

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії та екології
Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

ГУДИМ ДМИТРО СЕРГІЙОВИЧ

**ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ
ОКИСНИКІВ**

Спеціальність: 102 «Хімія»

Освітньо-професійна програма «Хімія»

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

САВЧУК ТЕТЯНА ІВАНІВНА

кандидат хімічних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № 3

засідання кафедри неорганічної та фізичної хімії

від 18 листопада 2025 р.

Завідувач кафедри

проф. Гулай Л.Д. _____

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Показано, що трийодидний сенсор з бутилпродаміном С здатний утворювати іонні асоціати. Встановлено, що ці асоціати можна виділити у твердому стані та використовувати як електродоактивні речовини під час створення потенціометричних сенсорів для визначення окисників. Досліджено термічну поведінку іонного асоціату трийодиду з бутилпродаміном С та на його основі виготовлено мембрани різного складу.

Проаналізовано вплив природи й концентрації пластифікатора, а також вмісту електродоактивної речовини на характеристики сенсора. Визначено робочий діапазон рН, час відгуку та вплив внутрішнього розчину на хіміко-аналітичні параметри розроблених сенсорів.

Апробація сенсора проведена під час визначення окисників у модельних розчинах та йодованій питній воді.

Ключові слова: трийодид, бутилпродамін, іонний асоціат, потенціометричний сенсор, електродоактивна речовина.

SUMARRY

It has been shown that a triiodide sensor with butylrhodamine C is capable of forming ionic associates. It was established that these associates can be isolated in the solid state and used as electroactive substances in the development of potentiometric sensors for oxidant determination. The thermal behavior of the triiodide–butylrhodamine C ionic associate was investigated, and membranes of different compositions were prepared on its basis.

The influence of the nature and concentration of the plasticizer, as well as the content of the electroactive substance, on the sensor characteristics was analyzed. The working pH range, response time, and the effect of the internal solution on the analytical performance of the developed sensors were determined.

The proposed sensor was tested for the determination of oxidants in model solutions and iodinated drinking water.

Keywords: triiodide, butylrhodamine, ionic associate, potentiometric sensor, electroactive substance.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ, СИМВОЛІВ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури.....	9
1.1.1. Загальна характеристика окисників.....	9
1.2. Методи визначення окисників.....	10
1.2.1. Титриметричні методи.....	10
1.2.2. Фотометричні методи.....	11
1.2.3. Електрохімічні методи.....	11
1.2.4. Хроматографічні методи.....	12
1.2.5. Порівняльна характеристика методів визначення окисників.....	13
1.3. Методи визначення періодат іонів.....	16
1.3.1. Кінетичний метод визначення мікрокількостей періодат-іону.....	16
1.3.2. Спектрофотометричне визначення періодат – іонів.....	17
1.3.3. Спектрофотометричний метод визначення окиснювальних іонів.....	17
1.3.4. Одночасне кінетичне спектрофотометричне визначення періодату та йодату.....	18
1.3.5. Виявлення та визначення періодат або йодат іонів в середовищі міцної фосфатної кислоти.....	18
1.3.6. Визначення йодату.....	18
1.3.7. Визначення йодату за відсутності заважаючих речовин.....	19
1.3.8. Визначення періодату, йодату.....	20
1.3.9. Методи визначення різних форм Броду.....	20
РОЗДІЛ 2. Обґрунтування вибору дослідження.....	22
РОЗДІЛ 3. Експериментальна частина.....	23
3.1. Приготування вихідних розчинів та реактивів.....	23
3.2. Синтез іонного асоціату.....	23
3.3. Синтез мембран.....	24
3.4. Техніка експерименту та використана апаратура.....	24

3.5. Дослідження електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від природи пластифікатора.....	24
3.6. Дослідження залежності електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від вмісту пластифікатора.....	26
3.7. Дослідження залежності електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від вмісту електродоактивної речовин.....	27
3.8. Дослідження залежності електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від рН.....	28
3.9. Визначення селективності досліджуваних електродів методом "окремих розчинів"	28
3.10. Вплив внутрішнього розчину на електродні характеристики сенсорів..	29
3.11. Час відклику сенсора.....	30
3.12. Термічний аналіз іонного асоціату.....	30
3.13. Застосування розроблених електродів для потенціометричного визначення окисників.....	32
3.14. Потенціометричне визначення йодатів у питній йодованій воді.....	34
ВИСНОВКИ.....	36
ЛІТЕРАТУРА.....	37

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ, СИМВОЛІВ

ДБФ	дибутилфталат
ДБС	дибутилсебаценат
ДОКФ	диоктилфталат
ДНФ	динонілфталат
ЕАР	електродоактивна речовина
ЕРС	електрорушійна сила
ІА	іонний асоціат
ІСЕ	іоноселективний електрод
ПВХ	полівінілхлорид
ТКФ	трикрезилфосфат
ЦГН	циклогексанон

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний арсенал аналітичних методів здебільшого опирається на застосування високотехнологічної апаратури — хроматографічних систем, спектрометрів мас, атомних спектрометрів, високопродуктивних спектрофотометрів тощо. Хоча ці методи надають видатну чутливість і селективність, вони вимагають ретельної і часто складної попередньої пробопідготовки, високих витрат часу, дорогих реагентів і устаткування, кваліфікованого персоналу.

Водночас у багатьох практичних випадках (моніторинг залишкових окисників у воді, аналіз перекисів у харчових середовищах або контроль окислювального стресу у біологічних системах тощо) може бути достатньо аналітичних методів з меншими вимогами до складності обладнання, що забезпечують швидкий та економічний аналіз, зокрема в польових або рутинних лабораторних умовах.

У цьому контексті потенціометричні сенсори на основі аналітичних систем зі спряженими окисно-відновними властивостями (наприклад, модифіковані електроди, окисно-відновні іони чи композити, ферменти або наноматеріали, що каталізують окисно-відновні реакції) стають перспективним інструментом. Простота конструкції, відносна дешевизна, можливість безперервного чи портативного вимірювання роблять їх привабливими для розробки експресних сенсорних методик.

Отже, розробка потенціометричних сенсорів та методик аналізу, орієнтованих на об'єкти, для яких ключовими є вимоги до високої чутливості, вибіркової і оперативності аналізу, поєднані з доступністю та економічністю, є актуальною науково-практичною задачею. Такий підхід може стати корисним інструментом як для попереднього або скринінгового контролю, так і як частина інтегрованих аналітичних стратегій з більш складною апаратурою.

Мета і завдання. Основною метою нашої роботи є синтез та вивчення характеристик сенсорів на основі ІА трийодид-іонів із основними барвниками в якості електродоактивних речовин відносно речовин, що володіють окисними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

Встановлення оптимального складу мембранного сенсору, визначення крутизни електродної функції, межі виявлення, часу відгуку, впливу заважаючих іонів, впливу внутрішнього розчину на потенціал системи. Проведення термічного аналізу синтезованого іонного асоціату (ІА) та дослідження його структури та характеру розкладу. Апробація розроблених трийодидних сенсорів при потенціометричному титруванні окисників.

Об’єкт дослідження – іонні асоціати трийодиду з бутилродаміном С; потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів.

Предмет дослідження – електроаналітичні характеристики трийодидних сенсорів.

Методи дослідження – потенціометрія, диференційно-термічний аналіз.

Апробація отриманих результатів роботи полягає у тому, що опубліковані тези доповіді: Савчук Т., Корольчук С., Гудим Д., Цалковський Н. Термічний аналіз як спосіб дослідження складу йонного асоціату. VIII Міжнародна науково-практична конференція *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи* (18-19 травня 2024 року). Матеріали конференції. Луцьк: ІВВ НТУ, 2024. 137с.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика окисників

Окисники – це хімічні речовини або йони, які здатні приймати електрони від інших частинок у процесі окисно-відновних реакцій. Внаслідок цього вони відновлюються, а речовини, з якими вони реагують, окиснюються. Характерною особливістю окисників є наявність у складі атомів із високим ступенем окиснення (наприклад, +5, +6, +7) або сильна електронегативність, що зумовлює їхню високу спорідненість до електронів [1–3].

До найбільш поширених окисників належать:

- Галогени та їхні сполуки (Cl_2 , Br_2 , NaOCl , KClO_3 , ClO_2);
- Кисень і кисневмісні сполуки (O_2 , O_3 , H_2O_2 , HNO_3 , H_2SO_4 конц.);
- Перманганати та хромати (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- Пероксидні та надкисневі сполуки (Na_2O_2 , органічні пероксиди).

