

УДК 543.422.3+546.141+547-304.2

*О.С. Погребняк, Б.П. Мінаєв, О.П. Шевченко, О.А. Лут***СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТІВ
2-БРОМО-N,N-ДИМЕТИЛАНІЛІНОМ****Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси, Україна**

Міжнародною асоціацією дослідження раку бромати внесені до групи хімічних речовин, що можуть бути канцерогенними для людини. Мета даного дослідження полягала в тому, щоб запропонувати просту, експресну і в той же час чутливу методику визначення броматів. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення броматів в діапазоні 0,5–45 мг/дм³, що заснована на реакції бромату і 2-бромо-N,N-диметиланіліну в присутності надлишку КВг в середовищі сульфатної кислоти з подальшим фотометруванням при 240 нм 2,4-дібromo-N,N-диметиланіліну. Встановлено оптимальні концентрації реагентів і вплив інших умов на чутливість визначення. Межа виявлення бромату (за 3s-критерієм) становить 0,39 мг/дм³. Відносна похибка визначень не перевищує 0,10. Вивчено вплив сторонніх іонів при визначенні 5,0·10⁻⁵ моль/дм³ бромату. Встановлено, що такі компоненти природних вод як фосфати, фториди, хлориди і NH₄⁺-іони не впливають на визначення бромату. Визначенню заважають Fe³⁺-іони у сумірних кількостях. Запропонована методика була апробована при визначенні броматів у стандартних розчинах і водах різних категорій. Реагенти стійкі в часі, а запропонована методика проста і придатна як альтернативна для визначення броматів в різних об'єктах.

Ключові слова: бромат, бромід, 2-бромо-N,N-диметиланілін, спектрофотометрія, аналітичне визначення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-104-109

Вступ

Бром є досить розповсюдженим елементом у природі і зустрічається переважно в формі бромідів. Під час дезінфекції питної води шляхом озонування і хлорування броміди окислюються до канцерогенних броматів, гранично допустима концентрація яких в питній воді становить 0,01 мг/дм³ [1].

Стандартним методом визначення броматів у різноманітних об'єктах, зокрема в продуктах харчування та питній воді, є високоефективна рідинна хроматографія [2]. Однак найпоширенішими хроматографічними методами є іонна хроматографія з мас-спектроскопічним детектуванням [3,4]. В останній час запропоновано досить багато методів та методик, наприклад, фото-, спектро- та флюорометричні, хемілюмінесцентні та іонохроматографічні [1], а також електрохімічні [5,6]. Слід зауважити, що кожного року пропонуються все нові і нові методи та методики визначення броматів. До недоліків більшості

з них, як і до стандартної методики [2], можна віднести необхідність залучення висококваліфікованого персоналу, використання порівняно дорогого устаткування, також те, що багато з цих методик є маловибірковими, трудомісткими та здебільшого довготривалими і не відповідають принципам «зеленої хімії». Таким чином, незважаючи на різноманітність запропонованих підходів, проблема розробки простої, експресної та одночасно чутливої та екобезпечної методики визначення бромідів у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Відомо, що N,N-діетиланілін (ДЕА) в кислому середовищі окиснюється бромід-броматною сумішшю з утворенням 4-бром-N,N-діетиланіліну, як основного продукту, та низки інших речовин – бромпохідних ДЕА (2-бромо-ДЕА та 2,4-дібromo-ДЕА), їх концентрація не перевищує 20%. Продукти реакції характеризуються наявністю чітко вираженого максимуму в спектрі поглинання при 226 нм з напівшириною смуги

поглинання ≈ 4 нм, що було використано для спектрофотометричного визначення броматів [7,8].

Одним з недоліків цієї методики є те, що в результаті реакції утворюється ряд побічних продуктів бромовання ДЕА, що знижує чутливість визначення аналіту. Також виміри оптичної густини здійснюють при 226 нм, а це приводить до того, що низка речовин, зокрема нітрати, будуть заважати визначенню, оскільки вони мають власне сильне світлопоглинання при цій довжині хвилі [9]. Метою даної роботи було використати 2-Br-ДМА (оскільки 2-Br-ДЕА є досить унікальним та коштовним реактивом) для визначення броматів спектрофотометричним методом та усунути зазначені недоліки.

