

УДК 543.23

## РАЗРАБОТКА УПРОЩЕННОГО ВАРИАНТА КИНЕТИЧЕСКОГО «ЖЕЛЕЗО-РОДАНИДНОГО» МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЙОДА

*Л.А. Дейнека, В.В. Опанасенко,  
А.В. Туртыгин, В.И. Дейнека  
г. Белгород*

Йод является жизненно необходимым микроэлементом для человека и животных. Основная роль йода – участие в образовании гормонов щитовидной железы (тиреоидных гормонов). Эти гормоны – тетраиодтиронин и трииодтиронин – являются соответственно тетра- и трийодированными производными тиронина [1]. Роль тиреоидных гормонов трудно переоценить. В организме нет такого органа или системы, которые бы в них не нуждались. Гормоны щитовидной железы необходимы и для нормального развития человека. Роль гормонов щитовидной железы крайне велика для организма людей. Недостаточная выработка этих гормонов, связанная с дефицитом поступающего в организм йода, может привести к нарушению ряда процессов в организме.

Проблема нехватки йода является одной из важнейших проблем во многих районах мира, включая и Белгородскую область. В 70% густонаселенных территорий России имеется недостаток йода в воде, почве и продуктах питания местного происхождения. Относительное благополучие наблюдается только в регионах с большим потреблением морепродуктов. По этой причине контроль содержания йода в продуктах остается важнейшей задачей аналитической химии. Проблема осложняется тем, что йод относится к микроэлементам (организму человека в сутки необходимо около 150 мкг йода на 1 кг массы, для беременных женщин – почти вдвое больше 250 мкг), что требует высокой чувствительности методик. К высокочувствительным методам определения йода относятся кинетические методы, основанные на каталитической активности йода в ряде реакций [2-5]. Нами выбрана для дальнейшей работы «железо-роданидная» методика в модификации Яцимирского и сотр. [4].

Цель настоящей работы – разработка упрощенной модификации «железо-роданидной» кинетической методики определения йода.

### Экспериментальная часть

**Приготовление растворов.** В работе использовали следующие реагенты.

Железо-аммонийные квасцы –  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , марки «х.ч.». Концентрация исходного раствора  $4 \cdot 10^{-2}$  М. Для приготовления раствора навеску массой 9,6436 г взвешивали на аналитических весах и количественно переносили в мерную колбу на 500 мл, туда же добавляли 10 мл концентрированной серной кислоты, после полного растворения доводили объем в колбе до метки и перемешивали.

Роданид калия (KSCN) из фиксанала. Стандартный раствор роданида калия (0,1 М) делали из фиксанала. Рабочий раствор ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  М) готовили разбавлением стандартного раствора: 15 мл стандартного раствора помещали в мерную колбу на 1000 мл, доводили до метки водой и перемешивали.

Йодид калия (KJ), из фиксанала. Исходный раствор иодида калия 0,1 М готовили из фармакопейного KJ. Для этого навеску KJ массой 1,6600 г взвешивали на аналитических весах, переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой (*рассмотр A*). Рас-

твр Б готовили из раствора А: 10 мл раствора А переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой (*раствор Б*). Раствор В готовили из раствора Б: 10 мл раствора Б переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой (*раствор В*). Раствор Г готовили из раствора В: 10 мл раствора В переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой (*раствор Г*). Раствор Д готовили из раствора Г: 10 мл раствора Г переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой (*раствор Д*). Раствор Е готовили из раствора Д: 10 мл раствора Д переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой (*раствор Е*). Концентрация раствора Е –  $1 \cdot 10^{-6}$  М.

Нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ), марки «х.ч.». Концентрация исходного раствора –  $1,5 \cdot 10^{-2}$  М. Для приготовления раствора навеску массой 1,0349 г взвешивали на аналитических весах и количественно переносили в мерную колбу на 1000 мл, после полного растворения доводили объем в колбе до метки и перемешивали.