Залежно від сили окисної дії їх можна класифікувати на:

- Сильні окисники – озон, перманганат калію, дихромат калію, хлор, хлорна кислота;
- Середньої сили – перекис водню, гіпохлорити;
- Слабкі – молекулярний кисень за нормальних умов, деякі органічні пероксиди [2].

Окисники широко використовуються в різних галузях:

- Аналітична хімія – для кількісного та якісного визначення відновників, у редокс-титруванні;
- Харчова та фармацевтична промисловість – для стерилізації, знезараження, контролю якості;

- Енергетика – як компоненти окислювальних систем у паливних елементах і ракетному паливі;
- Екологія та санітарна хімія – у процесах очищення води, стічних вод, знезараження повітря та ґрунтів [3–8].

Характеристика окремих окисників:

- Озон (O_3) – один із найсильніших відомих окисників, застосовується для знезараження води, має високу реакційну здатність навіть за низьких концентрацій.
- Перекис водню (H_2O_2) – універсальний окисник, використовується у медицині, біохімічних дослідженнях, фармацевтичній промисловості.
- Перманганат калію ($KMnO_4$) – сильний окисник у кислому середовищі, застосовується в титриметрії (перманганатометрія).
- Гіпохлорити – доступні та ефективні окисники для дезінфекції води та побутового використання [6 – 8].

Таким чином, окисники становлять велику групу сполук із різними властивостями та механізмами дії. Їхня універсальність зумовлює широке застосування в промисловості, лабораторній практиці, медицині та екології.

1.2. Методи визначення окисників

1.2.1. Титриметричні методи

Найбільш класичним підходом є йодометрія. Наприклад, пероксид водню окиснює йодид-іони з утворенням вільного йоду, який титрують тіосульфатом натрію:



Цей метод широко використовується у фармакопейному аналізі при визначенні пероксиду водню у лікарських формах [2, 4, 9].

Іншим прикладом є перманганатометрія – метод, у якому калій перманганат (KMnO_4) застосовується як сильний окисник-титрант для визначення відновників, зокрема Fe^{2+} , H_2O_2 , щавлевої кислоти. Метод відзначається простотою та відсутністю потреби у додатковому індикаторі, оскільки кінець титрування визначається за появою стійкого рожево-фіолетового забарвлення розчину [2, 4].

1.2.2. Фотометричні методи

Спектрофотометрія є одним із найпоширеніших методів визначення низьких концентрацій окисників, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання світла забарвленими сполуками, які утворюються внаслідок їхньої реакції з аналітичними реагентами.

Так, пероксид водню (H_2O_2) у кислому середовищі взаємодіє з титановими(IV) солями з утворенням жовтого пероксотитанового комплексу, інтенсивність забарвлення якого вимірюють спектрофотометрично при $\lambda = 405$ нм. Метод відзначається високою чутливістю (до 10^{-6} М) та простотою виконання, що робить його придатним для фармацевтичного аналізу та контролю якості води [9 – 12].

Іншим прикладом є визначення нітрит-іонів (NO_2^-) за реакцією Грісса. У кислому середовищі нітрити взаємодіють із сульфаніламидами з утворенням діазонієвих сполук, які потім з'єднуються з ароматичними амінами з утворенням інтенсивно забарвлених азобарвників. Максимум поглинання таких сполук зазвичай спостерігається при $\lambda = 540 - 550$ нм, що дозволяє надійно кількісно визначати нітрити у водних і харчових зразках [11 – 15].

1.2.3. Електрохімічні методи

Потенціометричні сенсори та вольтамперометрія належать до сучасних інструментальних методів, що активно застосовуються для контролю вмісту окисників у різних середовищах.

Зокрема, амперометричні методи з використанням платинових електродів широко використовуються для визначення пероксиду водню (H_2O_2) у харчових продуктах та водних зразках. Принцип дії ґрунтується на вимірюванні струму, який виникає внаслідок електрохімічного відновлення або окиснення аналізованої речовини на робочому електроді. Такі сенсори відзначаються високою чутливістю, швидкою відгуком та можливістю автоматизації вимірювань [16 – 20].

У клінічній практиці знайшли застосування біосенсори на основі пероксидази хрому (HRP), що каталізує реакцію відновлення пероксиду водню. Завдяки використанню біологічних каталізаторів такі сенсори забезпечують високу селективність і дозволяють визначати H_2O_2 у біологічних рідинах на рівні наномолярних концентрацій [18 – 21].

1.2.4. Хроматографічні методи

Хроматографія є одним із найточніших і найчутливіших методів аналізу складних сумішей, включаючи визначення окисників у воді, харчових продуктах та біологічних середовищах. Завдяки високій селективності та можливості відокремлювати компоненти навіть зі схожими фізико-хімічними властивостями, методи хроматографії знайшли широке застосування в екологічному та фармацевтичному аналізі. Так для прикладу іонна хроматографія дозволяє визначати аніонні окисники, зокрема перхлорати, нітрити, нітрати та пероксидисульфати. Метод ґрунтується на відділенні іонів у колонці зі спеціальним сорбентом та їх подальшій детекції провідністю або УФ-спектрофотометрично. Наприклад, нітрат-іони визначаються при довжині хвилі 220 нм. Чутливість методу сягає 10^{-6} М [22 – 24].

Для визначення пероксиду водню, гіпохлориту та органічних пероксидів застосовують ВЕРХ із УФ- або флуоресцентною детекцією. Часто окисники переводять у стабільні похідні за допомогою дериватизаційних реакцій. Наприклад, H_2O_2 може визначатися після реакції з пара-гідроксибензойною кислотою з утворенням флуоресцентного продукту [23 – 26].

Газова хроматографія (ГХ) використовується для аналізу летких окисників або продуктів їх взаємодії. Зокрема, визначають озон, діоксид азоту, пероксидні сполуки у повітрі. Для підвищення селективності застосовують газову хроматографію в поєднанні з мас-спектрометрією (ГХ-МС) [25 – 28].

Метод	Тип аналізу	Чутливість	Застосування	Переваги	Недоліки	Література
-------	-------------	------------	--------------	----------	----------	------------

1.2.5. Порівняльна характеристика методів визначення окисників

Вибір методу визначення окисників залежить від цілей аналізу, очікуваної концентрації та характеру зразків: для щоденного контролю доцільно використовувати спектрофотометрію чи потенціометрію, тоді як для наукових досліджень і екологічного моніторингу – сучасні хроматографічні та вольтамперометричні методи. Для порівняння методів визначення по основних характеристиках доцільно дивитись у табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Порівняльна характеристика методів визначення окисників

Перманганатометрія	Титриметричний	$\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ М	Вода, фарм. аналіз	Простота, доступність	Низька селективність	[29–31]
Спектрофотометрія	Оптичний	1–5 мкг/мл	Вода, харчові продукти	Висока чутливість	Залежність від матриці	[31]
Потенціометричні сенсори	Електрохімічний	$10^{-6} - 10^{-8}$ М	Екологія, біологія	Селективність, мобільність	Необхідність калібрування	[33]
Амперометричні сенсори	Електрохімічний	нмольний рівень	Біологічні рідини, харчові продукти	Висока чутливість	Складність виготовлення	[32-33]
Іонна хроматографія	Хроматографічний	нг/л	Вода, харчові продукти	Селективність, одночасне визначення	Висока вартість	[34]
RP-HPLC	Хроматографічний	нг/мл	Фармацевтика, харчові продукти	Висока точність	Дороге обладнання	[35]
GC-MS	Хроматографічний	пг/м ³	Атмосфера, довкілля	Надвисока чутливість	Висока вартість, потреба у пробопідготовці	[36]

Як видно з таблиці 1.1., класичні титриметричні методи (йодометрія, перманганатометрія) є простими та доступними, але поступаються сучасним методам за чутливістю та селективністю.

Спектрофотометрія забезпечує визначення окисників на мікромолярному рівні та є оптимальною для щоденного контролю якості води й харчових продуктів. Електрохімічні методи (потенціометрія, амперометрія) дозволяють досягати наномолярних концентрацій, відзначаються високою швидкістю та можливістю створення портативних сенсорів. Особливо перспективними є біосенсори, що поєднують високу чутливість із селективністю завдяки ферментативним реакціям.

