Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 85–91.

Определение алюминия в природных водах тест-полосами на основе алюминона

В. М. Островская[1], Е. А. Решетняк[2], Н. Н. Немец[2], В. Н. Шевченко[2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, 119991 Москва; e-mail: ostr@igic.ras.ru
[2]Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61077 Харьков; e-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua

Поступила: 06 февраля 2008 / Принята к опубликованию: 23 февраля 2009

Для визуального тест-определения алюминия(III) в водных средах предложены реагентные индикаторные бумаги РИБ-Алюминий-Тест, полученные смешанной иммобилизацией (ковалентной и адсорбционной в молярном соотношении 1 : 5) алюминона на хроматографической эпоксидированной бумаге. Оценены значения предела определения (3,7 мкг/л) и предела обнаружения (3,1 мкг/л) алюминия в режиме концентрирования (анализируемый раствор прокачивали со скоростью 3 мл/30 с через реакционную зону РИБ). Показана возможность определения Al(III) в природных водах сложного состава без предварительного разложения пробы. Растворы, используемые для приготовления цветовой шкалы, должны содержать такое же количество фторидов, что и анализируемые пробы.

Ostrovskay V.M., Reshetnyak E.A., Nemets N.N., Shevchenko V.N. The determination of aluminium in natural waters by test-stripe on the base aurintricarboxylic acid *– The indicator paper RIP-Aluminium-Test, which were obtained by mixed immobilization (covalent and adsorptive in molar ratio 1:5) of aurintricarboxylic acid on chromatographic epoxy paper, are offered to a visual test-determination of aluminium(III) in water environments. The limit of detection (3,1 mkg/l) and limit of determination (3,7 mkg/l) of aluminium for the case of concentration (an analyzed solution pumped through reactionary zone of RIP with a speed of 3 ml/30 s) are evaluated. The opportunity of determination of Al(III) in natural waters of complex composition without preliminary sample decomposition is shown. The solutions used for preparation of a color scale, should contain the same quantity of fluorides, as analyzed samples.*

Ключевые слова: *алюминий, тест-определение, алюминон, реагентная индикаторная бумага*
Keywords: *aluminium, test-determination, aurintricarboxylic acid, reagent indicator paper*

Для экспрессного определения алюминия(III) в объектах окружающей среды известны тест-системы на основе индикаторной бумаги [1–6], ксерогелей [7, 8], искусственных и натуральных волокон [9]. В качестве реагентов использованы хорошо зарекомендовавшие себя в фотометрии красители: аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты (алюминон) [1, 2, 5, 6], хромазурол S [4, 8, 9], сульфохром [7], тиазолилазопирокатехин [3]. Для улучшения аналитических характеристик реагентов, более прочного их удерживания на носителе, снижения предела обнаружения алюминия реагенты сорбировали в виде ассоциатов с катионными или неионогенными поверхностно-активными веществами [3, 4, 7–9]. При пропускании 20 мл исследуемого раствора за определенное время через тест-устройство с индикаторной бумагой или тканью диапазон определяемого содержания алюминия составил 0,001–0,5 мг/л [3] и 0,005–1,0 мг/л [9] соответственно.

При импрегнировании бумаги алюминоном получены реагентные индикаторные бумаги (РИБ) с невысокой чувствительностью – 10 мг/л [1] и 5 мг/л [2]. Для определения алюминия в водах на уровне и ниже его предельно допустимой концентрации (ПДК)[1] предложенные РИБ оказались непригодными, т.к. при пропускании пробы воды через бумагу алюминон легко вымывался с целлюлозной основы.

Известно, что ковалентная иммобилизация уменьшает вымывание регента с поверхности сорбента при концентрировании пробы, усиливает конт-

[1] ПДК иона алюминия по токсикологическим показателям в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,2 мг/л [10, 11], с учетом валового содержания всех форм — 0,5 мг/л [12]; в водных объектах рыбохозяйственного значения с учетом валового содержания всех форм — 0,04 мг/л [12, 13].