### **Раствор азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ), разбавленный 1:1.**

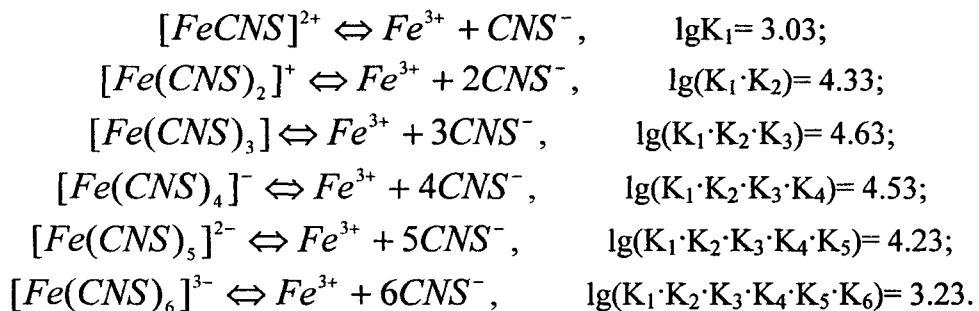
**Методика работы.** В работе использовали фотоэлектроколориметр КФК-3-01: длина волны ( $\lambda=450$  нм) и толщина кюветы (1 см).

Кинетические реакции, с одной стороны, требуют быстрого выполнения всех операций, с другой – в анализируемой смеси протекает несколько параллельных реакций, поэтому нами была выбрана следующая методика выполнения эксперимента: предварительно растворы приливали в три конические колбы на 50 мл. В колбу №1 приливали 8 мл рабочего раствора роданида калия. В колбу №2 приливали 10 мл рабочего раствора железо-аммонийных квасцов и 10 мл раствора азотной кислоты. В колбу №3 приливали 5 мл рабочего раствора нитрита натрия, заданное количество раствора йодида калия (раствор Е) и воду. Общий объем растворов йодида калия и воды равнялся 10 мл. Общий объем раствора во всех опытах оставался постоянным.

В колбу №1 быстро приливали раствор из колбы №2 и сразу же приливали раствор из колбы №3. Полученный раствор перемешивали и сразу же снимали кинетическую кривую. Время засекали с помощью секундомера.

### **Результаты и обсуждение**

По «железо-роданидному» методу исследуется изменение окраски реакционной смеси, содержащей ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CNS}^-$ , нитрит-ионы и йодид-ионы в кислой среде. Образование окраски при совместном присутствии первых двух указанных ионов объясняется образованием комплексов различного состава [5].



По положенной в основу методике Яцимирского и сотр. [5] в работе использовалась конечная суммарная концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$   $9,3 \cdot 10^{-3}$  М, а начальная концентрация роданид-ионов составляла  $2,8 \cdot 10^{-4}$  М. Распределение ионов в начале каждого опыта выражается формулой:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}]_{summ} = & [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{CNS})_2^+] + [\text{Fe}(\text{CNS})_3] + \\ & + [\text{Fe}(\text{CNS})_4^-] + [\text{Fe}(\text{CNS})_5^{2-}] + [\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [Fe]_{\text{summ}} &= [Fe^{3+}] \left[ 1 + \frac{[CNS^-]}{K_1} + \frac{[CNS^-]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[CNS^-]^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} + \dots + \frac{[CNS^-]^6}{K_1 \cdot \dots \cdot K_6} \right] \\
 [CNS]_{\text{summ}} &= [CNS] + [Fe(CNS)^{2+}] + 2 \cdot [Fe(CNS)_2^+] + 3 \cdot [Fe(CNS)_3] + \\
 &\quad + 4 \cdot [Fe(CNS)_4^-] + 5 \cdot [Fe(CNS)_5^{2-}] + 6 \cdot [Fe(CNS)_6^{3-}] \\
 [CNS]_{\text{summ}} &= [Fe^{3+}] \left[ \frac{[CNS^-]}{K_1} + 2 \cdot \frac{[CNS^-]^2}{K_1 \cdot K_2} + 3 \cdot \frac{[CNS^-]^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} + \dots + 6 \cdot \frac{[CNS^-]^6}{K_1 \cdot \dots \cdot K_6} \right] + [CNS^-].
 \end{aligned}$$