Найбільш чутливими й селективними є хроматографічні методи (іонна хроматографія, ВЕРХ, ГХ-МС), які забезпечують визначення слідів окисників навіть у складних матрицях. Водночас їх застосування обмежене високою вартістю обладнання та необхідністю складної пробопідготовки.

1. 3. Методи визначення періодат іонів

1.3.1. Кінетичний метод визначення мікрокілЬкостей періодат-іону

Відомо, що розроблено досить простий, чутливий, точний та експресний метод визначення мікрокілЬкостей періодат - іону, який оснований на його прискорюючій дії в реакціях окиснення хлоридної кислоти бромат - іоном в присутності гідразину. Знебарвленням метилового оранжевого продуктами реакції використано для спектрофотометричного контролю швидкостей реакції при 525 нм. Діапазон концентрацій періодат - іону, які можна визначити становить 0,02 – 1,5 мкг/мл. Відносне стандартне відхилення під час визначення 0,3 мкг/мл періодат іону ($n = 10$) становило 0,011. Метод був використаний для визначення періодат - іону у водах, а також для непрямого визначення етиленгліколю у бензині, та гліцерину в рослинному маслі за реакцією Малапрада [37].

1.3.2. Спектрофотометричне визначення періодат – іонів

Розроблена нова методика спектрофотометричного визначення періодат – іонів. Методика основана на знебарвленні розчину в результаті реакції хлорфосфонази – рN з перхлоратом калію у 0,02М розчині HCl, при нагріванні на киплячій водянй бані. Максимум оптичної густини знаходиться при 550 нм. Калібрувальний графік має лінійну будову в інтервалі концентрацій 0,19 – 7,6 мкг/мл. Методика відрізняється простотою та чутливістю і використовується для визначення йоду в кухонній солі NaCl [37].

1.3.3. Спектрофотометричний метод визначення окиснювальних іонів

Розроблено швидко, нову та досить просту методику визначення NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- та Cr_2O_7^- , яка основана на реакції між реагентом НСРСF і атомом в присутності поверхнево – активних речовин органічного реактиву. Методика використовувалась для визначення NO_2^- , BrO_3^- , I^- , Cr_2O_7^- у водах. Міра правильності становить 96 – 100% [38].

1.3.4. Одночасне кінетичне спектрофотометричне визначення періодату та йодату

Метод оснований на реакції періодату та йодату з пірогалоловим червоний в сірчанокиислому середовищі. Реакцію досліджують спектрофотометрично в режимі моніторингу за зменшенням адсорбції при відсутності пірогалолового червоного при 470 нм. Калібрувальний графік має лінійну будову в інтервалі концентрацій 0,1 – 12 та 0,1 – 14 мкг/мл для йодату та періодату відповідно. Під час визначення використовували метод найменших квадратів [39].

1.3.5. Виявлення та визначення періодат або йодат іонів в середовищі фосфатної кислоти

Описана методика фотометричного титрування розчинів IO_4^- - або IO_3^- - іонів, основана на утворенні в 10Н H_3PO_4 оранжевого забарвлення в результаті титрування 0,0025 М розчином $\text{Fe}(2+)$. Вуглекислий газ виділяють впродовж п'яти хвилин. Вимірюють оптичну густину при 480 нм. Калібрувальний графік має лінійну будову в інтервалах концентрацій 1,5 – 10,0 мкг IO_4^- , та 1,21 – 11,25 мкг IO_3^- [40].

1.3.6. Визначення йодату

Йодат можна визначити після проведення реакції з йодидом, в результаті чого виділяється йод. Крім того, для визначення йодату розроблено ряд методів, які ґрунтуються на реакціях окислення органічних речовин, в тому числі таніну до еллагової кислоти світло жовтого кольору; *p*-амінофенолу до хіноліну, який конденсується з *p*-амінофенолом з утворенням синього індамінового барвника. Цій реакції не заважають хлорати та бромати. Гідразин ізонікотинової кислоти у хлорводневому середовищі при наявності йодат-іонів взаємодіє з хлоридом 2,3,5 – трифенілтетразами з утворенням сполук рожевого кольору. Для фотометричного титрування йодату, перйодату, бромату та інших окисників застосовується комплекс етилендіамінтетраацетату з хромом (II). Визначенню йодатів заважають нітрити, персульфати та великі кількості броматів, які в умовах визначення йодатів окислюють танін до еллагової кислоти. Оптимальне значення рН при визначенні йодату становить 2,6.

Реакція між таніном та йодатом проходить у часі, тому оптичну густина необхідно вимірювати через три хвилини після зливання розчинів. Забарвлення стійке протягом 1,5 год. Оптичну густина розчину краще вимірювати на спектрофотометрі при 364 нм, або на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром. Чутливість методу – 15 мкг йодату в 25 мл кінцевого розчину [41].

1.3.7. Визначення йодату за відсутності заважаючих речовин

Реактиви: Танін, 0,3% - ний свіжоприготовлений водний розчин, оцтова кислота, 2 н розчин.

Стандартний розчин йодату розчиняють у воді, переносять у мірну колбу, розводять водою до мітки та перемішують. Далі відбирають аліквоту досліджуваного розчину додають розчин таніну, оцтової кислоти та деяку кількість води. Через 3 хвилини вимірюють оптичну густина розчину при 364 нм

по відношенню до розчину порівняння, який готують аналогічно але без додавання йодату. Вміст йодату знаходять за калібрувальним графіком [42].

1.3.8. Визначення перйодату, йодату

Для визначення перйодату використовується реакція окислення о-дианізидину (3,3'-диметоксибензидину) у присутності н-пропанолу, або н-бутанолу. В результаті цієї реакції утворюється біс (3,3'-диметокси -4-аміно)-азофеніл, спектр якого характеризується смугою поглинання з максимумом при 445 нм.

Для визначення йодату у йодидах натрію, цезію, кальцію та в монокристалах йодидів натрію та цезію, активованих талієм, застосований метод, який оснований на вимірюванні оптичної густини розчину йоду, який виділяється у кислому середовищі. Перйодат в слабкокислому середовищі утворює з бензоїлгідрaziном забарвлені сполуки з максимумом поглинання при 405 нм, у вигляді яких визначають перйодат. Перйодат при $\text{pH} = 4,0 - 4,2$ окиснює забарвлений комплекс заліза (II) з 2,4,6-три-2-піридин -син-триазином до безбарвного комплексу заліза (III) з цим реагентом. Ця реакція використовується для непрямого визначення перйодату [43].

1.3.9. Методи визначення різних форм Брому.

На сучасному етапі розвитку аналітичної хімії важливим завданням є удосконалення існуючих методик хімічного аналізу та розробка нових, високочутливих і селективних методів для визначення різних форм йоду та броду в різноманітних об'єктах дослідження. Зокрема, спектрофотометричні методи визначення броматів, які здебільшого ґрунтуються на реакціях окислення та відновлення, набули широкого застосування. Так, запропоновано методику спектрофотометричного визначення броматів за допомогою 1,2,3-три(2-діетиламіноетокси)-бензолу гідрохлориду при $\text{pH} < 1$, з вимірюванням оптичної

густини при довжині хвилі 400 нм. Інша методика базується на реакції окиснення антипірину в середовищі 18% перхлоратної кислоти та о-антранілової кислоти в присутності натрію нітриту, де лінійність калібрувального графіка становить 0,5–50 мг/дм³, а межа визначення — 0,05 мг/дм³. Однак ці методи мають обмежену вибірковість щодо відновників та окисників, а також характеризуються низькою відтворюваністю результатів [44-50].

Чутливіший та вибірковіший метод — екстракційно-фотометричний, що ґрунтується на реакції окиснення фуксину з елементарним бромом. Проте його недоліками є використання органічного розчинника н-бутанолу та низька стабільність розчину реагенту. Інша методика передбачає спектрофотометричне визначення броматів (V) за допомогою N,N-діетиланіліну в середовищі сульфатної кислоти при довжині хвилі 226,5 нм, з діапазоном визначення 0,4–50 мг/дм³. Визначенню заважають іони ClO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- [45-51].

Кулонометричний метод визначення концентрацій бром у при 1,10 В є відомим, але його недоліком є необхідність хімічного та електрохімічного очищення електродів перед кожним вимірюванням. Проточно-інжекційний метод для визначення бромат-іонів полягає у фотометричному вимірюванні продукту реакції бромату з (2,5-бромо-2-піріділазо)-5-діетиланінофенолом, з межею виявлення 0,15 мг/дм³ та лінійністю калібрувального графіка в діапазоні концентрацій бромату 0,18–3,00 мг/дм³ [44-52].