© В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.Н. Немец, В.Н. Шевченко

растность и селективность реакции [5]. Наша попытка получить индикаторные полосы путем ковалентной хемосорбции алюминона на эпоксидированной бумаге и его принудительной координации с алюминием 1 : 1 (непривитой реагент отмывали) не дала ожидаемых результатов. При тестировании алюминон не вымывался с РИБ, но индикаторная полоса не давала с алюминием контрастной тест-реакции, реакционная зона практически не окрашивалась в красный цвет. Отсутствие видимой тест-реакции исключало ожидаемое эквимолярное соотношение алюминий : привитой реагент в комплексе на бумаге. Ранее спектрофотометрическими методами было установлено, что в водных растворах при pH 4,7 алюминий с алюминоном образует комплекс состава 1 : 1, константа устойчивости которого равна $3 \cdot 10^5$ [14, 15] (это значение константы вошло в справочное издание IUPAC [16]).

В случае смешанной иммобилизации алюминона на бумаге – ковалентной и адсорбционной – РИБ с Al(III) дала чувствительную реакцию, появилась четкая, устойчивая, не размываемая окраска реакционной зоны. Именно такую индикаторную бумагу на основе композиции адсорбированного и ковалентно иммобилизованного алюминона нами предложено использовать для тест-определения Al(III) в водных средах.

Материалы и методики исследований

Реагенты и растворы

В работе использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а., все растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрацию Al^{3+} в исходном растворе нитрата алюминия устанавливали обратным комплексонометрическим титрованием [17]. Водный раствор персульфата аммония с массовой долей $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,33% готовили по навеске. Раствор эриохромцианина R с концентрацией 0,7 мг/л готовили по следующей методике [18]: 0,35 г сухого эриохромцианина R растворяли в 1 мл концентрированной азотной кислоты, добавляли 30 мл воды и 0,15 г карбамида, раствор оставляли на сутки, а затем разбавляли водой до 500 мл. Полученный раствор был устойчив в течение трех месяцев.

Для приготовления буферных растворов с pH 5 и 6 использовали одномолярные растворы уксусной кислоты (HAc) и NaOH. Буфер регулирования общей ионной силы (БРОИС) готовили по методике, приведенной в [19]; буфер содержал HAc, ацетат натрия, NaCl и ЭДТА в качестве комплексообразующей добавки. Значение общей ионной силы в приготовленном растворе БРОИС составило 1,5 моль/л, pH — 5.

Аппаратура

Поглощение растворов измеряли на фотоколориметре КФК-3. Коэффициенты диффузного отражения реагентных бумаг регистрировали на рефлектометре-колориметре МУЛЬТИЭКОТЕСТ.

Содержание фторидов в пробах воды определяли потенциометрически с твердофазным F^--селективным электродом (тип EF-N), pH в растворах контролировали со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07, измеряя э.д.с. по компенсационной схеме с pH–метром-милливольтметром pH–121 относительно полуэлемента сравнения ЭВЛ-1М3.

Процедуры

Изготовление индикаторных полос РИБ-Алюминий-Тест. Бумагу-основу для экспресс-тестов с удельной поверхностью 80 г/м^2 по ТУ 13–730800–721–85, содержащую 95% α-целлюлозы, пропитывали 12%-ным спиртово-водным (объемное соотношение спирт : вода = 6 : 4) раствором NaOH, растворитель удаляли и полученную бумагу на основе натрий-целлюлозы заливали эпихлоргидрином (водно-спиртовый раствор 1,2-эпокси-3-хлорпропана), в который предварительно добавляли 15-краун-5. Через сутки бумагу отделяли от эпихлоргидрина, сушили при температуре 80–90°C до воздушно-сухого состояния, пропитывали водным 0,1%-ным раствором алюминона и вновь сушили при указанной температуре. Получали реагентную индикаторную бумагу белого цвета с желтоватым оттенком, ее разрезали на индикаторные полосы размером 9,8×40 мм на установке размерной резки. Желтоватый оттенок бумаги исчезал после погружения РИБ в буферный раствор с pH 5. Бумага при взаимодействии с раствором Al(III) образовывала продукт тест-реакции красного цвета.

РИБ можно использовать в разных условиях: погружать индикаторную полосу на короткое время в анализируемый раствор либо прокачивать раствор через реакционную зону РИБ.

Тест-определение алюминия с помощью индикаторных полос РИБ-Алюминий-Тест вели при pH 5 в динамическом режиме. Через реакционную зону бумаги диаметром 6 мм в течение 30 с прокачивали в камеру карманного концентрирующего устройства [5] 3 мл анализируемого раствора. Через 5 мин сравнивали окраску реакционной зоны с цветовой шкалой, соответствующей массовой концентрации алю-

миния в растворе, мкг/л: 0, 10, 20, 40, 80, 160. В случае необходимости градуировочные растворы содержали такое же количество фторидов, что и анализируемые пробы.