Численный расчет (программа MATHCAD) показывает, что в начальный момент в каждом из опытов ионы железа на 97% находятся в свободном виде и лишь на примерно 2,7 % – в виде комплексов состава 1:1, обеспечивающих окраску растворов. При уменьшении концентрации роданид-ионов доля, приходящаяся на такие комплексы, уменьшается по достаточно сложному закону (до долей процента при уменьшении концентрации роданид-ионов в 10 раз). По этой причине линейность оптической плотности растворов по мере окисления роданид-ионов требует экспериментального подтверждения.

Результаты исследования спектров реакционной смеси при уменьшении начальной концентрации роданид-иона представлены на рис. 1. Спектры записывали на спектрофотометре КФК-3-01 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

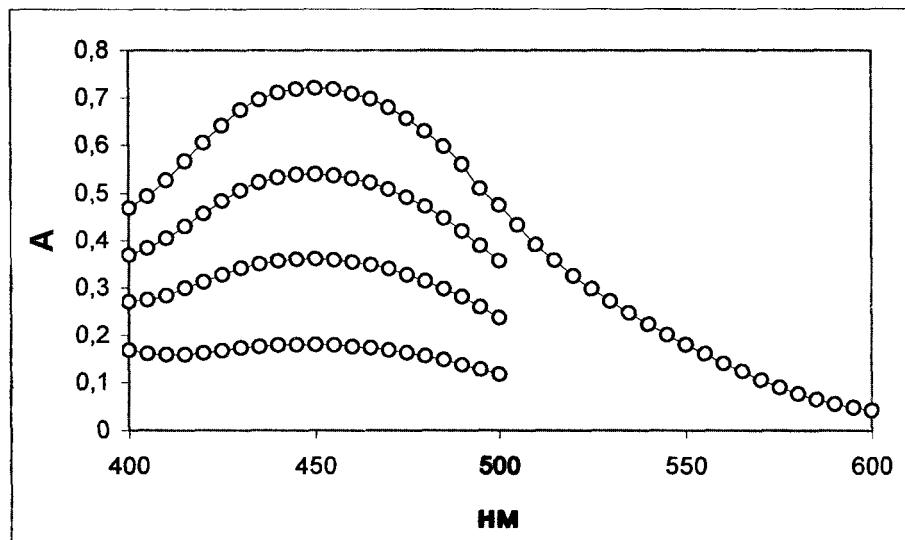


Рис. 1. Спектр роданидного комплекса  $Fe^{3+}$  (концентрация ионов железа  $9,3 \cdot 10^{-3} M$ )

Максимум оптической плотности достигается при  $\lambda_{\text{эфф}} = 450$  нм. При этом хорошая линейность оптической плотности от концентрации роданид-ионов наблюдается в широком диапазоне длин волн (рис. 2), включая  $\lambda_{\text{эфф}}$ . По этой причине именно указанная длина волны была использована в настоящей работе (450 нм), обеспечивая максимальную чувствительность метода. Выбор длины волны 530 нм в работе Яцимирского поэтому не совсем понятен, поскольку при таком детектировании чувствительность метода снижается в несколько раз.

