

Т.С. Чмиленко, А.Ю. Чернявская, И. Ю. Черноиваненко, Ф.А. Чмиленко

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЗАРЯДА

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

Изучено влияние на химико-аналитические свойства бромпирогаллолового красного и его комплекса с молибденом катионных полиэлектролитов – сополимеров акриламида с плотностью заряда от 5 до 95% и молярной массой $(4-8) \cdot 10^6$ г/моль. Показано, что в присутствии полиэлектролитов ускоряется депротонизация красителя, расширяется интервал рН существования комплекса. Для бромпирогаллолового красного найдены значения константы депротонизации в отсутствии и присутствии полиэлектролитов. Неорганические соли разрушают ассоциат краситель полимер, тройной металлополимерный комплекс краситель полимер металл в данных условиях устойчив. Определен состав ассоциата бромпирогаллоловый красный полимер и комплекса краситель полимер металл. Установлено, что плотность заряда полимера влияет на состав ассоциата краситель полимер и не влияет на комплекс краситель полимер металл. Тройной металлополимерный комплекс бромпирогаллоловый красный-полимер-молибден использован в качестве аналитической системы для определения полимера в водопроводной воде в интервале концентраций 0,4–8,0 мг/л.

Ключевые слова: плотность заряда, катионный полиэлектролит, спектрофотометрия, бромпирогаллоловый красный, молибден.

Введение

В технике водоподготовки используют высокомолекулярные флокулянты – катионные полиэлектролиты. Среди них большой интерес представляют (со)полимеры акриламида, содержащие четвертичную аммониевую группу [1]. ПДК в воде для флокулянтов такого типа составляет 2 мг/л [2], что требует контроля его остаточного содержания.

Для количественного определения катионных флокулянтов чаще всего применяют спектрофотометрические и флуориметрические методики с различными органическими реагентами (ОР), которые основаны на образовании ассоциата ОР–флокулянт. Однако такие методики не всегда обеспечивают достаточную чувствительность и точность определения. Для повышения чувствительности применяют экстракционное концентрирование. При определении высокомолекулярных полимеров с использованием экстракции не гарантируется полнота извлечения [3]. Присутствие ряда солей в питьевой воде приводит к искажению аналитического сигнала, что вероятнее всего, связано с конформационными превращениями полимера, а также с образованием координационных соединений [4]. Также для повышения чувствитель-

ности спектрофотометрических методик определения катионных флокулянтов используют системы ОР–флокулянт–металл [5–6].

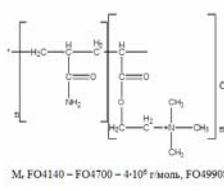
Цель данной работы – разработка простой и чувствительной методики определения катионного флокулянта серии FO в водопроводной воде.

Экспериментальная часть

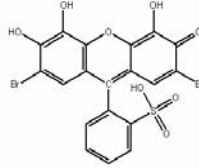
В работе использовали органический реагент бромпирогаллоловый красный (БПК) фирмы “Chemapol” и катионный флокулянт сополимер акриламида с метилхлоридом ADAM фирмы “SNF Floerger” (рис. 1).

Название флокулянта	Плотность заряда, %
FO 4140	5
FO 4400	30
Cl- FO 4650	55
FO4700	70
FO4990SH	95

М, FO4140 – FO4700 – $4 \cdot 10^6$ г/моль, FO4990SH – $8 \cdot 10^6$ г/моль



а



б

Рис. 1. Структурная формула полиэлектролита FO (а) и БПК (б)

Исходные растворы бромпирогаллолового красного ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), полиэлектролитов

(0,1 г/л), неорганических солей готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Раствор Мо (IV) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готовили из молибдата аммония растворением точной навески. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом. Все реактивы, использованные в работе, были марки не ниже “х.ч.”. Необходимые значения рН устанавливали минеральной кислотой (HCl) и контролировали на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-6307 и хлорсеребряным электродом сравнения. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M-40 и СФ-46 в кювете с толщиной слоя 2 см.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для БПК наибольшие изменения в спектрах поглощения наблюдаются в области рН 4 для равновесия $H_2R^- \leftrightarrow HR^{2-} + H^+$ (рис. 2,а).