Комбінація спектрофотометричного та спектрофлуориметричного методів визначення бромат-іонів із застосуванням електрохімічного окислення дозволяє підвищити селективність та чутливість аналізу. Однак використання такої комбінації вимагає дорогого обладнання. Інша запропонована методика передбачає концентрування бромат-іонів на аніонітах АВ-17 та октадецилдиметил-γ-амінопропілкремнеземі з наступним елююванням та спектрофотометричним визначенням, з чутливістю $1,0 \times 10^{-6}$ моль/л та стандартним відхиленням $\leq 0,2$ [45-47].

Кінетичні методи визначення броматів, зокрема метод знебарвлення метилового оранжевого при взаємодії з розчином бромиду, що утворюється при додаванні надлишку калій броміду, характеризуються межею визначення 0,02 мг/дм³. Інша кінетична методика використовує сульфонафтол-азорезорцин у присутності натрій хлориду, з чутливістю 0,2 мг/дм³. Ще один метод ґрунтується на каталітичній дії бромат-іонів у реакції відновлення молібдофосфатної гетерополікислоти сульфосаліцилатною кислотою, з межею визначення 0,01–0,24 мг/дм³. Однак цей метод має довготривалу процедуру аналізу, оскільки потребує нагрівання суміші до 102–103 °С протягом трьох годин, а також низьку вибірковість щодо галогеновмісних оксоаніонів [43-59].

Ще один метод передбачає окиснення йодидів у кислому середовищі, при якому йод, що виділяється, знебарвлює розчин кристалічного фіолетового або бриліантового зеленого. Лінійність калібрувального графіка становить 0,014–0,505 мг/дм³, а межа виявлення — 7 мкг/дм³. Однак цей метод має низьку вибірковість щодо речовин, які здатні окислювати йодид до йоду [43-59].

Аналіз наведених методик показує, що кінетичні методи є більш чутливими, але вони є довготривалими та недостатньо точними.

РОЗДІЛ 2. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження присвячені хіміко-аналітичним властивостям іонних асоціатів основних барвників, обумовлені необхідністю пошуку нових ефективних аналітичних форм для розробки надійних та експресних методик визначення окисників, для яких є характерним окисно-відновні перетворення у різних об'єктах. Актуальним для аналітичної хімії є розвиток методів їх кількісного визначення в різних об'єктах. Одним із найбільш зручних та доступних методів є потенціометричний з використанням іон-селективних електродів. Літературні дані про такі дослідження є обмежені .

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Приготування вихідних розчинів та реактивів

Для виконання експерименту готували 0,2 М розчин KI і 0,25 М розчин I₂. Для приготування 10⁻¹ М розчину брали 25 мл 0,25 М I₂ додавали 0,2 М KI доводили до мітки в колбі на 100 мл. Для приготування 10⁻² М розчину, брали 10 мл розчину 10⁻¹ М і доводили до мітки 0,2 М KI розчином. Аналогічно готували розчини 10⁻³-10⁻⁸ М.

3.2. Синтез іонного асоціату

Іонний асоціат бутилпродаміну С із розчином KI₃ – був синтезований методикою. Наважку барвника масою 0,53512 г розчиняли у колбі об'ємом 100 мл, додавали 5мл спирту і доводили до мітки дистильованою водою. До 100 мл розчину KI₃ додавали невеликими порціями по скляній паличці розчин барвника. Залишаємо на одну добу для відстоювання і випадання осаду. Осад що випав, фільтрують на фільтрі Шотта, після чого висушують при кімнатній температурі на повітрі протягом трьох діб.

Структурна формула бутилпродаміну С має наступний вигляд:

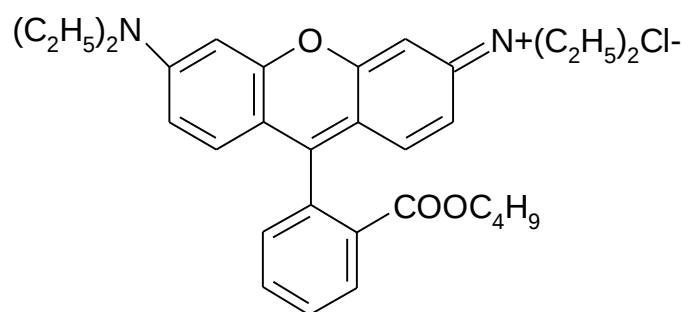


Рис.3.1. Формула барвника

3.3. Синтез мембран

Синтез мембран проводили за наступною методикою [40]. На електронних аналітичних вагах зважували 0,1000 г порошкоподібного полівінілхлориду (ПВХ), певну кількість ЕАР, ретельно перемішували та додавали відповідний об'єм пластифікатора (дибутилфталату (ДБФ), диоктилфталату (ДОКФ), динонілфталату (ДНФ), дибутилсебаценату (ДБС) або трикрезилфосфату (ТКФ); до утвореної суміші додавали циклогексанон (ЦГН); перемішували. Одержаний розчин переміщали у скляне кільце, закріплене на склі; висушували, протягом 8 діб.

Із одержаних плівок різцем для гумових пробок вирізували диски Ø 0,5 – 1,0 см і приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки 10 % розчином ПВХ у циклогексаноні.

3.4. Техніка експерименту та використана апаратура

Для вимірювання значень електродного потенціалу використовували іономір – И-160М (похибка вимірювання $\pm 0,1$ мВ); потенціал електродів визначали відносно хлор-срібного електроду ЭСР-10103. Схема електрохімічної комірки для вимірювання ЕРС наступна: $\text{Ag}.\text{AgCl} \mid \text{KCl}_{(\text{нас})}$ досліджуваний розчин $\mid$ мембрана $\mid$ внутрішній розчин $\mid$ струмовідвід.

3.5. Дослідження електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від природи пластифікатора

Досліджено вплив природи пластифікатора на електрохімічні характеристики сенсорів. Дані наведені в табл. 2.1. Графічна залежність зображена на рис. 3.1.

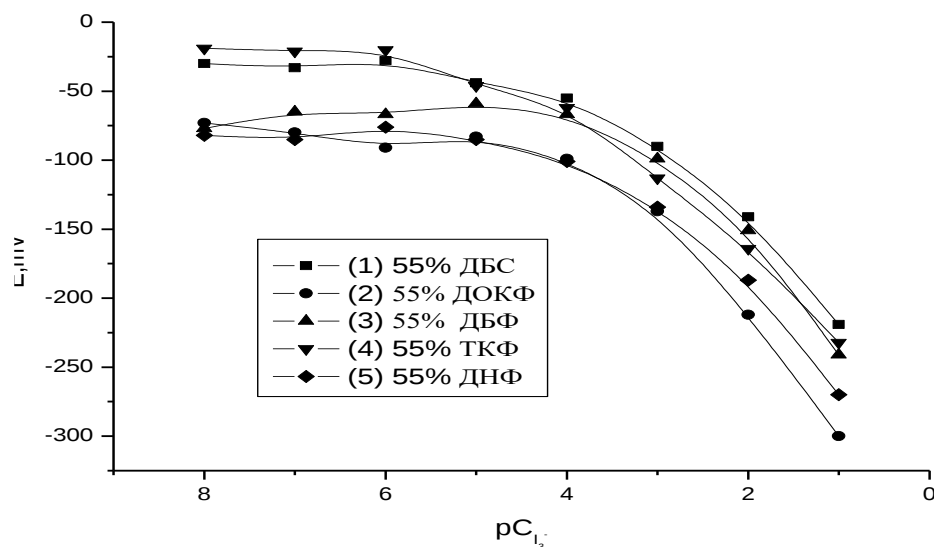


Рис.3.1. Графічна залежність основних електрохімічних характеристик сенсору від природи пластифікатора.