При *ионометрическом определении фторидов* к 20 мл стандартного (NaF) или анализируемого раствора добавляли 5 мл БРОИС, после перемешивания в раствор погружали F^--селективный электрод с полуэлементом сравнения и измеряли э.д.с. [19].

Спектрофотометрическое определение алюминия с эриохромцианином R проводили в соответствии с [20]. Для приготовления градуировочных растворов в диапазоне концентраций алюминия 10–150 мкг/л в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили необходимые объемы исходного раствора $Al(NO_3)_3$, 0,5 мл раствора эриохромцианина R и доводили общий объем до метки буферным раствором с pH 6. Чтобы исключить погрешность, обусловленную нестабильностью раствора сравнения, все растворы фотометрировали при 535 нм через 30 минут после их приготовления относительно воды. Поглощение эриохромцианина R в холостом растворе вычитали из поглощений градуировочных и анализируемых растворов [21].

Подготовку образцов проб природной воды к анализу вели в соответствии с [20]: в стаканчик вместимостью 100 мл наливали 50 мл исследуемой пробы и добавляли 1 мл свежеприготовленного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор выпаривали до белых густых паров (почти досуха), стаканчик охлаждали, стенки смывали дистиллированной водой (20 мл) и повторяли выпаривание. К влажному охлажденному остатку приливали порциями 30 мл подкисленной дистиллированной воды (0,3 мл 0,1 моль/л HCl на 100 мл воды). Раствор нейтрализовали щелочью до pH~6 и добавляли 0,1 г аскорбиновой кислоты. Полученный раствор количественно переносили из стаканчика в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили общий объем до метки буферным раствором с pH 5 (в случае дальнейшего тест-определения) либо добавляли 1 мл раствора эриохромцианина R и доводили до метки буферным раствором с pH 6 (в случае дальнейшего фотометрирования).

Результаты и их обсуждение

Состав продукта тест-реакции.

Выбирая оптимальные условия тест-реакции, при изготовлении РИБ варьировали молярные соотношения адсорбционно (L_a) и ковалентно (L_k) закрепленного алюминона. Количество иммобилизованного реагента определяли весовым и фотометрическим методами. При соотношениях $n(L_a) : n(L_k)$ менее 5 : 1 окраска бумаги становилась менее интенсивной, а при соотношениях более 9 : 1 алюминон частично вымывался из бумаги. Представленная на рисунке зависимость интенсивности окраски РИБ от соотношения общих количеств вещества алюминона (L_{a+k}) и алюминия на бумаге имеет максимум, который соответствует соотношению $n(L_{a+k}) : n(Al) = 1 : 1$ (зависимость 2). Проекция максимума кривой (2) на линейную зависимость (1) отвечает точке $n(L_a) / n(L_k) = 5$, т.е. адсорбционно закрепленного алюминона на бумаге в пять раз больше по сравнению с ковалентно привитым. Таким образом, мы убедились, что в выбранных условиях изготовления бумаги и проведения тест-определения соотношение металл : реагент в продукте реакции соответствует 1 : 1.

Интервал ненадежности обнаружения[2] и предел определения Al(III) с использованием РИБ-Алюминий-Тест.

Интервал концентраций алюминия, в котором имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений появления красной окраски реакционной зоны РИБ, выявили с помощью группы независимых наблюдателей. Интервал оказался достаточно узким и охватывал диапазон 2,30–3,14 мкг/л. Относительная ширина интервала, равная отношению разности верхней и нижней границ к значению нижней границы диапазона концентраций, соответствует значению 0,36. Малая ширина интервала ненадежности говорит о хороших аналитических свойствах выбранной тест-реакции и свидетельствует об устойчивости тест-системы к внешним воздействиям [24, 28].

Предел определения аналита, согласно [29], — это “наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества или материала с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности”. Ранее такое же толкование имела метрологическая характеристика “ниж-

[2]Интервал ненадежности — это интервал концентраций аналита, в котором методика обнаружения для части идентичных проб приводит к положительному заключению о присутствии аналита, а для части — к отрицательному [22, 23]. Более 50-ти лет назад этот интервал концентраций аналита Н.П. Комарь называл “областью ненадежной реакции” [24], это название мы использовали в своих предыдущих работах [25–28].

