

Indirect Determination of Phosphate-ions in Waters with the Reagent Sulfonitrazo DAF

S.Yu. Kel'ina^{*†}, O. G. Nevinsky[‡]

[†] Mykolayiv National Agrarian University, Georgy Gongadze Str., 9, 54020, Ukraine; *e-mail: kelinas@ukr.net

[‡] Petro Mohyla Black Sea National University, 68 Desantnykiv Str., 10, Mykolaiv, 54000, Ukraine

Received: April 27, 2021; Accepted: July 29, 2021

DOI: 10.17721/moca.2021.147-152

An indirect method for the determination of phosphate ions in natural and treated wastewater is proposed, which is based on the formation of molybdophosphate complex (MFC), separating it from excess unbound molybdate by isoamyl acetate extraction, extraction of MFC into weakly alkaline aqueous phase, destruction of MFC and photometric determination of the equivalent amount of molybdate ions with the sulfonitrazo DAF reagent. The technique allows to determine from 0.02 to 0.43 mg dm⁻³ of phosphate ion (in terms of phosphorus).

Keywords: orthophosphate ions, molybdophosphate complex, spectrophotometry, DAF sulfonitrazo reagent, natural and wastewater

Непряме визначення фосфат-іонів у водах з реагентом сульфонітразо ДАФ

С.Ю. Кельїна^{*†}, О.Г. Невинський[‡]

[†] Миколаївський національний аграрний університет, вул. Георгія Гонгадзе 9, м. Миколаїв, Миколаївська обл., Україна, 54020, *e-mail: kelinas@ukr.net

[‡] Чорноморський національний університет імені Петра Могили, вул. 68 Десантників 10, Миколаїв, Миколаївська обл., Україна, 54000

Надійшла: 27 квітня 2021 р.; Прийнята: 29 липня 2021 р

DOI: 10.17721/moca.2021.147-152

Запропонований непрямий метод визначення фосфат-іонів у природних та стічних водах після очищення. Метод заснований на послідовному утворенні молібдофосфатного комплексу (МФК) відділенні його від надлишку нез'язаного молібдату екстракцією ізоамілацетатом, реекстракції МФК у слабколужну водну фазу і подальшому визначенні кількості молібдену після руйнування МФК реагентом сульфонітразо ДАФ. Рівняння регресії градуовального графіка $A = 0.032 \pm 0.035 + (1.15 \pm 0.05) C(P)$, коефіцієнт кореляції $r = 0.995$. Метод випробуваний на модельних розчинах, природних та очищених стічних водах. Спосіб дозволяє визначити від 0.02 до 0.43 мг/дм³ фосфат-іонів (у перерахунку на фосфор), $C_n = 0.01$ мг/дм³.

Ключові слова: ортофосфат-іони, молібдофосфатний комплекс, спектрофотометрія, реагент сульфонітра-зо ДАФ, природні та стічні води

Визначення малих кількостей фосфат-іонів у низькоконцентрованих розчинах має велике значення для різноманітних виробництв, екологічних, агрохімічних та біологічних досліджень. Це стосується, насамперед, природних і очищених стічних вод, оскільки саме визначення вмісту фосфатів дозволяє контролювати процес забруднення водойм біогенними елементами. Актуальність проблеми пов'язана з суттєвим збільшенням вмісту фосфатів у водоймах України. Так, аналіз середньорічних концентрацій фосфатів за 2010 – 2017 роки свідчить про зростання їх вмісту у воді Дніпра у

2...2.5 рази [1]. Унаслідок евтрофікації, знижується вміст кисню, гине риба, а великі обсяги біомаси роблять водопідготовку значно складнішою.

Відомо, що лише за умов зниження концентрації фосфору у водоймах нижче 0.5 мг/дм³ евтрофікація обмежується, а при концентрації нижчій за 0.05 мг/дм³ майже повністю припиняється [1-3]. Враховуючи важливість кількісного визначення ортофосфатів у природних об'єктах, ця проблема виділена в окремий розділ аналітичної хімії [4].