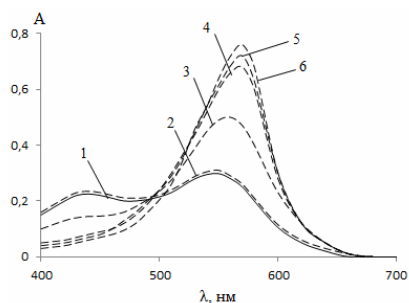


Рис. 2. Спектры поглощения БПК в отсутствие (1) и присутствии (2–6) полиэлектролитов с различной плотностью заряда. Плотность заряда, %: 5 (2), 30 (3), 55 (4), 70 (5), 95 (6). рН 4,3. $C_{\text{БПК}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЭ}} = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/л, раствор сравнения – вода

Однократно ионизированная форма красителя имеет два максимума светопоглощения: при 440 и 510 нм, двукратноионизированная – при 550 нм [7]. Введение в раствор полиэлектролита с плотностью заряда 5% не влияет на спектральные характеристики реагента, при увеличении плотности заряда полимера БПК полностью переходит в двукратноионизированную форму с максимумом светопоглощения при 570 нм. При мольном соотношении ФО (осново-моль):БПК = 2,5 (плотность заряда полимера 30%) в растворе присутствуют обе формы красителя, о чем свидетельствует наличие полосы поглощения формы H_2R^- . При соотношении ФО (осново-моль):БПК = 4,5, что соответствует плотности заряда 55%,

и больше в растворе фиксируется только двукратноионизированная форма БПК.

Для равновесия $H_2R^- \leftrightarrow HR^{2-} + H^+$ рассчитаны рК реагента в отсутствие и присутствии полиэлектролитов. При добавлении полиэлектролитов депротонизация реагента протекает в более кислой области рН. Результаты представлены в табл. 1.

Неорганические соли влияют на аналитический сигнал ассоциата БПК–ФО. Наблюдается разрушение ассоциата (рис. 3), что вероятнее всего, обусловлено конформационными превращениями полимера. Данный эффект авторы [9] объясняют тем, что в присутствии низкомолекулярных неорганических солей полимер сворачивается в компактный клубок, его реакционные группы становятся недоступными для красителя.

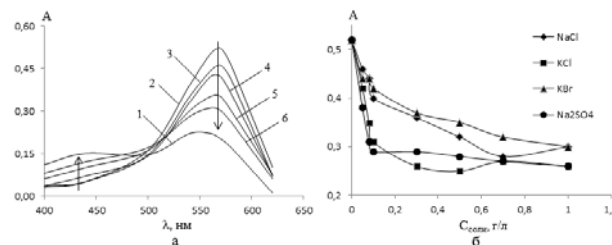


Рис. 3. Спектры поглощения БПК (1, а), ассоциата БПК–FO4650 (2, а) в отсутствие (1,2) и присутствии (3–6) NaCl и зависимость светопоглощения ассоциата БПК–FO4650 от концентрации неорганических солей (б). C_{NaCl} , г/л: 0 (1,2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), 1,0 (6). $\lambda = 570$ нм (б), $C_{\text{БПК}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{ПЭ}} = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/л, рН 4,3

Комплекс БПК–Мо имеет максимум светопоглощения при 550 нм [10]. Предварительная предорганизация красителя полимером позволяет получить сигнал с $\lambda_{\text{max}} = 605$ нм (контрастность реакции увеличивается на ~55 нм (рис. 4,а). При плотности заряда полимера 5% (соответствует содержанию заряженных звеньев $4 \cdot 10^{-6}$ осново-моль/л) на спектре наблюдаются оба максимума светопоглощения, при увеличении плотности заряда полимера до 20% (соответствует содержанию заряженных звеньев $1,6 \cdot 10^{-5}$ осново-моль/л) и выше коротковолновой максимум исчезает.

Таблица 1

Значения рК ($\text{pH}_{1/2}$) БПК в отсутствие и присутствии полиэлектролитов (равновесие $H_2R^- \leftrightarrow HR^{2-} + H^+$)

Флокулянт	–	FO4140	FO4400	FO4650	FO4700	FO4990SH
рК ($\text{pH}_{1/2}$)*	4,87±0,20	4,87±0,23	3,15±0,26	2,98±0,26	2,93±0,15	2,68±0,26

Примечание: * – по [8] рК БПК 4,5, в присутствии хлоридов цетилпиридиния $\text{pH}_{1/2} = 3,47$ и цетилтриметиламмония – 3,0.