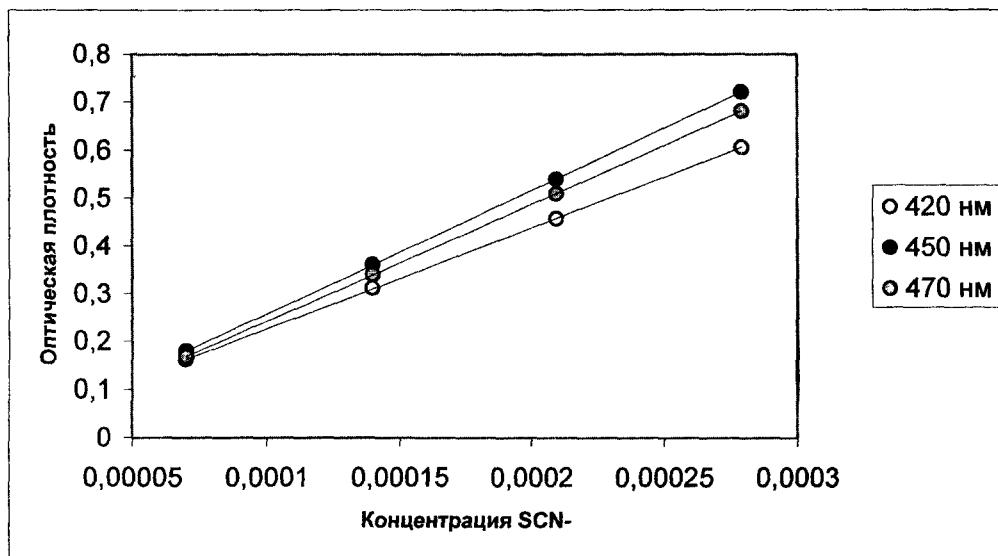


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации роданид-ионов  
(концентрация  $\text{Fe}^{3+} 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )

Уравнение взаимосвязи концентрации роданид-иона и оптической плотности при 450 нм линейно, при этом свободный член (0,0005) не является статистически значимым и в дальнейших расчетах может быть исключен:

$$A = 2579,2 \cdot [\text{CNS}^-]$$

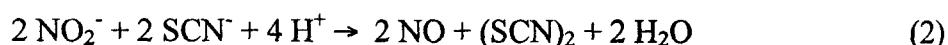
Таким образом, при выбранной длине волны определения состава реакционной смеси оптическая плотность раствора линейно зависит от концентрации роданид-ионов и может быть использована для дальнейших кинетических исследований.

Кинетический метод [4] предполагает использование уменьшения интенсивности окраски реакционной смеси, содержащей ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\Gamma$ . Несмотря на то, что каталитическая роль иодид-ионов в указанной работе признается, никаких предположений о механизме каталитического действия не было высказано. Предполагается, однако, что основными процессами, приводящими к изменению окраски раствора роданидного комплекса железа (III), являются следующие параллельно протекающие реакции:

- окисление роданид-иона ионом железа (III):



- окисление роданид иона нитрит ионом в кислой среде:

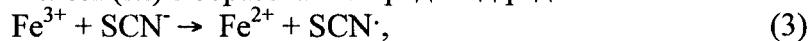


Каталитическая роль иодид-ионов была обозначена простым введением концентрации  $[\Gamma]$  в чрезвычайно упрощенный вид кинетического уравнения.

В нашей работе мы по техническим причинам отказались от термостатирования и перемешивания, поскольку кислород воздуха, более доступный при перемешивании, является прекрасным окислителем, особенно в присутствии ионов железа (III).

Наши исследованиями установлено, что при отсутствии нитрит-ионов в реакционной смеси окраска раствора остается достаточно стабильной как без добавок, так и с добавками иодид-ионов. Следовательно, вклад реакции (1) в суммарный процесс довольно невелик и им можно пренебречь. Кстати, трудно представить, что данная реакция (четыре-

рехмолекулярная!) имеет реальный смысл. Более вероятно чередование двух процессов: окисления роданид-иона ионом железа (III) с образованием роданид-радикала:



и последующей рекомбинации:



Это не противоречит выводам, полученным группой Яцимирского, которые нашли, что скорость реакции практически не зависит от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в большом избытке. Быстрое изменение окраски развивается только при добавлении в реакционную смесь нитрит-ионов причем пропорционально их концентрации.