До природних і міських стічних вод фосфор надходить у вигляді ортофосфатів, поліфосфатів та ортофосфатів у розчинній та

нерозчинній формах. Розчинні форми у воді ступінчасто гідролізують, перетворюючись у кислі ортофосфати. На швидкість гідролізу впливають рН, температура та сольовий склад води. Присутність бактерій прискорює процес гідролізу. Загальний (валовий) вміст фосфору у пробі води визначають після переведення всіх фосфоровмісних сполук в ортофосфат-іон [3–5].

Вміст фосфоровмісних сполук регламентується залежно від природи та призначення вод. Так, гранично допустима концентрація фосфат-іонів у питній воді, воді для побутових потреб та рибного господарства в Україні становить 3.5 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ (1.14 мг P/дм³).

Постійний контроль вмісту фосфатів у воді водойм та питній воді різними методами дозволяє оцінити ступінь ризику для водних екосистем, особливо для організмів, що мешкають у водному середовищі, і людини, яка користується водними ресурсами [6, 7].

Серед великої кількості запропонованих методів визначення фосфору у зазначених об'єктах найчастіше використовуються спектрофотометричні методи. У багатьох методиках основною формою визначення фосфору (V) є гетерополіоксокислоти – молібдофосфатний комплекс (МФК) та низка змішаних комплексів, що містять третій компонент – йони V(V), Bi(III) або Sb(III) [4,5]. Колір, інтенсивність та стійкість забарвлення цих сполук залежать від кількісного та якісного складу, їх будови, а також від застосування в системі відновників з певним окисно-відновним потенціалом [8].

Для визначення вмісту фосфору часто використовується реакція утворення жовтої (невідновленої) гетерополіоксокислоти – $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, ($\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ нм}$, $\epsilon_{310} = 1.2 \cdot 10^4$) [9]. Але, оскільки розчин містить надлишок молібдату, максимум світлопоглинання якого лежить в УФ-ділянці спектра, фосфор (V) можна визначати лише за довжин хвиль, більших ніж 345 нм, за яких чутливість набагато менша. Потрійні комплекси мають порівняно вищі молярні коефіцієнти поглинання. Так, для жовтого потрійного комплексу молібдованадофосфатної кислоти $\epsilon = 1.7 \cdot 10^4$ [9, 10].

Значно більш поширенішими є методи з використанням відновлених форм МФК синього кольору. Молярні коефіцієнти поглинання відновлених і змішаних комплексів значно вищі і дозволяють досягнути більшої чутливості, ніж з використанням жовтого МФК. Наприклад, для молібдофосфатної сині $\epsilon_{665} = 2.2 \cdot 10^4$ [8], для молібдовісмутофосфатної сині $\epsilon_{720} = 1.66 \cdot 10^4$ [9-11].

Процес утворення МФК відбувається при додаванні надлишку розчину амоній або натрій молібдату до кислого розчину, який містить ортофосфат-іони. Як відновники використовуються аскорбінова кислота, станум (II) хлорид, гідрозин

сульфат тощо [9, 10]. Аскорбінова кислота – м'який редуцант і не відновлює надлишок молібдат-іонів, в свою чергу, перевагою використання станум (II) хлориду, як відновника, є більш швидка динаміка відновлення [12].

Методи визначення фосфору на основі утворення МФК мають низку недоліків. Для жовтого комплексу це робота в УФ ділянці, низька чутливість і селективність – визначенню фосфору заважають низка катіонів та аніонів – арсенат-, вольфрамат-, дихромат-, нітрит-, тіоціанат- та тіосульфат-аніони, катіони Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . У екстракційно-фотометричних варіантах чутливість і селективність дещо вища.

Більш чутливими є методики визначення ортофосфат-іонів з утворенням синьої гетерополіоксокислоти після відновлення МФК у водній або органічній фазах. Однак всі вони мають низьку відтворюваність, що зумовлено несталим відношенням валентних форм молібдену Mo(V)/Mo(VI), яке залежить від кислотності розчину та природи відновника. Інтенсивність забарвлення змінюється з часом та під впливом температури, тому потрібно суворо дотримуватися умов проведення дослідів, що ускладнює аналіз загалом [13].