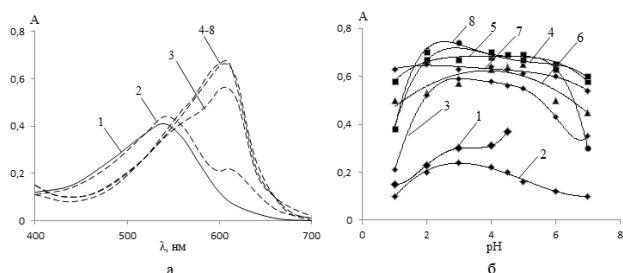


Рис. 4. Спектры поглощения БПК и БПК–Мо в отсутствие (1) и присутствии (2–6) полиэлектролитов с различной плотностью заряда (а) и зависимость оптической плотности комплексов БПК–Мо (1) и БПК–ФО–Мо (2–6) от рН среды. Плотность заряда полиэлектролита, %: 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 55 (6), 70 (7), 95 (8). рН 4,3, $C_{\text{БПК}}=C_{\text{Мо}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЭ}}=4 \cdot 10^{-9}$ моль/л, $\lambda=550$ (1) и 610 (2–6) нм (б), раствор сравнения – вода

Получены зависимости оптической плотности комплексов БПК–Мо и БПК–ФО–Мо от рН среды. Оптимальный аналитический сигнал для комплекса БПК–Мо наблюдается при рН 2–3 (рис. 4,б), образуется комплекс с мольным соотношением БПК:Мо 2:1, координирующий ион MoO_2^- [11]. Добавление полимера FO4140 расширяет интервал рН существования комплекса – от 2 до 4,5 единиц рН при неизменном выходе комплекса, а при введении полимеров с более высокой плотностью заряда оптимальный интервал рН 2 – 5,5 единиц рН.

Плотность заряда полимера влияет на состав ассоциата БПК–ФО и не влияет на комплекс БПК–ФО–Мо. Для комплекса БПК–Мо независимо от плотности заряда полимера получено соотношение БПК:Мо=2:1. Результаты представлены в табл. 2.

Для зависимости от концентрации полимеров закон Бера соблюдается для каждого комплекса в разных интервалах. Для полимеров с плотностью заряда 30 – 70% в интервале концентраций $(0,1-1,2) \cdot 10^{-9}$ моль/л данные зависимости аналогичны.

Для полимеров с высокой плотностью заряда по-видимому, характерно образование нескольких комплексов, о чем свидетельствует наличие нескольких перегибов на графике за-

висимости оптической плотности от концентрации полимера (рис. 5).

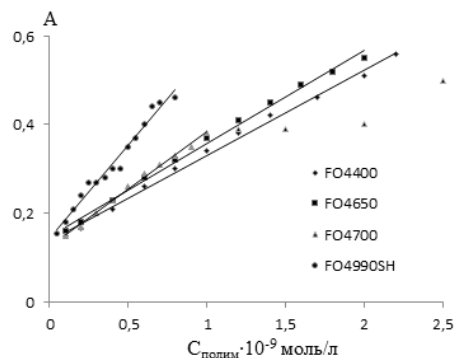


Рис. 5. Зависимость оптической плотности комплексов БПК–ФО–Мо от концентрации полимера. рН 4,3, $C_{\text{БПК}}=C_{\text{Мо}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda=605$ нм, раствор сравнения – вода

На комплекс БПК–ФО–Мо неорганические соли влияния не оказывают.

На основании экспериментальных данных нами разработана спектрофотометрическая методика определения катионного флокулянта FO4650 (плотность заряда 55%) в водопроводной воде.

Спектрофотометрическая методика определения катионного флокулянта FO4650 в водопроводной воде

Для построения градуировочного графика в колбу емкостью 25 мл отбирали 1 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора БПК, х мл 0,1 г/л раствора полимера FO4650, 0,25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора Мо, устанавливали рН 4,5, доводили объем до метки бидистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при 600 нм.

Проведена статистическая оценка градуировочных характеристик по [12–14]. Результаты представлены в табл. 3.