Следовательно, вклад реакции (2) важен, поэтому суммарная скорость реакции зависит от pH, что установлено группой Яцимирского. Однако уравнение (2) (восьмимолекулярная реакция!) абсолютно неприемлемо. Следовательно, в кислой среде для нитрит-ионов можно предложить несколько равновесий:

- очевидно, что доля нитрит-ионов незначительна из-за небольшой константы диссоциации азотистой кислоты ( $K_a = 6.9 \cdot 10^{-4}$  [6]):



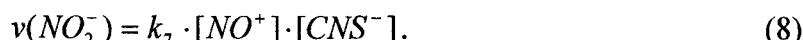
- мы предполагаем принципиальную роль константы протонирования молекул азотистой кислоты с образованием ключевого промежуточного нитроний-иона:



Генерированный таким образом нитроний-ион может отнимать электрон у роданид-иона, превращая его в роданид-радикал:



который в дальнейшем рекомбинирует в молекулу диродана (уравнение 4). Именно эти схемы объясняют уменьшение интенсивности окраски при введении в систему нитрит-ионов (при отсутствии иодид-ионов). Очевидно, что pH косвенно присутствует в кинетическом уравнении для реакции (7), поскольку равновесное содержание нитроний-ионов должно увеличиваться при уменьшении pH:



Полная концентрация «нитрит-ионов»  $N^{+3}$  является суммой концентраций частиц:

$$[N^{+3}]_\Sigma = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] + [\text{NO}^+].$$

С учетом соответствующих констант равновесий получаем:

$$[N^{+3}]_\Sigma = K_5 \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]} + [\text{HNO}_2] + [\text{NO}^+] = [\text{HNO}_2] \left( \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + 1 \right) + [\text{NO}^+],$$

$$[N^{+3}]_\Sigma = [\text{NO}^+] \left\{ \frac{1}{K_6 \cdot [\text{H}^+]} \left( \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + 1 \right) + 1 \right\},$$

откуда концентрация нитроний-ионов определяется формулой:

$$[NO^+] = \frac{[N^{+3}]_{\Sigma} \cdot K_6 \cdot [H^+]^2}{K_5 + [H^+] + K_6 \cdot [H^+]^2}, \quad (9)$$

которая при малых значениях  $K_6$  упрощается:

$$[NO^+] = [N^{+3}]_{\Sigma} \cdot K_6 \cdot [H^+]. \quad (10)$$

В таком случае кинетическое уравнение (8) окисления роданид-ионов «нитрит-ионами» по уравнению (7) принимает вид:

$$v(NO_2^-) = k_7 \cdot K_6 \cdot [N^{+3}]_{\Sigma} \cdot [H^+] \cdot [CNS^-], \quad (11)$$

т.е. скорость реакции прямо пропорциональна концентрации нитрит-ионов и концентрации ионов водорода. Поскольку по условию эксперимента концентрация «нитрит ионов» на порядок выше, чем концентрация роданид-ионов, то изменением скорости реакции за счет расходования нитрит-ионов можно пренебречь.

Проявление каталитической роли йодид-иона можно предположить следующими элементарными стадиями: генерированный нитроний-ион и йодид-ион находятся в равновесии с нитрозилиодидом:



Равновесия такого типа в растворах хорошо известны [6]. В соответствии с также известным фактом образования нитрозилхлорида – активной частицы в смеси азотной и соляной кислоты (в «царской водке»), отвечающей за окисление металлов, – можно предположить быстрое окисление именно этой молекулой роданид-ионов:



При этом регенерируется йодид-ион, что и объясняет каталитическое действие этой частицы.

Следовательно, скорость второй реакции, приводящей к обесцвечиванию раствора, может быть записана как:

$$v(I^-) = k_{13} \cdot [NOI] \cdot [CNS^-]. \quad (14)$$

А концентрация йодида нитрония может быть определена через константу равновесия реакции (12):

$$[NOI] = K_{12} \cdot [NO^+] \cdot [I^-].$$

Используя уравнение (10) окончательно получаем:

$$v(I^-) = k_{13} \cdot K_{12} \cdot [I^-] \cdot [N^{+3}]_{\Sigma} \cdot K_6 \cdot [H^+] \cdot [CNS^-] \quad (15)$$

Таким образом, окисление роданид-ионов может быть записано суммарным кинетическим уравнением:

$$v(\Sigma) = v(NO_2^-) + v(I^-)$$

$$v(\Sigma) = K_6 \cdot [N^{+3}]_{\Sigma} \cdot [H^+] \cdot [CNS^-] \cdot (k_7 + k_{13} \cdot K_{12} \cdot [I^-]) \quad (16)$$

или:

$$v(\Sigma) = (a + b \cdot [I^-]) \cdot [N^{+3}]_{\Sigma} \cdot [H^+] \cdot [CNS^-] \quad (17)$$

Следовательно, по предложенной модели окисление роданид-ионов – реакция первого порядка по роданид-ионам с константой скорости, линейно зависящей от концентрации йодид-ионов.