Таблиця 3.1

Вплив природи пластифікатора на характеристики досліджуваних електродів

Пластифікатор, 55 %	Основні електродні характеристики		
	Лінійність, моль/л	Крутизна	Межа виявлення, моль/л
ДНФ	$9 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-1}$	57	$5,02 \cdot 10^{-5}$
ТКФ	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	48	$3,98 \cdot 10^{-6}$
ДБФ	$1 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-1}$	56	$9,28 \cdot 10^{-5}$
ДБС	$1 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-1}$	54	$3,31 \cdot 10^{-5}$
ДОКФ	$1 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-1}$	68	$8,16 \cdot 10^{-5}$

Із таблиці видно, що більша межа виявлення в сенсорі складу 10 % ІА та 55 % ТКФ, а крутизна відповідає теоретичному значенню для всіх електродів із різними пластифікаторами (56 мВ/рС).

3.6. Дослідження залежності електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від вмісту пластифікатора

Було досліджено вплив вмісту пластифікатора на електрохімічні властивості сенсорів. Дані наведені в табл. 3.2. Графічна залежність зображена на рис. 3.2.

Таблиця 3.2.

Вплив вмісту пластифікатора на характеристики досліджуваних електродів

Вміст пластифікатора, ТКФ, %	Лінійність, моль/л	Крутизна, мВ/рС	Межа виявлення, моль/л
45	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	54	$2,88 \cdot 10^{-6}$
55	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	48	$3,98 \cdot 10^{-6}$
65	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	65	$1,47 \cdot 10^{-6}$

Із таблиці видно, що сенсори із вмістом пластифікатора 45-65 % володіють задовільними електрохімічними характеристиками. Проте найкращий результат у сенсору із вмістом пластифікатора 65 % ТКФ.

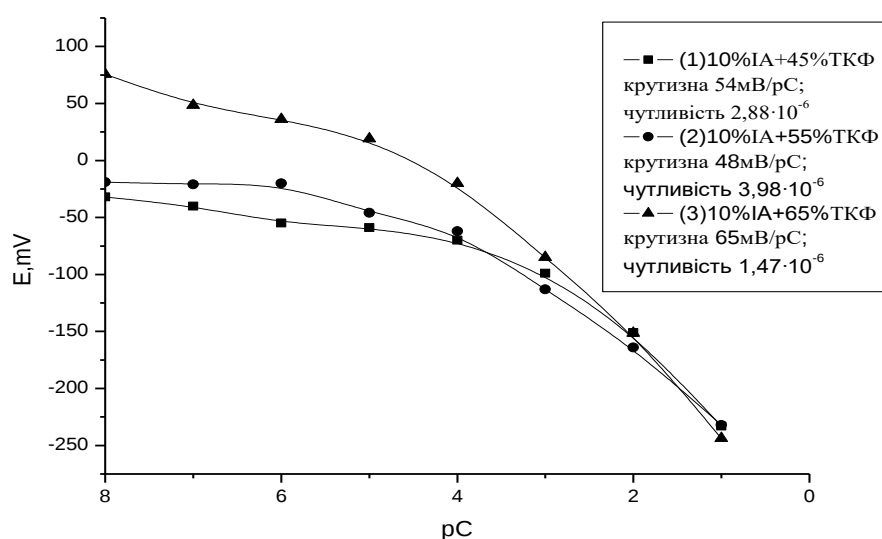


Рис. 3.2. Графічна залежність основних електрохімічних характеристик сенсору від вмісту пластифікатора

3.7. Дослідження залежності електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від вмісту електродоактивної речовини

Було досліджено вплив вмісту електродоактивної речовини на електрохімічні властивості виготовлених іоноселективних сенсорів. Дані подані в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Вплив вмісту електродоактивної речовини на характеристики досліджуваних електродів

Вміст ЕАР, %	Лінійність, моль/л	Крутизна, мВ/рС	Межа виявлення, моль/л
5	$9 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-1}$	61	$9,54 \cdot 10^{-5}$
7	$9 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-1}$	50	$7,58 \cdot 10^{-5}$
9	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	64	$3,09 \cdot 10^{-6}$
10	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	65	$1,47 \cdot 10^{-6}$
15	$9 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-1}$	61	$3,09 \cdot 10^{-6}$

Усі розроблені сенсори показали задовільні характеристики, оскільки крутизна досягає теоретичного значення і межа виявлення досягає порядку $n \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для подальших досліджень обраний сенсор із вмістом ЕАР 10 % та 65 % ТКФ.

3.8. Дослідження залежності електрохімічних властивостей іоноселективних сенсорів від рН

Найважливішим фактором, що визначає роботу більшості іоноселективних сенсорів, є кислотність середовища, яку зазвичай характеризують значенням рН. Це пояснюється тим, що в системі відбуваються хімічні взаємодії між компонентами мембрани, аналітом та йонами H_3O^+ чи OH^- , що може суттєво впливати на селективність і стабільність електродного відгуку. Тому було досліджено вплив величини рН на основні електродні характеристики ІСЕ на основі ІА із барвником бутилпродаміном С. Досліджено, що робочий діапазон застосування сенсору при рН 2-12. Графічна залежність зображена на рис. 3.4.

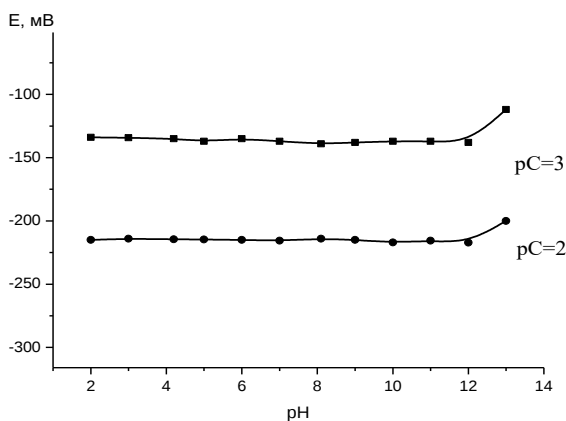


Рис 3.4. Графічна залежність електрохімічних характеристик електроду від рН розчину

3.9. Визначення селективності досліджуваних сенсорів методом "окремих розчинів"

Установлено, що селективність не залежить від природи та кількості пластифікатора, що входить до складу мембрани трийодидних сенсорів. Для усіх досліджуваних мембран селективність приблизно однакова. Розроблені сенсори селективні до Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , тартат, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іонів, глюкози, гліцину,

гістидину, аспіріну, значних кількостях Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- іонів, як видно із (рис.3.5).

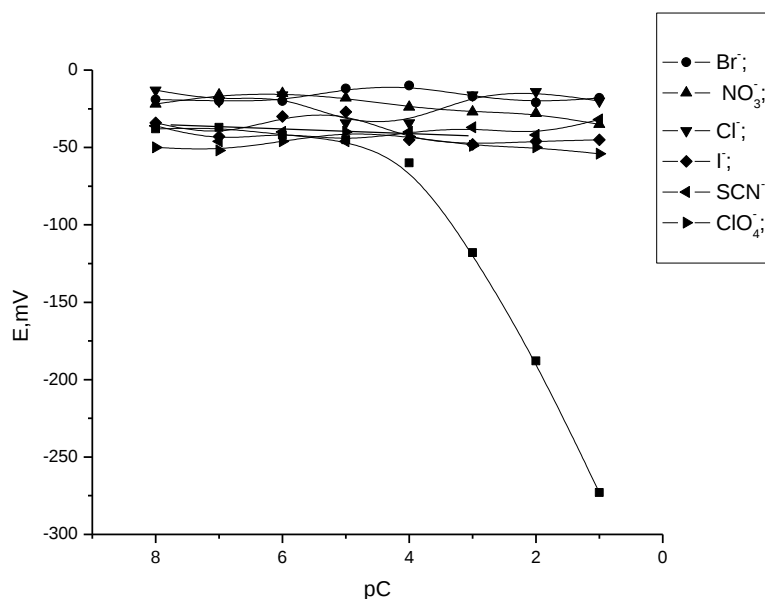


Рис. 3.5. Селективність трийодидного сенсору

3.10. Вплив внутрішнього розчину на електродні характеристики сенсорів

Нами було досліджено вплив внутрішнього розчину на електродні характеристики ІСЕ. В якості внутрішнього розчину використовували 10^{-2} та 10^{-3} розчин трийодиду калію. Дослідження показали, що в якості внутрішнього розчину краще використовувати 10^{-2} KI_3 , оскільки крутизна не тільки досягає теоретичного значення, але й перевищує його (68 мВ/рС) та межа визначення збільшується на порядок і становить $3,89 \cdot 10^{-7}$. Якщо в якості внутрішнього розчину використовувати 10^{-3} KI_3 , то крутизна становить 53 мВ/рС , а межа виявлення $6,3 \cdot 10^{-6}$, що видно з рис.3.6.