У деяких джерелах запропоновано визначення фосфат-іонів здійснювати непрямим методом з використанням реакції помноження, принцип якої полягає в тому, що утворений МФК розкладають, потім визначають вміст молібдену, який далі перераховують на вміст фосфору. Так, в [12-14] відновлений синій МФК екстрагували, відокремлюючи від надлишку молібдат-іонів, реекстрагували комплекс у слабколужну водну фазу, розкладали його, а відтак визначали вміст молібдену з реагентом 2,3,7-тріоксифлуороном за присутності неонулу.

У роботах [15, 16] жовтий МФК від надлишку молібдат-іонів відокремлювали екстракцією, переводили його до водної фази, розкладали, далі фотометрично визначали у кінцевому розчині кількість молібдену, яка є еквівалентною кількості фосфору в МФК, з реагентом сульфонітразо Е. Перевагою використання невідновленої гетерополіоксокислоти $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ є добування сполуки зі строго стехіометричним складом, в якій співвідношення P:Mo = 1:12, тому коефіцієнт помноження в цій реакції дорівнює 12, а чутливість визначення залежить вже від чутливості реакції на молібден.

Метою роботи було вдосконалення методу непрямого визначення фосфат-іонів з використанням чутливого та селективного реагенту на молібден – сульфонітразо ДАФ (СН ДАФ), а відтак на цій основі розроблення ефективної методики визначення малих кількостей фосфат-іонів у природних і очищених стічних водах.

Матеріали та методика досліджень

Використовувалися такі реактиви: калій дигідрогенфосфат KH_2PO_4 , хч; натрій молібдат дигідрат $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чда; хлоридна кислота HCl , насичена, 38%, хч; амоній гідроксид NH_4OH , 25%-ий, $\rho = 0.91 \text{ г/дм}^3$, хч; калій гідрогенфталат $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOK}$, ч; ізоамілацетат $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-CH}_3$, ч; реагент сульфонітразо ДАФ.

Для реєстрації світлопоглинання використовували фотометр фотоелектричний КФК-3-01-«ЗОМЗ». Для контролю рН використовували лабораторний рН/MV/ISE/Temp ADWA AD1200 ATC (Скляний рН-електрод AD1131B).

Для досліджень використовували такі розчини.

Стандартні розчини фосфат-іонів [9]:

Стандартний розчин фосфат-іонів № 1. Наважку калій дигідрогенфосфату масою 0.4394 г розчиняли в дистильованій воді та розбавляли у мірній колбі ємністю 1 дм^3 водою до позначки. $C(\text{P}) = 0.1 \text{ г Р/дм}^3$ (100 мг Р/дм^3).

Стандартний розчин фосфат-іонів № 2. Розчин № 1 об'ємом 10 см^3 переносили до мірної колби ємністю 100 см^3 і доводили водою до позначки. $C(\text{P}) = 0.01 \text{ г Р/дм}^3$ (10 мг Р/дм^3).

Стандартний розчин фосфат-іонів № 3. Розчин № 2 об'ємом 10 см^3 переносили до мірної колби ємністю 100 см^3 і доводили водою до позначки. $C(\text{P}) = 0.001 \text{ г Р/дм}^3$ (1 мг Р/дм^3).

Стандартні розчини молібдат-іонів [17]:

Стандартний розчин молібдат-іонів № 1. Наважку натрій молібдату дигідрату масою 2.5219 г розчиняли в невеликій кількості гарячої дистильованої води, додавали 1 см^3 насиченої HCl , охолоджували, кількісно переносили до мірної колби ємністю 1 дм^3 і розбавляли водою до позначки. $C(\text{Mo}) = 1 \text{ г/дм}^3$.

Стандартний розчин молібдат-іонів. № 2. Розчин № 1 об'ємом 10 см^3 переносили до мірної колби ємністю 100 см^3 і доводили водою до позначки. $C(\text{Mo}) = 0.1 \text{ г/дм}^3$.