В соответствии с элементарными положениями формальной кинетики [7] в таких случаях обработку экспериментальных данных следует проводить в координатах  $\lg A$  ( $A$  – оптическая плотность растворов) – время. Найденные тангенсы углов наклона получаемых прямых линий трендов (по модулю) пропорциональны суммарным константам скорости, которые в свою очередь должны быть прямо пропорциональны концентрации йодид-ионов.

Первый порядок реакции по роданид-ионам подтверждается прямолинейной зависимостью в координатах  $\lg A$  – время, где  $A$  – оптическая плотность раствора, наблюдавшаяся практически во всех проведенных опытах (рис. 3, табл. 1). Непрямолинейный начальный участок объясняется временем (от 2 до 5 мин в нашем случае), требуемым для установления указанных выше равновесий и диффузионных процессов.

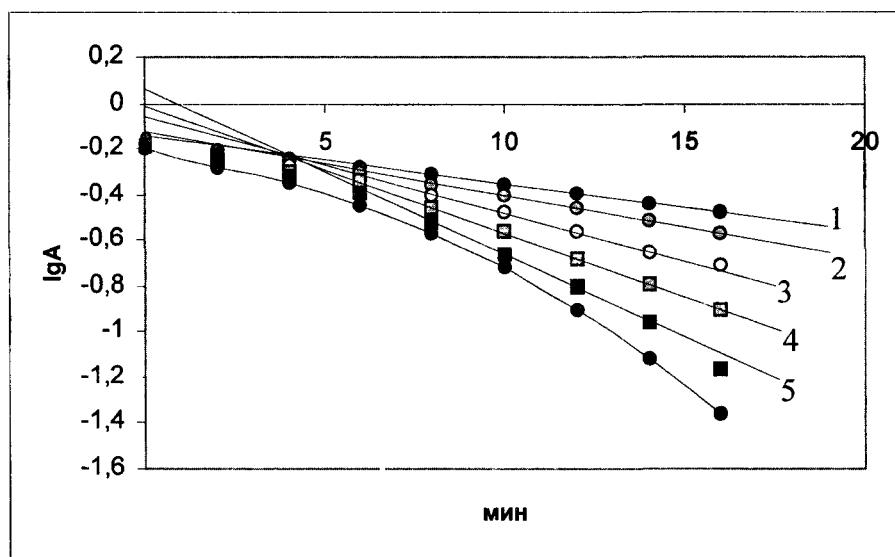


Рис.3. Изменение оптической плотности градуировочных растворов

Найденные значения тангенсов углов наклона линий трендов на рис. 3 (по абсолютной величине) линейно зависят от концентрации йодид-ионов (рис. 4), что подтверждает справедливость изложенных выше положений.