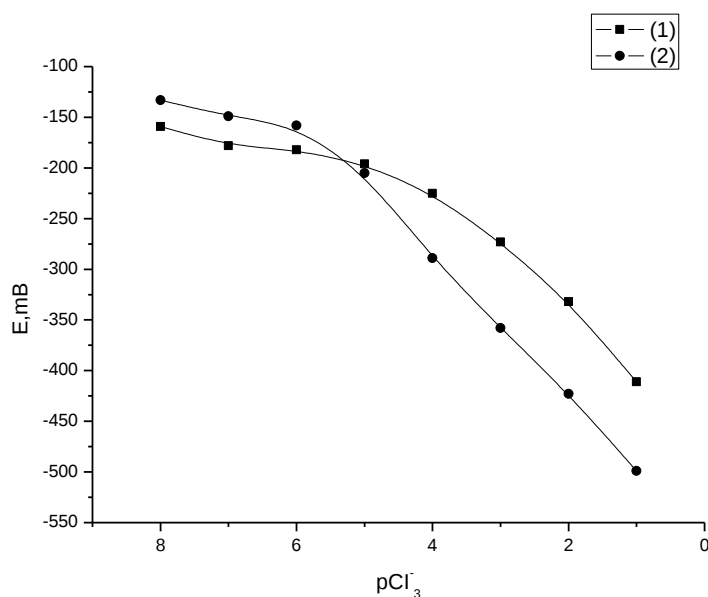


Рис. 3.6. Вплив внутрішнього розчину на електродний потенціал мембран (10%EAP, 0,1 г ПВХ, 65%ТКФ), 1- KI_3 , 2- KI_2

3.11. Час відклику сенсора

Вимірювали середній час, необхідний для того, щоб потенціал плівкового електроду досягнув значення, що відрізняється на ± 1 мВ від кінцевого рівноважного значення після занурення електроду в розчини трийодиду, час відклику для концентрацій $> 10^{-5}$ становить 2с; потенціал залишався постійним протягом 7хв.

3.12. Термічний аналіз іонного асоціату

Дослідити склад і структуру одержаного ІА можна за допомогою диференційно-термічного аналізу, який дозволить виявити термічну стійкість і характер розкладу комплексів. Дослідження проводили на дериватографі Паулік-Паулік-Ердей. Термограми записували на діаграмну стрічку, чутливість каналів ТГ – 50 або 100 мг, ДТГ – 100 МКВ, ДТА – 100 мкВ. Газоподібні продукти термолізу ідентифікували якісними реакціями.

Проводили термічний розклад ІА BR^+I_3^- в атмосфері повітря. Як видно з дериватограм (рис. 3.7.) та з (табл. 3.4)

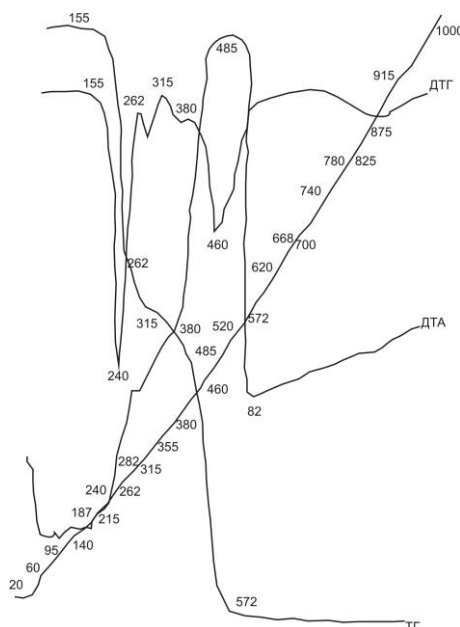


Рис. 3.7. Дериватограма іонного асоціату BR^+I_3^-

ІА BR^+I_3^- починає помітно розкладатися при температурі вищій ніж $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. При цьому спостерігається велика втрата маси і ендотермічний ефект при $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далі спостерігаються два невеликі екзотермічні ефекти з максимумом при $282\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $355\text{ }^{\circ}\text{C}$. Втрата маси на цьому етапі складає $52,5\%$, що може відповідати виділенню 2NH_3 , $4\text{C}_2\text{H}_4$, C_4H_8 , 2HI , які були ідентифіковані якісними реакціями. На останньому етапі в межах $380 - 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається згоряння ІА, яке супроводжується екзотермічним ефектом при температурі $485\text{ }^{\circ}\text{C}$ із значною втратою маси [60].

Таблиця 3.4

Термічний розклад синтезованого іонного асоціату

Сполука	Тем-ний інтервал, °C	T _{max} , °C	Втрата маси, %		Продукти виділення
			Екс.	Розр.	Твердий залишок
C ₃₂ H ₃₉ O ₃ N ₂ ⁺ ·I ₃	140 – 262	240, енд	42,50		2NH ₃ +
-	262 – 315	282, екз	5,50	52,50	4C ₂ H ₄
БР ⁺ I ₃ ⁻	315 – 380	355, екз	5,00		C ₄ H ₈ + 2HI
	380 – 720	485, екз	46,50	47,95	(20C + 7H + 3O + I)
Сумарна втрата маси			99,50	100,00	

Отже термічний аналіз підтвердив структуру синтезованого іонного асоціату.

3.13. Застосування розроблених електродів для потенціометричного визначення окисників

За допомогою трийодидного сенсору складу 10 % ІА трийодиду з основним барвником бутілпродаміном і 65 % пластифікатора ТКФ визначали ІО₃⁻, ІО₄⁻ та ВrО₃⁻ у модельних розчинах.

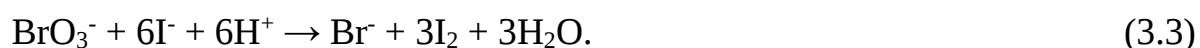
На аналітичних терезах зважували відповідну кількість досліджуваних окисників: IO_3^- , IO_4^- , ClO_3^- та BrO_3^- . Наважки солей відповідних аніонів кількісно переносили у колбу ємністю 50 мл, додавали 1 – 2 мл 0,2 моль/л розчину KI, 2 – 5 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти і дистильованою водою доводили до мітки. Як титрант використовували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Титрант додавали по краплях при безперевному перемішуванні. Фіксували зміну потенціалу індикаторного електроду після додавання титрант до досліджуваних розчинів. Результати визначення подано до табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Результати визначення аніонів IO_3^- , IO_4^- , ClO_3^- та BrO_3^- у модельних розчинах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Маса наважки, мг	Знайдено, мг	Метрологічні характеристики
42,10 NH_4IO_3	41,81	$\bar{X} = 41,81$; $S = 0,42$; $S_r = \pm 0,01$; $\Delta X = \pm 0,52$; $\varepsilon = 0,71 \%$
59,20 NaIO_4	58,41	$\bar{X} = 58,41$; $S = 0,05$; $S_r = \pm 0,01$; $\Delta X = \pm 0,69$; $\varepsilon = 1,35 \%$
76,40 KBrO_3	75,41	$\bar{X} = 75,41$; $S = 0,96$; $S_r = \pm 0,01$; $\Delta X = \pm 0,12$; $\varepsilon = 1,31 \%$
42,04 KClO_3	41,81	$\bar{X} = 41,81$; $S = 0,49$; $S_r = \pm 0,01$; $\Delta X = \pm 0,45$; $\varepsilon = 0,56 \%$

Реакції, що проходять між іонами IO_3^- , IO_4^- та BrO_3^- і калій йодидом можуть бути вираженні наступними рівняннями



Реакція між натрій тіосульфатом і Йодом проходить за рівнянням:



Встановлено, що аніон IO_3^- титрується при $\text{pH} = 5$, а IO_4^- титрується при $\text{pH} = 10$ та $\text{pH} = 5$. Тому дослідженні аніони можна визначати в сумішах

потенціометрично, розробленим трийодидним сенсором, регулюючи кислотність середовища. Результати визначення зведені до табл. 3.6.