Методика експерименту

Обладнання

Дослідження здійснювали на спектрофотометрі Marada UV 1200 (Instruments Co., Ltd., КНР), товщина кювети 1,0 см, крок фіксування оптичної густини при отриманні спектрів складав 5 нм. Зважування речовин здійснювали на аналітичних вагах ВЛР-200 (Госметр, Росія). Для нагрівання та перемішування розчинів використовували магнітну мішалку РІВА-03.6 (ТОВ «РІВА-СТАЛЬ», Україна). Час вимірювали секундоміром СОП пр-2а-3-000 (Златоустівський часовий завод, Росія).

Приготування хімічних реактивів

Для дослідження використовували 2-бромо-*N,N*-диметиланілін (2-Br-ДМА) $\rho=1,388$ г/см³, Merck. Всі інші реактиви мали кваліфікацію «х.ч.», розчини готували на бідистильованій воді.

Вихідний 0,2 моль/дм³ розчин 2-Br-ДМА готували, розчиняючи 0,72 см³ препарату в мірній колбі ємністю 25,0 см³, додаючи 1,40 см³ сульфатної кислоти ($\rho=1,8355$ г/см³), та доводили до мітки бідистильованою водою. Для приготування 50,0 см³ робочого (0,01 моль/дм³) розчину 2-Br-ДМА – «змішаного реактиву» (ЗР) до 2,5 см³ вихідного розчину реактиву додавали 7,9 см³ H₂SO₄ ($\rho=1,8355$ г/см³) та 0,5 см³ 1,0 моль/дм³ розчину KBr.

Вихідний розчин калій бромату (0,1 моль/дм³) був приготовлений розчиненням 0,4175 г KBrO₃ у воді та розбавленням до об'єму 25,0 см³. Робочий розчин калій бромату (1·10⁻³ моль/дм³) готували почерговим розбавленням вихідного розчину калій бромату бідистильованою водою безпосередньо перед проведенням досліджень. При необхідності розчини калій бромату менших концентрацій одержували розбавленням робочого розчину KBrO₃.

Вихідні розчини солей, які використовували для дослідження впливу іонів, що заважають, готували за наважкою з того розрахунку, щоб вихідна концентрація солей складала 1 моль/дм³ (або максимально можлива). Розчини менших концентрацій готували методом розбавлення розчинів відповідних реагентів.

Методики визначення

З метою встановлення оптимальної кислотності реакційних сумішей змішували 0,5 см³ робочого розчину KBrO₃ (1·10⁻³ моль/дм³) з 1,5 см³ бідистильованої води та вносили 2,0 см³ ЗР, що містив різну кількість H₂SO₄. Суміші нагрівали 4 хв до температури 65–70°C та охолоджували на повітрі 1–2 хв (до температури 40±5°C) та реєстрували значення оптичної густини при 240 нм проти розчину порівняння, що містив 2,0 см³ ЗР і 2,0 см³ води (концентрація H₂SO₄ дорівнювала половині її вмісту в відповідному ЗР).

Встановлення оптимального часу нагрівання реакційної суміші для окиснення (бромовання) 2-Br-ДМА здійснювали у такий спосіб. У ряд хімічних стаканів ємністю 10 см³ вводили по 1,0 см³ робочого розчину бромату (128 мг/дм³) та бідистильованої води. Після цього додавали 2,0 см³ розчину ЗР з оптимальною концентрацією H₂SO₄ (3 моль/дм³). Нагрівали суміші 0–7 хв до температури 65–70°C та охолоджували на повітрі 1–2 хв (до температури 40±5°C). Оптичну густину вимірювали при 240 нм у кюветі з товщиною 1,0 см проти «холостого» розчину.

Вплив концентрації 2-Br-ДМА та броміду на перебіг реакції досліджували подібним чином, змінюючи концентрацію відповідних реагентів у межах (1,0–10,0)·10⁻³ моль/дм³ за сталості інших умов.

Градувальний графік (ГГ) для визначення броматів будували наступним чином. У низку стаканчиків ємністю 10 см³ до 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 та 0,60 см³ розчину калій бромату (вміст BrO₃⁻=128 мг/дм³) додавали дистильовану воду до загального об'єму 2,0 см³ та 2,0 см³ розчину ЗР. Суміші нагрівали 4 хв до температури 65–70°C та охолоджували на повітрі 1–2 хв (до температури 40±5°C) та реєстрували значення оптичної густини при 240 нм. Як розчин порівняння використовували розведений дистильованою водою ЗР у співвідношенні 1:1.