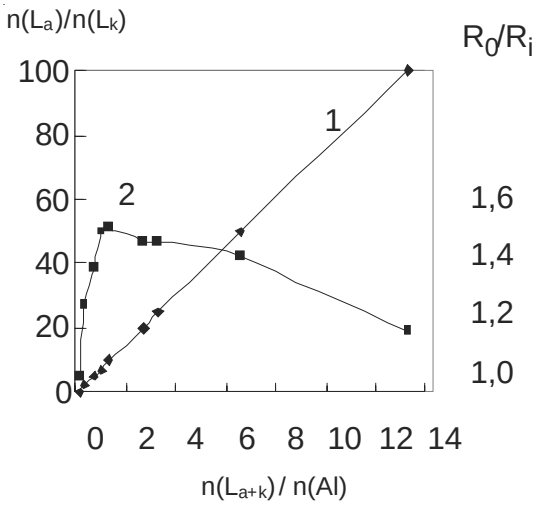

Рис. Изменение соотношения количеств вещества адсорбционно (L_a) и ковалентно (L_k) закрепленного алюминона на индикаторной полосе (1) и зависимость интенсивности окраски РИБ (2) от соотношения общих количеств вещества алюминона (L_{a+k}) и алюминия на бумаге.
R_0 и R_i — коэффициенты диффузного отражения РИБ до и после образования комплекса; λ = 565 нм; в растворе $c(Al^{3+})$ = 0,3 мг/л.

няя граница определяемых содержаний" [30, 31]. Ее обозначали $c_н$ и относили, обычно, к результату определения с погрешностью 33%. Подход к оценке $c_н$ для методик тест-определений с использованием цветовой шкалы изложен в работах [25, 26, 28], он сводится к экспериментальной оценке стандартного отклонения визуального определения аналита (s_c) вблизи искомой концентрации. Утроенная величина s_c приравнивается значению $c_н$.

За ориентировочное значение предела определения алюминия мы приняли концентрацию, равную 3,14 мкг/л (это значение ограничивало "сверху" интервал ненадежности). Приготовили цветовую шкалу сравнения, соответствующую содержанию алюминия в растворе: 0, 3,14 и 6,28 мкг/л; и контрольный образец РИБ, отвечающий раствору с заданной концентрацией 3,74 мкг/л. Приготовление шкалы и контрольного образца повторили трижды. Используя цветовую шкалу, наблюдатели оценили содержание алюминия в растворе. Из 51 результата определений вычислили s_c и $c_н$. Искомый предел визуального определения алюминия составил 3,72 мкг/л (табл. 1).

Предел обнаружения Al(III) с использованием РИБ-Алюминий-Тест

Для оценки предела обнаружения алюминия, c_{min}, применяли метод, ранее использованный для различных тест-систем [23, 25–28]. Выявленный интервал ненадежности разбили на 12 уровней концентраций алюминия с шагом Δ_c = 0,06 мкг/л. Алгоритм оценки c_{min} предусматривает условие: минимальная разница между уровнями концентраций (Δ_c) должна превышать утроенное стандартное отклонение концентрации приготовленных растворов ($3s_v$). Мы использовали поверенную мерную посуду, и при четырехкратном разбавлении исходного раствора $Al(NO_3)_3$ относительная погрешность концентрации не превысила 0,8%. Для указанного интервала концентраций значение $3s_v \le 0{,}03$ мкг/л, а $\Delta_c > 3s_v$.

Для каждого значения концентрации получили 50 результатов трех серий наблюдений. Серия от серии отличалась повторением эксперимента для получения окрашенных РИБ, использовали новые порции растворов и новые образцы индикаторных полос. Вычислили частоты обнаружения Al^{3+} в каждой серии: $P(c_k) = n_k/N_k$, где n_k – число положительных наблюдений, N_k – общее число испытаний для концентрации c_k в серии. Значения частот усреднили по сериям, вычисляя $\overline{P(c_k)}$ и стандартные отклонения

Таблица 1. Результаты экспериментальной оценки предела определения алюминия с использованием РИБ-Алюминий-Тест (N = 51)

$c(Al^{3+})$, мкг/л		Число определений	s_c, мкг/л	$c_н = 3s_c$, мкг/л
Введено	Найдено с использованием цветовой шкалы			
3,74	1,57	4	1,24	3,72
–"–	3,14	26		
–"–	4,67	16		
–"–	6,28	5		

частот. Проверили соответствие зависимости $P(c_k)$ функциям известных распределений, используя статистические критерии. Мы установили, что экспериментальную зависимость частот обнаружения алюминия в интервале ненадежности одинаково хорошо описали функции нормального, логнормального распределений и функция распределения Вейбулла. Это характерно для тест-систем с узким интервалом ненадежности [27]. При P(c) = 0,95 во всех случаях были получены близкие значения c_{min}. Окончательную оценку предела обнаружения алюминия, равную 3,10 мкг/л, получили, пополнив эксперимент до 80 результатов наблюдений.