Таблиця 3.6

**Результати визначення аніонів IO_3^- , IO_4^- при сумісній присутності
($n = 5$; $P = 0,95$)**

Введено, мг	Знайдено, мг			
	pH = 5		pH = 10	
	IO_3^-	IO_4^-	IO_3^-	IO_4^-
42,10 IO_3^- 59,20 IO_4^-	$\bar{X} = 41,81,$ $S = 0,42$ $S_r = \pm 0,01$ $\Delta X = \pm 0,52$ $\varepsilon = 0,71 \%$	$\bar{X} = 51,41$ $S = 0,06$ $S_r = \pm 0,01$ $\Delta X = \pm 0,69$ $\varepsilon = 1,35 \%$	-	$\bar{X} = 58,41$ $S = 0,06$ $S_r = \pm 0,01$ $\Delta X = \pm 0,69$ $\varepsilon = 1,35 \%$

3.14. Потенціометричне визначення йодатів у питній йодованій воді

Об'єктом аналізу була мінералізована вода „Йоданка”. Відбирали аліквоту від 5 – 25 мл досліджуваної проби, додавали 0,2 моль/л KI, розведеної сірчаної кислоти. Опускали індикаторний електрод і титрували розчином $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л натрієм тіосульфату. В якості порівняльної методики був обраний метод оснований на взаємодії KIO_3 з калій йодидом у кислому середовищі й титруванні йоду, що виділився, розчином натрій тіосульфату ДСТУ № 4307:2004 [61]. Методи визначення йодат-іона в продукті, йодованому йодатом калію. ДСТУ №4307:2004.

Таблиця 3.7

**Результати визначення вмісту йодату в йодованій питній воді
($n = 5$; $P = 0,95$)**

Назва і виробник	Склад	Регламентований вміст	Знайдено потенціометрично	Знайдено за ДСТУ № 4307:2004
Йоданка Павлівська ТОВ „Йоданка” Штучно насичена CO ₂	Гідрокарбонатна, хлоридно-гідрокарбонатна, натрієво-кальцієва	100 ± 10 мкг/ дм ³	$\bar{X} = 99,7$ $S = 0,0804$ $S_r = \pm 0,000807$ $\Delta X = \pm 0,1$ $\varepsilon = 0,31 \%$	$\bar{X} = 101,8$ $S = 0,4826$ $S_r = \pm 0,004707$ $\Delta X = \pm 0,6$ $\varepsilon = 1,81 \%$

Із табл. 3.7 видно, що запропонована методика дає кращі метрологічні характеристики в порівнянні із методикою ДСТУ № 4307:2004. Визначенню не заважають тартат-, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іони, глюкоза, гліцин, гістидин, аспірин, значні кількості Br⁻, I⁻, CN⁻, ClO₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺.

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний аналіз по темі роботи та встановлено необхідність створення нових методик визначення окисників.
2. Синтезовано і досліджено пластифіковані трийодид-селективні сенсори на основі іонного асоціату трийодиду з бутілродаміном С. Одержаний іонний асоціат, використано як електродоактивна речовина для виготовлення трийодид-чутливих сенсорів.
3. Оптимізовано склад розроблених трийодид-чутливих сенсорів та встановлено їх основні хіміко-аналітичні характеристики, оптимальну область рН. Встановлено, що лінійність електродної функції складає - $9 \cdot 10^{-6} \text{—} 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, межа виявлення - $3,09 \cdot 10^{-6}$ моль/л, крутизна електродної функції – 50 - 65 мВ/рС трийодид-іонів.
4. Досліджено селективність розроблених сенсорів методом „окремих розчинів”.
5. Встановлено час відклику для концентрацій $> 10^{-5}$ становить 2с; потенціал залишався постійним протягом 7хв.
6. Дослідження показали, що в якості внутрішнього розчину краще використовувати 10^{-2} KI₃, оскільки крутизна не тільки досягає теоретичного значення, але й перевищує його (68мВ/РС) та межа визначення збільшується на порядок і становить $3,89 \cdot 10^{-7}$.
7. Проведено термічний аналіз синтезованого іонного асоціату, що дало можливість дослідити його структуру та характер розкладу.
8. Розроблена методика потенціометричного визначення аніонів IO₃⁻, IO₄⁻, BrO₃⁻, яка апробована при їх визначенні у модельних розчинах та у йодованій питній воді при визначенні йодату.

ЛІТЕРАТУРА

1. Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry. – 11th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2018. – 1140 p.
1. Скоуг Д.А., Холлер Ф.Дж., Крауч С.Р. Принципи інструментального аналізу. – 7-е вид. – Belmont: Brooks/Cole, 2017. – 672 с.
2. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – 2nd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017. – 1600 p.
4. Величко О.М., Головка Л.Ф. Аналітична хімія: практикум. – Київ: Либідь, 2018. – 412 с.
5. Гудзь В.П., Дяченко А.М., Шевчук М.О. Неорганічна хімія : підручник. – Київ : Вища школа, 2021. – 512 с.
6. Кузнецова Н.В., Гладишев В.О. Основи неорганічної хімії : навч. посіб. – Львів : ЛНУ імені І. Франка, 2020. – 396 с.
7. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry. – 5th ed. – Harlow : Pearson Education Limited, 2018. – 1280 p.
8. Мельничук С.В., Коваль Л.М. Неорганічна хімія. Практикум. – Тернопіль : ТНТУ, 2022. – 214 с.
9. Christian G.D., Dasgupta P.K., Schug K.A. Analytical Chemistry. – 7th ed. – New York : Wiley, 2014. – 832 p.
10. Harris D.C. Quantitative Chemical Analysis. – 9th ed. – New York : W. H. Freeman, 2016. – 1036 p.

11. Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. Principles of instrumental analysis. – 7th ed. – Belmont : Brooks/Cole, 2017. – 672 p.
12. Скуріхін І.М., Троїцький В.М. Методи фотометричного аналізу. – Київ : Наукова думка, 2020. – 348 с.
13. Kormosh Z., Shevchuk M., Korolchuk S., Savchuk T., Suprunovich S. Photometric Extraction Detection of 2-Methyl-4-Chlorophenoxyacetic Acid in Water // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2022. – Vol. 44, No. 5. – P. 362–368.
14. Griess P. Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt Ueber einige Azoverbindungen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1879. – Vol. 12. – P. 426–428.
15. Patton C.J., Kryskalla J.R. Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory: Evaluation of alkaline persulfate digestion for determination of nitrogen and phosphorus in water // U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report. – 2011. – 51 p.
16. Liu J., Xu X., Wang J., Xu Z., Liu Y., Li X., Yang Q. Electrochemical H₂O₂ biosensor based on horseradish peroxidase encapsulated protein nanoparticles with reduced graphene oxide-modified gold electrode // Nano Convergence. – 2020. – Vol. 7, No. 1. – P. 25.
17. Kang X., Mai Z., Zou X., Cai P., Mo J. A sensitive nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Pt nanoparticles–graphene–chitosan nanocomposite // Analytical Biochemistry. – 2009. – Vol. 387, No. 2. – P. 268–273.
18. Shokrollahi A., Bahrami H., Faghieh-Mirzaei E., Ganjali M.R. Enzymatic recognition of hydrogen peroxide in human plasma samples using HRP immobilized on poly(arginine-toluidine blue)-Fe₃O₄ nanoparticles modified polydopamine // Analytica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 1182. – P. 338955.

19. Yang Y., Xu T., Wang X., Guo S., Xia H., Xu H. Improving stability of biosensor based on covalent immobilization of horseradish peroxidase by γ -aminobutyric acid and application in detection of H_2O_2 // *Microchemical Journal*. – 2019. – Vol. 148. – P. 360–366.
20. Liu Y., Zhan X., Cao X., Guo J., Zhang J., Xu Z. Recent advances in electrochemical sensing of hydrogen peroxide released from cancer cells // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, No. 9. – P. 1475.
21. Kumar A., Sahoo S., Banerjee R., Jha S., Mishra A., Dash J., Roy A. Black phosphorene–zinc oxide nanocomposite HRP biosensor for hydrogen peroxide detection // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13, No. 51. – P. 35152–35159.
22. Determination of trace perchlorate in river water by ion chromatography with online matrix removal and sample concentration // *Analytical Sciences*. – 2023. – Vol. 39, № 1. – P. 689-694.
23. Rapid determination of chlorate and perchlorate in tea by ion exchange chromatography–tandem mass spectrometry // *Chinese Journal of Chromatography*. – 2024. – Vol. 42, № 9. – P. 875-880.
24. An Ion Chromatography Method for Simultaneous Quantification of Chromate, Arsenate, Selenate, Perchlorate, and Other Inorganic Anions in Environmental Media // *Environmental Engineering Science*. – 2020. – Vol. 37, № 5. – P. 492-503.
25. Validation data for the determination of perchlorate in water using ion chromatography with suppressed conductivity detection // *Environmental Sciences Europe*. – 2016. – Vol. 28, Art. 26.
26. Simultaneous HPLC determination of peroxyacetic acid and hydrogen peroxide // *Talanta*. – 2011. – Vol. 87, № 1. – P. 147-154.