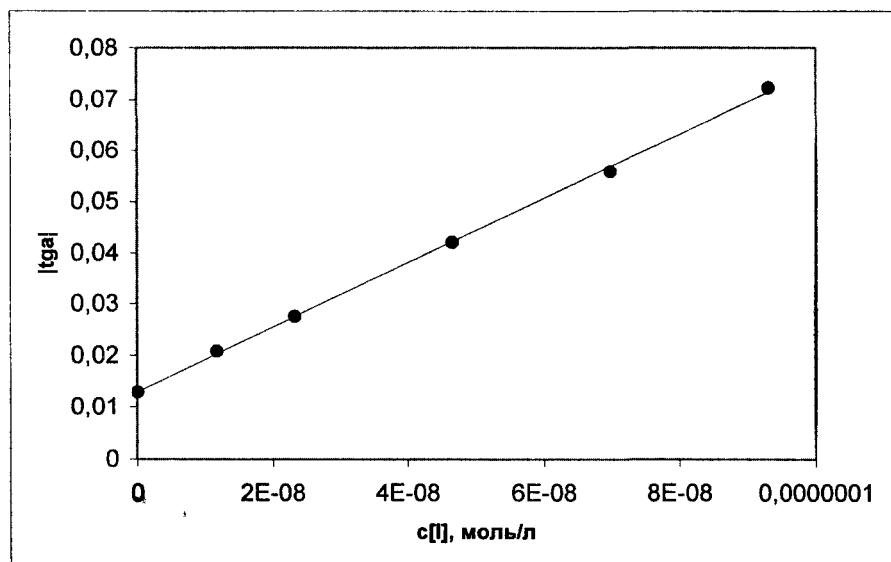


Рис.4. Зависимость тангенса наклона кинетических линий от концентрации йодид-ионов

Таким образом, предложенный метод позволяет определять иодид-ионы при их содержании к реакционной смеси в диапазоне  $(0 \div 9) \cdot 10^{-8}$  моль/л в соответствии с уравнением:

$$c(I) \cdot 10^8 = 159.1 \cdot |\operatorname{tg} \alpha| - 2.067, \quad (19)$$

где тангенс угла наклона кинетической прямой определяется по графику, аналогичному на рис. 3.

Таблица 1  
Градуировка метода

Время, мин	с	Оптическая плотность растворов, А, при концентрации иодид ионов, $c \cdot 10^8$ моль/л					
		№1	№2	№3	№4	№5	
0	0	1.16	2.33	4.65	7.00	9.00	10.00
0	0.678	0.654	0.651	0.664	0.652	0.649	0.634
2	0.648	0.614	0.600	0.597	0.582	0.564	0.524
4	0.611	0.571	0.552	0.532	0.499	0.476	0.448
6	0.578	0.527	0.500	0.463	0.456	0.389	0.353
8	0.543	0.485	0.444	0.395	0.348	0.300	0.267
10	0.506	0.444	0.397	0.335	0.272	0.225	0.191
12	0.472	0.404	0.348	0.272	0.210	0.159	0.125
14	0.439	0.366	0.305	0.221	0.161	0.110	0.076
16	0.409	0.331	0.268	0.197	0.115	0.068	0.044
$\lg A$							
0	-0.169	-0.184	-0.186	-0.178	-0.186	-0.188	-0.198
2	-0.188	-0.212	-0.222	-0.224	-0.235	-0.249	-0.281
4	-0.214	-0.243	-0.258	-0.274	-0.302	-0.322	-0.349
6	-0.238	-0.278	-0.301	-0.334	-0.341	-0.390	-0.452
8	-0.265	-0.314	-0.353	-0.403	-0.458	-0.523	-0.574
10	-0.296	-0.353	-0.401	-0.475	-0.565	-0.660	-0.719
12	-0.326	-0.394	-0.458	-0.565	-0.678	-0.799	-0.903
14	-0.358	-0.437	-0.516	-0.656	-0.793	-0.959	-1.119
16	-0.388	-0.480	-0.572	-0.706	-0.900	-1.167	-1.357
$-\operatorname{tg} \alpha$							
	0.0130	0.0208	0.0276	0.0420	0.0558	0.0720	-

К сожалению, при отказе от термостатирования градуировку необходимо выполнять перед каждым конкретным изменением содержания йода в исследуемых образцах.

После разработки упрощенного варианта методики определения йодид-ионов нами были проанализированы следующие объекты: йодированная соль, водопроводная вода в г. Белгороде, некоторые виды минеральной воды и препаратов, содержащих йод (табл. 2).