Визначення броматів у контрольних розчинах виконували аналогічно як і при побудові ГГ.

Для дослідження впливу сторонніх іонів до

1,0 см³ дистильованої води додавали 1,0 см³ розчину KBrO₃ з того розрахунку, щоб вміст бромату в розчині для фотометрування складав 5,0·10⁻⁵ моль/дм³ (6,4 мг/дм³) та 2,0 см³ ЗР. Суміші нагрівали впродовж 4 хв до температури 65–70°C, охолоджували на повітрі 1–2 хв та реєстрували оптичну густину при 240 нм. Як розчин порівняння використовували ЗР, розведений дистильованою водою у співвідношенні 1:1. Оптична густина даної суміші виявилася рівною 0,172. Після цього замість дистильованої води додавали розчини солей різної концентрації, що містять іони, вплив яких досліджували при визначенні броматів. Виходячи із значення ймовірної похибки в 5%, концентрацію солей зменшували доти, доки оптична густина суміші не стала рівною 0,172±0,007. Коефіцієнт селективності (K_C) розраховували за формулою: $K_C = c(X)/c(\text{BrO}_3^-)$, де c(X) – молярна концентрація стороннього іона в розчині, при якій похибка визначення 5%; c(BrO₃⁻) – молярна концентрація BrO₃⁻-іонів (5·10⁻⁵ моль/дм³).

Результати і їх обговорення

Визначення оптимальних умов індикаторної реакції

В першу чергу нами було встановлено оптимальну кислотність реакційних сумішей. Результати дослідження впливу концентрації H₂SO₄ на світлопоглинання реакційних сумішей наведено на рис. 1. Як видно, оптична густина розчинів найбільша при концентраціях H₂SO₄ в межах 1–2 моль/дм³. Як оптимальну було обрано c(H₂SO₄)=1,5 моль/дм³. Тому в подальших дослідженнях використовували розчин 2-Br-ДМА, що містив сульфатну кислоту з концентрацією 3,0 моль/дм³, з огляду на те, що при введенні її в реакційну суміш вона розбавляється вдвічі.

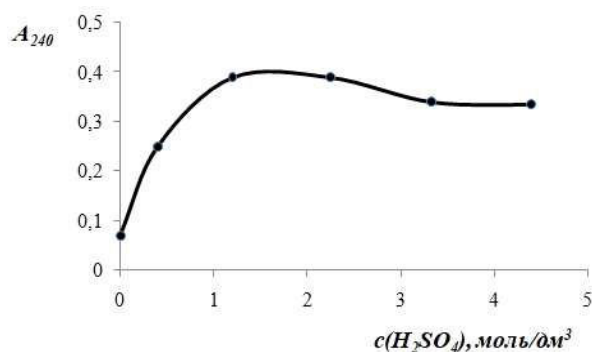


Рис. 1. Залежність світлопоглинання продуктів реакції окиснення 2-Br-ДМА броматами від концентрації H₂SO₄ у реакційній суміші. Концентрації (моль/дм³): 2-Br-ДМА – 5·10⁻³; Br⁻ – 5,0·10⁻³; BrO₃⁻ – 1,25·10⁻⁴. Час нагрівання 4 хв при 65–70°C

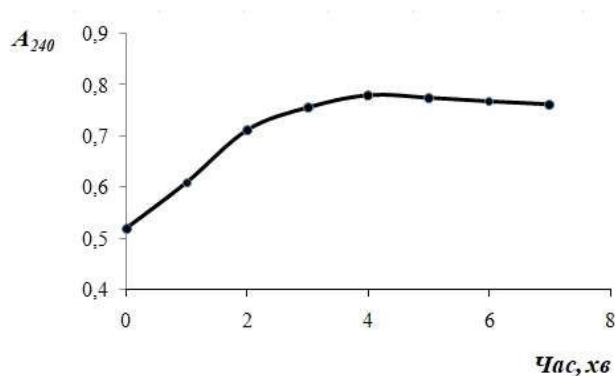


Рис. 2. Залежність світлопоглинання продукту бромовання розчину 2-Br-ДМА від часу нагрівання при 65–70°C.

Концентрації (моль/дм³): 2-Br-ДМА – 5·10⁻³; BrO₃⁻ – 2,5·10⁻⁴; Br⁻ – 5,0·10⁻³; H₂SO₄ – 1,5

Результати дослідження впливу тривалості нагрівання реакційної суміші представлено на рис. 2.