Результаты определения алюминия спектрофотометрическим и тестовым методами

Правильность методики тест-определения алюминия с помощью индикаторных полос РИБ-Алюминий-Тест установили на стандартных растворах методом "введено-найдено" (табл. 2). Задавая содержание алюминия в растворах 40 и 80 мкг/л, пользовались цветовой шкалой сравнения, соответствующей концентрациям, мкг/л: 0, 18, 35, 70 и 140.

В природных поверхностных водах и почвенных вытяжках алюминий встречается в виде фторидных, фосфатных, полифосфатных и гидроксокомплексов [32]; алюминий может образовывать (как и другие металлы [33]) растворимые соединения с органическими веществами, в частности, с гуминовыми кислотами. Для разрушения органических соединений пробы природной воды обычно подвергают обработке окислителями и растворами сильных кислот с последующим выпариванием воды [20, 34, 35]. Процедура выпаривания раствора пробы с дальнейшей обработкой остатка раствором HCl позволяет устранить мешающее влияние фторидов на дальнейшее фотометрическое определение алюминия с эриохромцианином R или с алюминоном, а введение в растворы перед фотометрированием аскорбиновой кислоты — влияние Fe(III) и Mn(II) [20, 36]. В монографии [36] Тихонов В.Н. отмечает, что определению алюминия с алюминоном не мешают анионы Cl^-, NO_3^- и SO_4^{2-} при их высоком содержании в водах – 12, 60 и 36 г/л соответственно.

Таблица 2. Результаты определения алюминия в стандартных растворах методом "введено-найдено" в отсутствие (1, 2) и в присутствии (3–6) фторидов с использованием РИБ-Алюминий-Тест ($c(F^-)$ = 700 мкг/л; n = 5, P = 0,95)

Раствор	Содержание Al(III), мкг/л		s_r
	Введено	Найдено	
1	40	44 ± 19	0,16
2	80	82 ± 19	0,09
3	25	26 ± 9	0,13
4	35	32 ± 13	0,15
5	50	54 ± 13	0,09
6	60	63 ± 18	0,10

В качестве объекта анализа в нашей работе были выбраны пробы подземных попутно-пластовых вод (воды глубокого залегания) восточной части Днепровско-Донецкого водонапорного бассейна. Эти воды относятся к сульфатно-гидрокарбонатному типу с высокой минерализацией и pH ~ 5–6. Растворимые органические вещества и фосфаты в них практически отсутствуют; основными химическими формами алюминия, отвечающими за его миграцию, являются фторидные и гидроксокомплексы. Средняя (фоновая) концентрация фтора меняется от 300 до 600 мкг/л; тяжелых металлов (меди, никеля, кобальта) — от 1 до 5 мкг/л, цинка — от 20 до 40 мкг/л, марганца — от 60 до 110 мкг/л, железа — от 10000 до 15000 мкг/л; концентрация хлоридов, сульфатов и нитратов не превышает указанных выше значений [36]. Таким образом, основными мешающими компонентами при определении алюминия в пробах подземной воды являются Fe(III), Mn(II) и фториды; для устранения их влияния достаточно проводить разложение проб с персульфатом и добавлять аскорбиновую кислоту перед анализом.

Исследована возможность визуального тестирования алюминия в пробах без предварительного разложения матрицы, т.е. на фоне фторидов. Было установлено, что наличие фторидов в растворах приводило к небольшому снижению интенсивности окраски комплекса алюминия с алюминоном на бумаге. Для компенсирования этого эффекта в растворы, используемые для приготовления шкалы, вводили такое же количество NaF, что и в анализируемые растворы (содержание фторида соответствовало почти максимальному уровню, встречающемуся в подземных водах сульфатно-гидрокарбонатного типа). Отношение количеств вещества фтора и алюминия в растворах, n(F) / n(Al), варьировали от 10 до 40. Как видно из данных табл. 2, присутствие фторидов в растворах не привело к увеличению погрешности тест-определения алюминия.