Розчин натрій молібдату, 10%-ий. Розчини хлоридної кислоти: насичений, 5%-ий та 0.1 н. Розчин амоній гідроксиду, 0.1%-ий. Ізоамілацетат. Розчин фталатного буферу: в мірну колбу на 200 см^3 додавали 15.7 см^3 0.1 н розчину хлоридної кислоти, 50 см^3 0.2 М розчину калій гідрогенфталату і доводили водою до позначки; рН = 3.5 [18]. Водний розчин СН ДАФ, 0.05 %.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження екстракції та реекстракції МФК

Після добування жовтого комплексу МФК, його екстрагували для відокремлення від надлишку молібдат-іонів. Найкращими екстрагентами для МФК є естери (коефіцієнт розділення молібденових гетерополі- та ізополікомплексів, що дорівнює відношенню їх коефіцієнтів розподілення > 1000). Після двохразового промивання екстракту кислими розчинами досягається мінімальне значення

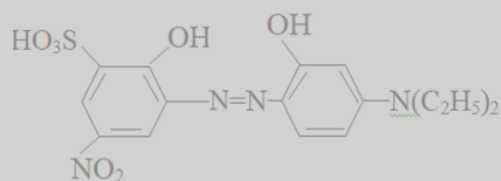
світлопоглинання холостого досліду [12].

Досліджували екстракцію МФК бутилацетатом, амілацетатом та ізо-амілацетатом у кислому середовищі. У випадку використання аміла та ізоамілацетату відсутнє піноутворення і досягається швидке розділення фаз. За таких умов незв'язаний у комплекс молібдат-іон практично весь залишається у водній фазі разом з іонами, які заважають, що істотно підвищує селективність методу. Було виявлено, що комплекс повніше реекстрагується, якщо об'єми органічної і водної фаз приблизно однакові.

Процес реекстракції молібдофосфатного комплексу у водну фазу відбувається у слабко лужному середовищі, при рН < 9. Лужне середовище зумовлює руйнування МФК. При рН 9.5...10 процес реекстракції уповільнюється й комплекс починає руйнуватися, тому необхідно суворо дотримуватись значення рН розчину в межах 8...9. Для цього доцільно використовувати розбавлений 0.1% розчин амоній гідроксиду.

Дослідження взаємодії молібдат-іонів з сульфонітразо ДАФ

Серед о,о'-діоксіазосполук чутливим і контрастним реагентом на молібдат-іон є СН ДАФ – 3-сульфо-5-нітро-4'-діетиламіно-2,2'-діоксіазобензен [19].



Дослідження використання реакції молібдат-іонів з СН ДАФ для непрямого визначення фосфат-іонів раніше не проводилося.

Іон MoO_4^{2-} реагує з СН ДАФ при рН = 3.5 у середовищі фталатного буферу. Утворення комплексу відбувається одразу після додавання реагенту. Інтенсивність кольору новоутвореного комплексу з реагентом СН ДАФ є стабільною в часі і не змінюється протягом доби. Молярне співвідношення компонентів у комплексі при надлишку реагенту складає 1:1, $\lambda_{\text{max}}(\text{reag}) = 460 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{комплекс}) = 560 \text{ нм}$. Колір розчину реагенту – помаранчевий, а колір комплексу з молібдат-іонами – інтенсивно малиновий. Різниця між λ_{max} світлопоглинання становить 100 нм, тобто, реагент є достатньо контрастним й майже не поглинає при 560 нм, що відрізняє його від реагента сульфонітразо Е. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу молібдат-іонів з СН ДАФ $\epsilon = 1.3 \cdot 10^4$.

Для уточнення інтервалу концентрацій, відтворення та відпрацювання методики визначення кількості молібдат-іонів, був побудований графік (№1) залежності оптичної густини від концентрації молібдат-іонів – $A = f(C_{\text{Mo}})$.

Для цього у вісім мірних колб на 25 см³ послідовно внесли, відповідно по 0; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 3.0 та 4.0 см³ стандартного розчину молібдат-іонів № 2, а відтак до кожної додавали по 3 см³ фталатного буферу та по 2 см³ 0.05%-го розчину реагенту СН ДАФ, вміст кожної колби доводили водою до мітки. Через 5 хв реєстрували світлопоглинання при $\lambda = 560$ нм у кюветі товщиною 2 см.