Видно, що найбільший аналітичний сигнал досягається при вимірюванні оптичної густини впродовж ≥4 хв нагрівання до температури 65–70°C. Отже, оптимальним обрано час нагрівання 4 хв до температури 65–70°C.

Також досліджено вплив на індикаторну реакцію концентрацій 2-Br-ДМА та калій бромиду. Результати таких досліджень показали, що оптимальними умовами цієї реакції є такі концентрації, моль/дм³: 2-Br-ДМА ≥ 0,005 моль/дм³ та KBr ≥ 0,0025 моль/дм³. У вихідному розчині (ЗР) як оптимальні обрано концентрації 2-Br-ДМА та KBr по 0,01 моль/дм³.

Спектрофотометричне визначення броматів 2-бromo-N,N-диметиланіліном

За оптимальних умов кількість утвореного 2,4-дибromo-ДМА, а, отже, і світлопоглинання розчину залежать від концентрації окисника, що дає змогу кількісно визначати BrO₃⁻-іони методом ГГ. Розрахунки ГГ та коефіцієнта кореляції (R²) проводили за допомогою програми Origin 8. Рівняння ГГ має вигляд (R²=0,9993; n=6):

$$A_{240} = (0,0292 \pm 0,0029) + (0,0223 \pm 0,0003) \cdot C(\text{BrO}_3^-), \text{ мг/дм}^3.$$

Межа виявлення бромату, розрахована за 3s-критерієм, становить 0,39 мг/дм³. Відносне стандартне відхилення становить 0,047. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 0,5–45 мг/дм³.

Для перевірки правильності та збіжності результатів визначення броматів були проаналізовані контрольні розчини із вмістом бромату 5,0 та 20,0 мг/дм³, які аналізували за методи-

кою, аналогічною до побудови ГГ. Було виконано п'ять паралельних визначень вмісту броматів по запропонованій нами методиці у кожному з контрольних розчинів. Потім за рівнянням ГГ знаходили вміст BrO_3^- -іонів у розчині, що аналізували. Виконана статистична обробка дала наступні результати (табл. 1).

Таблиця 1

Результати визначення броматів у розчинах методом «введено—знайдено» ($P=0,95$; $n=5$)

Вміст BrO_3^- , мг/дм ³		s_r
Введено	Знайдено $x \pm \Delta x$	
5,00	5,13±0,61	0,10
20,00	20,25±0,67	0,05

З табл. 1 видно, що запропонована методика характеризується задовільною правильністю та збіжністю. Відносна похибка визначення броматів не перевищує 0,10, що, на нашу думку, дозволяє пропонувати використання запропонованої методики для визначення броматів у різноманітних об'єктах.

Заважаючий вплив сторонніх іонів

Результати дослідження впливу сторонніх іонів при визначенні $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ бромату у порівнянні з методикою [7] наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Вплив сторонніх іонів при визначенні $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ бромату ДЕА [7] та 2-Br-ДМА

Сполука, або іон	K_C (ДЕА)	K_C (2-Br-ДМА)
H_3PO_4	$12,8 \cdot 10^3$	$12,8 \cdot 10^3$
NH_4^+	$5,1 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$
Zn^{2+}	430	430
Cl^-	256	430
HF	–	320
ClO_3^-	4,3	10
NO_3^-	0,85	10
Fe^{3+}	0,85	2

Як видно з табл. 2, такі компоненти природних вод як фосфати, хлориди, фториди, а також катіони амонію та цинку не заважають визначенню броматів. Також слід відмітити, що

застосування 2-Br-ДМА замість ДЕА дозволяє знизити заважаючий вплив Fe^{3+} , Cl^- , ClO_3^- та NO_3^- -іонів в $\approx 2-12$ разів. З'ясування впливу сторонніх іонів показало можливість застосування запропонованої методики для визначення $\geq 0,5$ мг/дм³ броматів у водах різних категорій.

Визначення добавок бромату у воді

Запропонована нами методика є простою у виконанні, експресною та доступною з точки зору обладнання. Її апробацію виконували при визначенні добавок бромату у водопровідній та річковій воді (р. Дніпро), відібраній у районі м. Черкаси. Перед аналізом до кожної проби води додавали калій бромат з таким розрахунком, щоб вміст BrO_3^- складав 6,4 мг/дм³ (за таких умов вмістом бромат-іонів в природній воді можна знехтувати).