Так как значение РГ превышает F-критерий, то зависимость А от C_{FO4650} описывается нелинейным уравнением второго порядка $A = -0,0017c^2 + 0,0665c + 0,1298$, коэффициент корреляции $R^2 = 0,9996$.

Методика проверена методом “введено-найденно”. Результаты представлены в табл. 4.

Определению не мешают основные ком-

Таблица 2

Соотношения в системах БПК–ФО и БПК–ФО–Мо

Флокулянт	Состав ассоциата БПК:ФО (осново-моль)	Состав комплекса БПК–ФО (осново-моль)–Мо
FO4140	–	2:3:1
FO4400	1:3	2:3:1
FO4650	1:4	2:4:1
FO4700	1:5	2:3:1
FO4990SH	1:3	2:3:1

Результаты расчета градуировочной характеристики для определения концентрации катионного флокулянта FO4650

Вид градуировки	s_y	DS^2	PG	$F_{(f1, f2, \alpha)}$	S_{x0}	$V_{x0}, \%$	X (DL)	X (MDV)	X (LQ)
							мг/л		
линейная	0,0102	$8,6 \cdot 10^{-4}$	86,84	11,26 _(1, 8)	0,049	4,82	0,51	1,02	1,49
нелинейная	0,0031				0,015	1,48	0,19	0,39	0,59

Примечание: S_y – остаточное среднеквадратичное отклонение; DS^2 – расходимость дисперсий; S_{x0} – среднее квадратичное отклонение методики; V_{x0} – коэффициент вариации методики; X_{DL} – предел обнаружения; X_{MDV} – минимальное определяемое значение; X_{LQ} – предел определения.

поненты природных и питьевых вод (табл. 5).

Таблица 4

Результаты проверки методики методом “введено-найдено”

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$C \pm Vb$, мг/л
0,60	0,61; 0,61; 0,54	0,59 \pm 0,4
4,80	4,81; 5,01; 5,01	4,93 \pm 0,3
7,20	6,95; 7,19; 7,19	7,11 \pm 0,3

Таблица 5

Влияние посторонних ионов на определение флокулянта FO4650 в виде системы БПК–FO460–Mo

Компонент	Максимально допустимая концентрация в водопроводной воде, мг/л [15]	Концентрация, которая не мешает определению, мг/л
Cl^-	125,000	1250,00
SO_4^{2-}	250,000	2500,00
PO_4^{3-}	3,5,00	35,00
NO_3^-	50,000	500,00
Fe^{3+}	0,200	2,00
Mn^{2+}	0,050	0,50
Cu^{2+}	1,000	10,00
Zn^{2+}	1,000	10,00
Al^{3+}	0,200	2,00
Co^{2+}	0,100	1,00
Cd^{2+}	0,001	0,01
Фенол	0,001	0,01
Формальдегид	0,050	0,50
Бензол	0,001	0,01
Хлороформ	60,000	600,00

Проведено определение количества флокулянта FO4650 в водопроводной воде. В колбу емкостью 25 мл отбирали 1 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л БПК, 10 мл воды с неизвестным содержанием полимера FO4650, 0,25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора Mo устанавливали pH 4,5, доводили объем до метки бидистиллированной водой и измеряли

оптическую плотность при 600 нм. Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты определения добавок флокулянта FO4650 в водопроводной воде

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$C \pm Vb$, мг/л
0,80	0,85; 0,85; 0,77	0,82 \pm 0,3
4,00	4,02; 3,84; 4,24	4,09 \pm 0,2

Выводы

Изучено влияние катионных полиэлектролитов-сополимеров акриламида с различной плотностью заряда на химико-аналитические характеристики БПК и комплекса БПК–Mo. Разработана методика спектрофотометрического определения катионного флокулянта FO4650 в виде тройного металлополимерного комплекса БПК–FO4650–Mo в интервале концентрации полимера 0,4–8,0 мг/л по нелинейному градуировочному графику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурмістр М.В., Свердліковська О.С., Феденко О.О. Сучасний стан полімерних четвертинних амонієвих солей серед поліелектролітів (огляд) // Вопр. хімії і хім. технології. – 2014. – № 1. – С.43-52.
- СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 24.10.1996. – М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. – 111 с.
- Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т.70. – № 1. – С.3-9.
- Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Спектрофотометрическое определение полимерных флокулянтов в водах разного типа // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т.63. – № 3. – С.247-252.
- Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Влияние ионов металлов на определение полимерных флокулянтов с применением трифенилметановых красителей // Журн.