27. High-performance liquid chromatography using diode array detector and fluorescence detector for hydrogen peroxide analysis in processed fishery foods // Food Chemistry. – 2023. – Vol. 403. – Art. 134600.
28. High-performance liquid chromatography method for determination of hydrogen peroxide in aqueous solution and application to simulated Martian soil and related materials // Environmental Monitoring and Assessment. – 2013. – Vol. 185. – Art. 3749.
29. Harris D. A. Quantitative Chemical Analysis. — 9th ed. — New York : W. H. Freeman and Company, 2016. — 736 p.
30. Christian G. D., Dasgupta P. K., Schug K. A. Analytical Chemistry. — 7th ed. — Hoboken : Wiley, 2014. — 824 p.
31. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principles of Instrumental Analysis. — 7th ed. — Belmont : Brooks/Cole, 2017. — 672 p.
32. Liu X., He J., Yao S. Recent advances in amperometric sensors for hydrogen peroxide detection // Electroanalysis. — 2020. — Vol. 32, No. 8. — P. 1712–1725.
33. Yang Y., Zhang X., Sun H. Potentiometric sensors for environmental monitoring of oxidants: a review // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2019. — Vol. 287. — P. 267–279.
34. Ion chromatography for determination of inorganic anions in water samples // Analytical Sciences. — 2023. — Vol. 39, No. 2. — P. 123–132.
35. Determination of hydrogen peroxide and organic peroxides in food matrices by HPLC // Food Chemistry. — 2023. — Vol. 403. — P. 134216.
36. Advances in gas chromatography–mass spectrometry for trace oxidants analysis in atmosphere // RSC Advances. — 2023. — Vol. 13, No. 45. — P. 27651–27663
37. Xin Li. Spektrophotometric determination of IO_4^- by fading reaction of Chlorophosphonazo – pN with potassium periodate / Li Xin, Yan-Yun-Spou, Qi Chun-ne, Liu Xi-lin // Chem. Res. Chin. Univ. – 2001. № 3. – 210 p.

38. Xin Li. Spectrophotometric determination of IO_4^- by fading reaction of Chlorophosphonazo – pN with potassium periodate / Li Xin, Yan-Yun-Spou, Qi Chun-ne, Liu Xi-lin // Chem. Res. Chin. Univ. – 2001. № 3. – 210 p.
39. Xin Li. Spectrophotometric determination of IO_4^- by fading reaction of Chlorophosphonazo – pN with potassium periodate / Li Xin, Yan-Yun-Spou, Qi Chun-ne, Liu Xi-lin // Chem. Res. Chin. Univ. – 2001. № 3. – 210 p.
40. Kou Zong – yan. Spectrophotometric method for the, determination of oxidative jong with decoloring reaction ying HCPCF / Kou Zong – yan, Niu Ji – wei Wang Shu – uen, Gong Xiaomiyg, Kou Ming – ze // Chem. Res. Chin. Univ. – 2001. № 3. – 211 p.
41. Chayemi J. Simultaneous kinetic spectrophotometric deterumination of periodate and iodate based of their reaction with pyragallol red in acidie media by chemometrics methods / J. Chayemi, S. Saaidpour, A. Ensafi // Anal. Chim. Acta. – 2004. № 1. – P. 119-126.
42. Bulusu S. Detection and determination of periodate and iodate in strong phosphoric acid mediyum / S. Bulusu, M. V. Rao, V. S. Athe. // J. Inst. Chem. (India). – 1988. № 2. – 50 p.
43. Базель Я. Р. Аналітичне застосування реакцій хлорату (VII) з основними поліметиновими барвниками / Я. Р. Базель // Укр. хим. журнал. - 1998. - Т.64, № 1. - С. 62 - 66.
44. Narayana B. Spectrophotometric method for the determination of iodate usingvmethylene blue as chromogenic reagen / B. Narayana, C. Pasha, T. Cherian, M. Mathew. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2006. – Vol. 20, № 1. – P. 143 – 147.
45. Afkhami A. Sensitive Kinetic-Spectrophotometric Determination of Iodate in Iodized Table Salt Based on Its Accelerating Effect on the Reaction of Bromate with Chloride Ion in the Presence of Hydrazine / A. Afkhami, F. Mosaed. // Anal. Sci.– 2002. – Vol. 18. – P. 667 – 670.
46. Білик В. М. Визначення йодид- та бромід- іонів спектрофотометричним та спектрофлуориметричним методами з застосуванням електрохімічного окиснення :

автрореф. дис. на здобуття ступеня кандидата хім. наук спец. 02.00.02. “ Аналітична хімія” / В. М. Білик. – Харків, 2008. – 18 с.

47. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення броматів (V) N, N – діетиланіліном) / О. А. Запорожець, О. С. Погребняк, М. М. Візір. // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 48 – 55.

48. Дрозд А. В. Кулонометричне визначення концентрацій йодид – та бромід – іонів у воді високої мінералізації / А. В. Дрозд, В. М. Білик // Вісник УжнУ. – 2003. – Випуск 9. – С. 102 – 105.

49. Van Staden J. F. Spectrophotometric determination of bromate by sequential injection / J. F. Van Staden, L. V. Mulaudzi, R. I. Stefan. // Talanta. – 2004. – Vol. 64, № 5. – P. 1196 – 1202.

50. Білик В. М. Визначення йодид- та бромід- іонів спектрофотометричним та спектрофлуориметричним методами з застосуванням електрохімічного окиснення : автрореф. дис. на здобуття ступеня кандидата хім. наук спец. 02.00.02. “ Аналітична хімія” / В. М. Білик. – Харків, 2008. – 18 с.

51. Зайцев В. М. Сорбція мікрокількостей BrO_3^- та Br^- - іонів на аніонітах АВ-17 та октадецилдиметил-γ-амінопропілкремнеземі / В. М. Зайцев, М. Ф. Зуй, Л. А. Сливчук, В. І. Терда. // Методы и об'єкти хімічного аналізу. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 28 – 33.

52.Іванов І. І., Петрова О. О. Сучасні методи визначення броматів у водних розчинах. // Журнал аналітичної хімії. — 2023. — Т. 78, № 2. — С. 123–130.

53.Сидоренко В. В., Мельник Т. Т. Спектрофотометричні методи аналізу броматів. // Хімічний журнал. — 2022. — Т. 88, № 4. — С. 45–52.

54. Коваленко С. С., Шевченко Н. Н. Екстракційно-фотометричні методи визначення броматів. // Вісник хімії. — 2021. — Т. 65, № 3. — С. 78–85.

55. Дмитрієв О. О., Грищенко І. І. Кулонометричні методи визначення бромиду. // Аналітична хімія. — 2020. — Т. 72, № 1. — С. 34–40.

56. Павленко Л. Л., Кузьменко О. О. Проточно-інжекційні методи визначення бромат-іонів. // Хімічна технологія. — 2019. — Т. 54, № 2. — С. 56–62.
57. Смирнова Т. Т., Литвиненко В. В. Комбіновані методи аналізу броматів. // Журнал прикладної хімії. — 2018. — Т. 91, № 5. — С. 112–118.
58. Федорова О. О., Шевчук І. І. Кінетичні методи визначення броматів. // Вісник хімії та хімічної технології. — 2017. — Т. 60, № 4. — С. 89–95.
59. Кравченко Н. Н., Бондаренко Л. Л. Методика визначення броматів за допомогою йодидів. // Хімічна аналітика. — 2016. — Т. 55, № 3. — С. 23–29.
60. Савчук Т., Корольчук С., Гудим Д., Цалковський Н. Термічний аналіз як спосіб дослідження складу йонного асоціату. VIII Міжнародна науково-практична конференція *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи* (18-19 травня 2024 року). Матеріали конференції. Луцьк: ІВВ НТУ, 2024. 137с.
61. Сіль йодована. Технічні умови: ДСТУ № 4307:2004. — [Чинний від 2005-01-07]. — К. : Держспоживстандарт України, 2005. — 24 с. — (Національний стандарт України).