Рівняння регресії градувального графіка $A = 0.029 \pm 0.03 + (1.05 \pm 0.05)C(\text{Mo})$, коефіцієнт кореляції $r = 0.990$. Досліди показали, що інтервал визначуваних концентрацій знаходиться у межах від 0.75 до 16 мг Мо/дм³ ($0.84 \cdot 10^{-5}$... $16.8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³).

Розроблення методики непрямого визначення фосфат-іонів з реагентом сульфонітразо ДАФ

1. Побудова градувального графіка (№ 2) для визначення концентрацій молібдат-іонів після реекстракції й руйнування комплексу МФК.

На підставі аналізу складу комплексу МФК $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ розрахований інтервал концентрацій фосфат-іонів, в котрому вони можуть бути визначені за розробленою методикою, становить від $C(\text{P})_{\min} = 0.02$ мг Р/дм³ до $C(\text{P})_{\max} = 0.43$ мг Р/дм³.

На підставі цих даних визначені об'єми стандартних розчинів фосфат-іонів для побудови градувального графіка визначення вмісту цих іонів у досліджуваних об'єктах.

1.1. До ділильної лійки на 100 см³ вносили окремо для кожного досліді, відповідно, по 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.5; 5.0; 7.5; 10.0 та 12.5 см³ стандартного розчину фосфат-іонів № 3, потім 0.5 см³ 10%-го розчину натрій молібдату, 1 см³ $\text{HCl}_{\text{конц}}$ і 30 см³ дистильованої води. Протягом 1 хв у розчинах утворюється МФК, тому розчин набуває жовтуватого кольору.

1.2. Далі до ділильної лійки з розчином МФК вносять 10 см³ ізоамілацетату і струшують протягом однієї хвилини. Утворений МФК переходить в органічну фазу. Водну фазу зливають до другої лійки, до неї додають ще 5 см³ ізоамілацетату. Струшують протягом однієї хвилини. Органічна фаза після другої екстракції забарвлюється в ледь помітний жовтий колір. Обидва екстракти (~15 см³) зливають в одну ділильну лійку та двічі промивають порціями 5%-ої HCl по 10 см³ кожна, промивні води відкидають.

1.3. До лійки з органічною фазою вносять 15 см³ води і 0.5 см³ 0.1% розчину амоній гідроксиду (рН розчину 8-9), струшують протягом 1-2 хв. Комплекс у слабколужному середовищі реекстрагується у водну фазу. Після розшарування водну фазу, що містить ФМК, зливають в мірну колбу ємністю 25 см³, додають 3 см³ фталатного буферу, 2 см³ розчину реагента СН ДАФ, нагрівають на водяному нагрівнику та кип'ятять протягом 3 хв. Остання операція проводиться для якомога повного руйнування комплексу МФК. Після охолодження розчин доводять до позначки

водою, перемішують та фотометрують при 560 нм у кюветі з $l = 2$ см відносно холостого досліді (3 см³ фталатного буферу, 2 см³ розчину реагенту СН ДАФ, вода до позначки у колбі на 25 см³).

Будують градувальний графік залежності $A = f(m(\text{P}))$, виходячи з перерахунку

$$m(\text{P}) = \frac{m(\text{Mo}) \cdot 30.97}{95.94 \cdot 12} \text{ мг.}$$

Рівняння регресії градувального графіка $A = 0.032 \pm 0.035 + (1.15 \pm 0.05)C(\text{P})$, коефіцієнт кореляції $r = 0.995$. Нахил та ділянка визначуваних концентрацій фосфат-іонів при визначенні цих іонів через молібдофосфатний комплекс та прямого визначення молібдат-іонів майже співпадають. Це означає, що процеси екстракції та реекстракції дозволяють практично повністю відокремити МФК від надлишку молібдат-іонів, кількісно перевести його спочатку в органічну, потім у неорганічну фазу, а відтак – кількісно перевести його у комплекс з СН ДАФ.

Інтервал визначуваних концентрацій фосфат-іонів становить 0.02...0.43 мг Р/дм³, $C_{\text{н}} = 0.01$ мг Р/дм³.