аналит. химии. – 2006. – Т.61. – № 5. – С.506–512.

6. *Новый* фотометрический метод определения остаточных концентраций полигексаметиленгуанидина в питьевых и природных водах / Гончарук В.В., Терлецкая А.В., Иевлева О.С. и др. // Химия и технология воды. – 2006. – Т.28. – № 6. – С.558–570.

7. *Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А.* Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе: монография. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.

8. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.

9. *S. Dragan, M. Cristea* Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quaternary ammonium salt groups in the main chain and poly(sodium acrylate) // *European Polymer Journal*. – 2001. – Vol.37. – P.1571–1575.

10. *Иванов В.М., Мамедова А.М., Ахмедов С.А.* Взаимодействие молибдена(VI) с пирогалловым красным и бромпирогалловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ // *Вестник Московского ун-та. Сер. Химия*. – 2003. – Т.44. – № 4. – С.253–257.

11. *Чмиленко Т.С., Иванюца Л.А., Чмиленко Ф.А.* Статистические характеристики спектрофотометрической методики определения полигексаметиленгуанидина // *Вісник ДНУ. Сер. Хімія*. – 2014. – Т.22. – Вип. 1. – С.30–35.

12. *ДСТУ ISO 8466-1-2001.* Якість води. Визначення градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Введ. 01.01.2003. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 11 с.

13. *ДСТУ ISO 8466-2-2001.* Якість води. Визначення градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Введ. 01.01.2003. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 12 с.

14. *Funk W., Dammann V., Donnevert G.* Quality assurance in analytical chemistry. Applications in environmental, food and materials analysis, biotechnology, and medical engineering. – WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. – 2007. – 302 p.

15. СанПиН 2.2.4-171-10. Гигиенические требования к воде питьевой, предназначенной для потребления человеком. Введ. 12.02.2010.

Поступила в редакцию 15.07.2015

ANALYTICAL SYSTEM FOR THE DETERMINATION OF POLYELECTROLYTES WITH DIFFERENT CHARGE DENSITY

T.S. Chmilenko, A.Yu. Chernyavska, I.Yu. Chernoiivanenko, F.A. Chmilenko

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

The effect of cationic polyelectrolytes – copolymers of acrylamide with a charge density of 5 to 95% and a molar mass of $4 \cdot 10^6$ to $8 \cdot 10^6$ g mol⁻¹ on the chemical-analytical properties of brompyrogallol red and its complex with molybdenum is studied. It is shown that the dye deprotonation is accelerated and the pH range of the complex existence extends in the presence of the polyelectrolytes. The values of deprotonation constant for brompyrogallol red in the absence and presence of polyelectrolytes are determined. Inorganic salts destroy a dye-polymer associate, whereas a ternary dye-polymer-metal complex is stable under these conditions. The compositions of

an associate brompyrogallol red-polymer and polymer-metal-dye complex compound are identified. It is established that the charge density of the polymer affects the composition of the associate dye-polymer and does not influence on the composition of the polymer-metal-dye complex. The ternary metal-polymer complex brompyrogallol red-polymer-molybdenum has been used as an analytical system for the determination of polymer in tap water in the concentration range of 0.4 to 8 mg l⁻¹.

Keywords: charge density; cationic polyelectrolyte; spectrophotometry; brompyrogallol red; molybdenum.

REFERENCES

1. *Burmistr M.V., Sverdlikovskaya O.S., Fedenko O.O.* Suchasnyi stan polymernykh chetvertynnykh amonievyykh solei sered polyelectrolitiv (ogl'iad) [State-of-the-art polymeric quaternary ammonium salts among polyelectrolytes: a review]. *Vo-prosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 43–52. (in Ukrainian).

2. *Sanitary standard «Pitevaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh system pit'evogo vodo-snabzheniya». Kontrol' kachestva», no. 2.1.4.559-96* [Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control]. *Informatsionno-Izdatelskii Tsentr Goskomsanepidnadzora Rossii Publishers*, Moscow, 1996. 111 p. (in Russian).