По результатам выполненных исследований водопроводная вода в Белгороде не содержит йода в пределах чувствительности метода. Суточная норма йода содержится в одном литре минеральной воды «Боржоми» (производитель – Грузия). «Поваренная соль йодированная крупная» (изготовитель – Государственное предприятие Артемсоль) содержит  $66,0 \pm 5,5$  мкг/г в пересчете на йодид-ион, а соль йодированная «Экстра» повышенная пищевая (изготовитель – ООО «Ассоль», г. Санкт-Петербург) –  $50 \pm 4,5$  мкг/г. Это соответствует данным ГОСТ даже для образца соли с просроченным на 1 год временем хранения. Следует подчеркнуть, что для йодирования, вместо ранее использовавшегося йодида калия (вещества неустойчивого при хранении), в настоящее время к хлориду натрия добавляют йодат калия. Поэтому перед анализом йодат-ионы переводили в йодид-ионы кипячением с опилками восстановленного железа.

Установлено также, что препарат «Йодмарин» содержит  $229 \pm 15$  мкг йода в 1 таблетке, что соответствует паспортным данным на этот препарат. В образцах поливитаминного комплекса «Олиговит» и в препарате «Йодид-100» найдено йода примерно в два раза меньше, чем по паспортным данным. В случае витамина «Олиговит» заниженное содержание йода может быть связано с тем, что таблетка витамина одновременно с КІ содержит окислители.

Так как вода в г. Белгороде практически не содержит йод, а также очень ограниченное количество продуктов питания содержат йод, то для профилактики йододефицита самым надежным препаратом из исследованных препаратов, содержащим неорганический йод, является «Йодмарин», а самой полезной минеральной водой – «Боржоми».

Таблица 2  
Содержание йода в продуктах, воде и препаратах

№ п/п	Название и производитель	Способ подготовки к анализу	Содержание по паспорту мкг	Найдено мкг
1	Соль йодированная поваренная пищевая. Гост138370-97, Артемсоль, декабрь 2004 г.	Растворение в воде, кипячение с Fe опилками	40±15 мкг/г	66,0±5,5 мкг/г
2	Соль йодированная «Экстра» ГОСТ Р 5 1574-2000 ООО «Ассоль» 20 сентября 2003	Фильтрование. Растворение в воде.	40±15 мкг/г	50,0±4,5 мкг/г
3	Витамин «Олиговит» (белая таблетка) г. Курск, Фармзавод	Растворение в воде, фильтрование.	150 мкг/табл	74,0±6,5 мкг/табл
4	Йодид-100 Мерк КГАА, Германия для Никомед, г. Москва 7464761490/tus282	Растворение в воде, фильтрование	100 мкг/табл	30±2,2 мкг/табл
5	Йодмарин «Берлин-Хеми г/менарини группп», Берлин, Германия	Растворение в воде, фильтрование	200 мкг/табл	229±15 мкг/табл
6	Йодактив (биологически-активная добавка) Завод экопитания ОАО «Диод»	Растворение в 10% NaOH.	50 мкг/табл	7,9±0,6 мкг/табл
7	Минеральная вода «Архыз» ТУ 9185-006-24461881-03 ООО «Висма-Архыз», Черкесск	Без подготовки	Суточная норма, в 1л (150 мкг/л)	Отсутствует
8	Минеральная вода Грузии «Боржоми» Гост 13273-88 г. Боржоми	Без подготовки	Нет данных	100±8,9 мкг/л
9	Водопроводная вода г. Белгород	Без подготовки	–	Отсутствует

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hoch, F. L. Biochemical Actions of Thyroid Hormones / F. L. Hoch // Physiol. Rev. – 1962. – Vol. 42. – P. 605-613.
2. Уильямс, У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. – М. : Химия, 1982. – 383 с.
3. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М. : Химия, 1969. – 1108 с.
4. Определение микроколичеств иодида по его каталитическому действию на реакции окисления роданида / К. В. Яцимирский и др. // Журнал аналитической химии. – 1963. – Т. 18. – С. 103-108.
5. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 328 с.
6. Химическая энциклопедия : в 5 т. / под ред. И. Л. Кнусянц. – М. : Сов. энцикл., 1990. – Т. 2: Даф-Мед. – 671 с.
7. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. – М. : Мир, 1978. – 643 с.