Добавки бромату визначали таким способом. Аліквотну частину проби води (20 см³) з добавкою бромату (6,4 мг/дм³) пропускали крізь іонообмінну колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8, перші 5 см³ елюату відкидали. До аліквотної частини елюату (2,0 см³) додавали 2,0 см³ ЗР. Суміші нагрівали впродовж 4 хв при 65–70°C, охолоджували та реестрували оптичну густину при 240 нм відносно розчину порівняння, одержаного шляхом двократного розбавлення дистильованою водою ЗР. Вміст бромату визначали за рівнянням ГГ.

Визначення броматів з кожної проби виконували 5 разів та через різні інтервали часу після додавання бромату (через 10–15 хв, 2 та 20 год). Результати визначення добавок броматів наведено у табл. 3.

Видно, що у річковій воді концентрація бромату із часом зменшується швидше, ніж у водопровідній, що, очевидно, обумовлено його відновленням природними розчинними органічними речовинами. У водопровідній воді бромат більш стійкий, але його вміст з часом теж поступово зменшується. Так, через 20 годин у водопровідній воді залишається $\approx 60\%$ бромату від введеного в пробу.

Висновки

Запропоновано методику спектрофотометричного визначення броматів, що заснована на

Таблиця 3

Результати визначення добавок бромату у водах різних категорій методом «введено—знайдено» ($P=0,95$; $n=5$)

Вода	Введено BrO_3^- , мг/дм ³	Знайдено BrO_3^- , мг/дм ³ ; $x \pm \Delta x$		
		через 10–15 хв	через 2 години	через 20 годин
Водопровідна (м. Черкаси)	6,4	6,3±0,7	5,7±0,7	3,9±0,7
Природна (р. Дніпро)	6,4	6,2±0,7	4,8±0,7	2,8±0,6

реакції бромату і 2-бromo-ДМА в присутності надлишку KBr в середовищі сульфатної кислоти з подальшим фотометруванням дибромоподібного ДМА. Встановлено оптимальні концентрації реагентів і вплив інших умов, зокрема вплив сторонніх іонів на чутливість визначення. Запропонована методика сумірна за чутливістю з більшістю відомих спектрофотометричних методик і може бути запропонована для визначення броматів у водах різних категорій з задовільною точністю. Її суттєвими перевагами є простота, досить широкий діапазон визначуваних концентрацій та невеликий час елемента визначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Определение бромат-ионов в водах спектроскопией диффузного отражения* / Мазная Ю.И., Зуй О.В., Васильчук Т.А., Гончарук В.В. // *Химия и технология воды*. – 2014. – Т.36. – № 4. – С.322-332.
2. *Performance evaluation of a method for the determination of bromate in drinking water by ion chromatography (EPA Method 317.0) and validation of EPA Method 324.0* / Wagner H.P., Pepich B.V., Hautman D.P., Munch D. J. // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – Vol.884. – No. 1-2. – P.201-210.
3. *Chen Z.L., Megharaj M., Naidu R.* Determination of bromate and bromide in seawater by ion chromatography, with an ammonium salt solution as mobile phase, and inductively coupled plasma mass spectrometry // *Chromatographia*. – 2007. – Vol.65. – No. 1-2. – P.115-118.
4. *Cavalli S., Polesello S., Valsecchi S.* Chloride interference in the determination of bromate in drinking water by reagent free ion chromatography with mass spectrometry detection // *J. Chromatogr. A*. – 2005. – Vol.1085. – No. 1. – P.42-46.
5. *Koscielna H., Ren M.* Voltammetric determination of the trace amounts of bromate in drinking water after preconcentration on hydrous γ -Al₂O₃ // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2004. – Vol.2. – No. 3. – P.491-499.
6. *Electrochemical* determination of bromate in different types of flour and bread by a sensitive amperometric sensor based on palladium nanoparticles/graphene oxide nanosheets / Majidi M.R., Ghaderi S., Asadpour-Zeynali K., Dastangoo H. // *Food Anal. Methods*. – 2015. – Vol.8. – No. 8. – P.2011-2019.
7. *Запорожець О.А., Погребняк О.С., Візир М.М.* Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-диметиланіліном // *Методи и об'єкти хим. анализа*. – 2009. – Т.4. – № 1. – С.48-55.
8. *Zaporozhets O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N.* Spectrophotometric determination of oxyhalides with N,N-diethylaniline // *J. Anal. Chem.* – 2012. – Vol.67. – No. 8. – P.694-700.