3. *Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M.* Opticheskie metody opredeleniya kationnykh flokulyantov i poverkhnostno-aktivnykh veschestv v vodakh (obzor) [Optical methods for the determination of cationic flocculants and surfactants in water: a review]. *Zavodskaya Laboratoriya*, 2004, vol. 70, no. 1, pp. 3–9. (in Russian).

4. *Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M.* Spektrofotometricheskoe opredelenie polymernykh flokul'yantov v vodakh raznogo tipa [Spectrophotometric determination of polymer flocculants in waters of different types]. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 2008, vol. 63, no. 3, pp. 247–252. (in Russian).

5. *Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M.* Vliyaniye ionov metallov na opredelenie polymernykh flokul'yantov s primeneniem trifenilmetanovykh krasiteley [Influence of metal ions on the determination of polymeric flocculants with triphenylmethane dyes]. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 506–512. (in Russian).

6. *Goncharuk V.V., Terletskaia A.V., Ievleva O.S.* Novyi fotometricheskii metod opredeleniya ostatochnykh kontsentratsii polygeksametilenguanidina v pit'evykh i prirodnykh vodakh [A new photometric method for the determination of residual concentrations of polyhexamethyleneguanidine in drinking and natural waters]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2006, vol. 28, no. 6, pp. 558–570. (in Russian).

7. *Chmilenko T.S., Chmilenko F.A., Analiticheskaya khimiya polyelektrolitov i ikh primenenie v analize* [Analytical chemistry of polyelectrolytes and their usage in chemical analysis]. DNU Publishers, Dnepropetrovsk, 2012. 224 p. (in Russian).

8. *Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N., Poverkhnostno-aktivnye veschestva* [Surfactants]. Nauka, Moscow, 1991. 251 p. (in Russian).

9. *Dragan S., Cristea M.* Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quaternary ammonium salt groups in the main chain and poly(sodium acrylate). *European Polymer Journal*, 2001, vol. 37, pp. 1571–1575.

10. *Ivanov V.M., Mamedova A.M., Akhmedov S.A.* Vza-imodeystvie molibdena(VI) s pirogallolovym krasnym i brompirogallolovym krasnym v prisutstviy poverkhnostno-aktivnykh veschestv [The interaction of pyrogallol red and bromopyrogallol red with molybdenum(VI) in the presence of surfactants]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*, 2003, vol. 44, no. 4, pp. 253–257. (in Russian).

11. *Chmilenko T.S., Ivanitsa L.A., Chmilenko F.A.* Statisticheskie kharakteristiki spektrofotometricheskoy metodiki opredeleniya poligeksametilenguanidina [Statistical characteristics of

spectrophotometric method of determination of polyhexamethyleneguanidine]. *Vestnik DNU. Seriya Khimiya*, 2014, vol. 22, no. 1, pp. 30-35. (in Russian).

12. DSTU ISO 8466-1-2001, *Yakist' vody. Vyznachennya gradyvalnoyi kharakterystyky metodyk kil'kisnogo khimichnogo analizu* [Ukrainian State Standard «Water quality. The calibration and evaluation of analytical methods and the estimation of performance characteristics»]. Dergspogyvstandart Ukrainy Publishers, Kyiv, 2006. 11 p. (in Ukrainian).

13. DSTU ISO 8466-2-2001, *Yakist' vody. Vyznachennya gradyvalnoyi kharakterystyky metodyk kil'kisnogo khimichnogo analizu* [Ukrainian State Standard «Water quality. The calibration and evaluation of analytical methods and the estimation of performance characteristics»]. Dergspogyvstandart Ukrainy Publishers, Kyiv, 2006. 12 p. (in Ukrainian).

14. Funk W., Dammann V., Donnevert G., *Quality assurance in analytical chemistry. Applications in environmental, food, and materials analysis, biotechnology, and medical engineering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007. 302 p.

15. *Sanitary standard «Gigienicheskie trebovaniya k vode pit'evoi, prednaznachennoy dl'ya potrebleniya chelovekom»*, no. 2.2.4-171-10 [Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption]. Informatsionno-Izdatelskii Tsentri Goskomsanepidnadzora Rossii Publishers, Moscow, 2010. 10 p. (in Russian).