Визначення концентрації фосфат-іонів у модельних розчинах та у досліджуваних водах

Методика випробувана на модельних розчинах методом «уведено-знайдено» та на зразках водопровідної, стічної очищеної та природної вод.

Воду, яка підлягала дослідженню, об'ємом до 20 см³ вносили у мірну колбу на 25 см³, додавали 0.5 см³ 10% розчину натрій молібдату, 0.5 см³ $\text{HCl}_{\text{конц}}$ і води до позначки. У розчині протягом 1 хв утворюється ФМК. Далі аналіз здійснювали, як перше, за п. 1.2 та 1.3.

Модельні розчини готували на дистильованій воді додаванням розрахованих об'ємів стандартного розчину фосфат-іонів.

Відбір проб здійснювали у літній період згідно ГОСТ Р 51593-2000 у день проведення визначення. Проби досліджуваних вод, на підставі результатів попередніх досліджень, попередньо розбавляли у чотири рази: до 5 см³ води додавали 15 см³ дистильованої води.

Вміст фосфат-іонів в перерахунку на фосфор розраховували за формулою:

$$C(\text{P}) = \frac{m(\text{P}) \cdot 1000}{V_{\text{пр}}} \text{ мг Р/дм}^3.$$

де $m(\text{P})$ – маса фосфору, визначена за графіком, $V_{\text{пр}}$ – об'єм досліджуваної води.

Результати досліджень представлені в таблиці.

Результати аналізу наведених типів вод, котрі представлені у таблиці, свідчать про задовільну відтворюваність та правильність запропонованої методики.

Таблиця. Результати визначення фосфат-іонів у різних типах вод ($n = 5$, $P = 0.95$).

Проба	Уведено Р, мг/дм ³	Знайдено Р, мг /дм ³	RSD
Модельний розчин 1	0.05	0.051 ± 0.002	0.4
Модельний розчин 2	0.1	0.11 ± 0.004	0.9
Вода водопровідна	–	0.08 ± 0.0025	0.3
Вода стічна очищена після машинобудівного заводу ПТЗ	–	0.38 ± 0.015	0.18
Вода річна (р. П.Буг)	–	0.31 ± 0.012	0.14
Вода артезіанська (свердловина садівництва «Південний Буг»)	–	< 0.02	

Висновки

Авторами запропонований непрямий метод визначення фосфат-іонів у природних та очищених стічних водах, який ґрунтується на утворенні молибдофосфатної гетерополюоксисидної, її екстракції ізоамілацетатом з метою відокремлення від надлишку молибдат-іонів й інших заважаючих іонів, реекстракції ФМК у слабколужну водну фазу, руйнування ФМК з подальшим фотометричним визначенням еквівалентної кількості молибдат-іонів реагентом сульфонітразо ДАФ. Рівняння регресії градувального графіка $A = 0.032 \pm 0.035 + (1.15 \pm 0.05) C(P)$, коефіцієнт кореляції $r = 0.995$.

Інтервал визначуваних концентрацій фосфат-іонів (в перерахунку на фосфор) складає 0.02...0.43 мг/дм³, нижня межа визначуваних концентрацій $C_n = 0.01$ мг/дм³. Методика дозволяє оцінювати забрудненість вод фосфатами на рівні, необхідному для контролю процесів евтрофікації у низькоконцентрованих природних і очищених стічних водах.

Висловлюємо подяку проф. Дедкову Юрію Марковичу за допомогу у написанні статті та люб'язно наданий реагент, котрий був використаний у нашому дослідженні.

