3,42

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якубович О.В. // ДАН СССР. 1979. **246**. С. 875.
2. Le Meins J.-M., Crosnier-Lopez M.-P., Hemon-Riband A. // J. Solid State Chem. 1999. **148**. P. 260.
3. Arti J., Jansen M., Klassen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. **547**. P. 179.
4. Зимица Г.В., Смирнова И.Н., Горковенко М.Ю. // ЖНХ. 1994. **39**. С. 1567.
5. Зимица Г.В., Смирнова И.Н., Горковенко М.Ю. // ЖНХ. 1995. **40**. С. 1578.
6. Горковенко М.Ю. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1993.
7. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1966.
8. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С. Аналитическая химия фосфора. М., 1974.
9. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И., Пека И., Корчемная Е.К. Аналитическая химия фтора. М., 1970.
10. Иванов В.М., Семенов К.А., Прохорова Г.В. Аналитическая химия натрия. М., 1986.
11. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Определение неметаллов. М., 1974.
12. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М., 1980.
13. Основы аналитической химии. Т. 1 / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 1999.

Поступила в редакцию 29.10.01