9. Уильямс У.Дж. *Определение анионов* / Пер. с англ. С.У. Крейнгольда, Л.А. Деминой, В.Н. Антонова. – М.: Химия, 1982. – 128 с.

Надійшла до редакції 10.10.2020

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BROMATE WITH 2-BROMO-N,N-DIMETHYLANILINE

*O.S. Pogrebnyak**, *B.P. Minaev*, *O.P. Shevchenko*, *O.A. Lut Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine*

* e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

International Association for Cancer Research included bromates in the group of carcinogenic chemicals. Therefore, it is important to determine the content of bromates in different objects. The purpose of this study is to develop a simple, express and sensitive method for the determination of bromates. We propose the method of spectrophotometric determination of bromate in the concentration range of 0.5 to 45 mg L⁻¹, this technique being based on the reaction of bromate with 2-bromo-N,N-dimethylaniline in the presence of an excess of KBr in the medium of sulfuric acid, followed by photometry of 2,4-dibromo-N,N-dimethylaniline at 240 nm. The optimal concentrations of reagents are determined and the influence of some other conditions on the sensitivity of determination is established. The detection limit of bromate (in compliance with 3s-criterion) is 0.39 mg L⁻¹. The relative error of determination does not exceed 0.10. The influence of foreign ions is studied when determining bromate (5.0·10⁻⁵ mol L⁻¹). Such components of natural water as phosphates, fluorides, chlorides and NH₄⁺ ions have no effect on the bromide determination. Fe³⁺ ions in comparable quantities impede the determination of bromates. The developed method was tested for the determination of bromate in standard solutions and waters of different categories. The used reagents are stable over time and the proposed method is simple and suitable as an alternative for the determination of bromates in different objects.

Keywords: bromate; bromide; 2-bromo-N,N-dimethylaniline; spectrophotometry; analytical determination.

REFERENCES

1. *Maznaya Yu I, Zuy OV, Vasilchuk T A, Goncharuk VV.* Determination of bromate ions in waters by diffusion reflection spectroscopy. *J Water Chem Technol*. 2014; 36: 174-179. doi: 10.3103/S1063455X14040043.
2. *Wagner HP, Pepich BV, Hautman DP, Munch DJ.* Performance evaluation of a method for the determination of bromate in drinking water by ion chromatography (EPA Method 317.0) and validation of EPA method 324.0. *J Chromatogr A*. 2000; 884(1-2): 201-210. doi: 10.1016/s0021-9673(99)01277-7.
3. *Chen ZL, Megharaj M, Naidu R.* Determination of bromate and bromide in seawater by ion chromatography, with an ammonium salt solution as mobile phase, and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chromatographia*. 2007; 65: 115-118. doi: 10.1365/s10337-006-0128-z.
4. *Cavalli S, Polesello S, Valsecchi S.* Chloride interference in the determination of bromate in drinking water by reagent free ion chromatography with mass spectrometry detection. *J Chromatogr A*. 2005; 1085(1): 42-46. doi: 10.1016/j.chroma.2004.12.089.

5. Koscielna H, Ren M. Voltammetric determination of the trace amounts of bromate in drinking water after pre-concentration on hydrous γ - Al_2O_3 . *Cent Eur J Chem*. 2004; 2(3): 491-499. doi: 10.2478/BF02476203.

6. Majidi MR, Ghaderi S, Asadpour-Zeynali K, Dastango H. Electrochemical determination of bromate in different types of flour and bread by a sensitive amperometric sensor based on palladium nanoparticles/graphene oxide nanosheets. *Food Anal Methods*. 2015; 8: 2011-2019. doi: 10.1007/s12161-014-0065-7.

7. Zaporozhets OA, Pogrebnyak OS, Vizir M M. Spectrophotometric determination of bromates(V) with N,N-diethylaniline. *Methods Objects Chem Anal*. 2009; 4(1): 48-55. (in Ukrainian).

8. Zaporozhets OA, Pogrebnyak OS, Vizir NN. Spectrophotometric determination of oxyhalides with N,N-diethylaniline. *J Anal Chem*. 2012; 67: 694-700. doi: 10.1134/S1061934812080096.

9. Williams WJ. *Handbook of anion determination*. Butterworth-Heinemann; 2013. 640 p.