Література

1. Pro fosfaty, fosfonaty ta problemy zabrudnennia vodoyim v Ukraine. / Derzhavne agenstvo vodnykh resyrsiv Ukrainy. Ofiziyniyi sait. Opublikovano 13.12.2019 r.
2. Dolina L. F. Ochistka stochnykh vod ot biogenykh elementov: Dnepropetrovsk : Kontinent. 211, 198 pp.
3. Kresin V.S., Eremenko E.V., Zaharchenko V.A., Yurchenko A.I. Dynamika postupleniia soedineniy fosfora v ukrainskie pribrezhnye vody Chornogo moria i complex vodo-okhannykh meropriyatiy. *Ekologiya dovkillya ta bezpeka zhittedial'nosti*. 2008, №5. 28-33.
4. Basova E. M., Ivanov V.M. Spektrofotometricheskoye opredeleniye ortofosfat-ionov v plastovykh vodakh dlia provedeniya indikatornykh issledovaniy. *Vest. Mosk. Un-ta. Ser.2. Khimiya*. 2012, 53, (3), 165-180.
5. Zaporozhetc O.A., Zin'ko L.S., Sumarokova G.S. Sychasni tendentsii vyznachennia ortofosfativ v biologichnykh ob'iektakh (review). *Methods Objects Chem. Anal.* 2019, 14 (4), 175-191.
6. Yakist vody. Vyznachennia fosforu. Spektrometrichnyi metod iz zastosuvanniam amoniyi molibdatu: DSTU ISO 6878:2008.–[Chyynnyi vid 01-01-2010] –K. Derzhspozhyv-standart Ukrainy, 2011.
7. DSanPiN 2.2.4–171–10. Derzhavni sanitarni normy ta pravila "Hihienichni vymohy do vody pytnoi,

8. Vyznachenoї dlia spozhyvannia liudinoiu .–[Chyynnyi vid 12-05-2010]. MOZ Ukrainy, 2010.
9. Polishchuk A. A., Ialovsky G.V., Mozolevska T.M., Goltsov V.I. Vmist fosfativ v r. Dnister ta stichnykh vodakh m. Odesa. *Ukrainskiy gidrometeorologichnyy zhurnal*. 2012, №11, 195-201 pp.
10. Babko A.K., Pilipenko A.T. Fotometricheskii analiz. Metody opredeleniia nemetalov. M. Khimiia. 1974, 360 pp.
11. Kolorimetricheskie (fotometricheskie) metody opredeleniia nemetalov. Pod red. A.I. Buseva. M. Inostrannaia literatura. 1963, 467 pp.
12. Fedorov A.A. Analiticheskaia khimiia elementov. Analiticheskaia khimiia fosfora. M. Nauka. 1974, 220 pp.
13. Vishnikina E.V., Vishnikin A.B., Chmilenko F.A. Extraction-photometric determination of phosphate by means of 12-molybdophosphate. *J. Water Chem. Technol.* 2003, 25(6), 541-548.
14. Vishnikina E.V., Vishnikin A.B., Chmilenko F.A. Opredelenie fosfora reaktsiyeyi umnozheniia s ispol'zovaniem vosstanovlennoy formy 12-molibdofosfata v staliakh i splavakh. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2003, 46(1), 14-18.
15. Vishnikina E.V., Vishnikin A.B., Chmilenko F.A. Extractsionno-fotometricheskoe opredelenie ortofosfate-iona s ispol'zovaniem metalzameshchenykh geteropolikompleksov

$\text{PMeMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ (Me = Bi³⁺, Sb³⁺). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2008, (1), 13-16.

15. Dedkov Yu. M., Kel'ina S.Yu., Konichev M.A. Fotometricheskoe opredelenie fosfat-ionov v prirodnyh i stochnyh vodah. *Khimiya i tehnologia vody*. 2001, 23(4), 395-399.

16. Dedkov Yu. M., Kel'ina S.Yu., Konichev M.A. Opredelenie fosfatov v vodah na urovne PDK. *Zavodskaiia laboratoriia*. 2001, 67(7), 8-13.

17. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaia khimiia

promyshlennyh stochnyh vod. M.: Himiia. 1984. 448 s.

18. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoy khimii. M.: Himiia. 1989. 448 pp.

19. Av. Sv. № 1330139 SU, MPK A1. 3-Sul'fo-5-nitro-4'-diamino-2,2'-dioksiazobenzol v kachestve reagenta dlia fotometricheskogo opredeleniia galliia, indii, molybdena i vanadiia. / Dedkov Yu. M., Ermolenko L. V., № 3927920; zayavl. 05.07.85; opub. 15.08.1987.

Методи
об'єктів
хімічного
аналізу