В табл. 3 приведены результаты определения алюминия двумя методами в пробах природной воды, взятых из разных источников: первая проба отобрана на глубине 1500 метров в районе Молодовского газокон-

Таблица 3. Результаты определения алюминия в пробах природной воды спектрофотометрическим и тестовым методами (P = 0,95)

Объект анализа	Условия определения	c(F^-), мкг/л	Тест-метод (n = 5)		Спектрофотометрия (n = 3)	
			c(Al(III)), мкг/л	s_r	c(Al(III)), мкг/л	s_r
Проба № 1	Без разложения матрицы	630	25 ± 11	0,16	н/о	—
	С разложением матрицы	н/о	24 ± 9	0,14	22 ± 3	0,03
Проба № 2	Без разложения матрицы	555	13 ± 6	0,18	н/о	—
	С разложением матрицы	н/о	13 ± 5	0,14	12,4 ± 1,5	0,03
Проба № 3	Без разложения матрицы	57	26 ± 7	0,10	24 ± 5	0,04
	С разложением матрицы	н/о	28 ± 13	0,13	30 ± 6	0,05

Примечание: н/о – не обнаружено.

денсатного месторождения, вторая — на глубине 3700 метров в районе Борисовского месторождения, третья – колодезная вода, отобранная возле железнодорожной станции "Рассвет" Харьковского района. Определение проводили с разложением и без разложения матрицы персульфатом аммония. Концентрацию фторидов в водах определяли ионометрически. В первых двух пробах фторидов оказалось почти в 10 раз больше, чем в третьей. При таком содержании фторидов (n(F)/n(Al)≈35) определение алюминия с эриохромцианином R возможно только с предварительным разложением матрицы. При соотношении n(F)/n(Al)≈4 (проба № 3) содержание алюминия в пробе удалось установить двумя методами без разложения матрицы.

Тестовый метод дал воспроизводимые результаты в двух вариантах пробоподготовки. Это доказывает, что тест-определению алюминия при его содержании в растворе в несколько раз ниже ПДК не мешают 35-кратные избытки фторида.

Заключение

Представленные в статье результаты показывают, что использование нового подхода к созданию тест-средства на основе композиции из адсорбированного и ковалентно иммобилизованного алюминона на хроматографической эпоксидированной бумаге позволило получить индикаторные полосы РИБ-Al-Тест для определения микроколичеств алюминия в водных средах.

Визуальное тестирование Al(III) в подземных водах высокой минерализации можно проводить с использованием РИБ-Al-Тест без предварительного разложения матрицы, если цветовая шкала сравнения приготовлена на фоне NaF.

Литература

1. *Merckoquant®*. Chemical microchips for analysis you take in your stride, Merck KgaA, 1999.
2. *Merckoquants-Tests.* Teststabchen zur halbquantitativen Bestimmung von Ionen und Verbindungen, Merck. Darmstadt. S. 96.
3. *Амелин В.Г., Иванов В.М.* Тест-метод анализа с применением иммобилизованных на бумаге ассоциатов азопроизводных пирокатехина, триоксифлуоронов с цетилпиридинием и их хелатов с ионами металлов // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 4. – С. 411–418.
4. *Наджафова О.Ю., Лагодзинская С.В., Сухан В.В.* Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 2. – С. 201–205.
5. *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* Вода. Индикаторные системы. – Москва, 2002. – 226 с.
6. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. — М.: Изд. "Эдиториал УРСС", 2002. — 302 с.
7. *Козлова Л.М., Мызникова И.В., Моисейкина Н.А.* Тест-определение алюминия(III) в природных водах с сульфохромом, иммобилизованным на ксерогеле кремниевой кислоты // Тез. докл. I Всерос. Симпозиума "Тест-методы химического анализа". – Москва. – 2001. – С. 39.
8. *Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Чуднова Ю.Г.* Аналитические возможности ксерогелей на основе опоки и силикатного клея с иммобилизованным хромазуролом S // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 5. – С. 475–479.
9. *Амелин В.Г., Ганькова О.Б.* Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ // Журн. аналит. химии. – 2007. – 62, № 3. – С. 318–323.
10. *Вода* питна. Нормативні документи: довідник у 2 т. / За ред. В.І. Іванова. – Львів: НТЦ «Леонорм-стандарт», 2001. – Т. 1. – 260 с.
11. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам / Энциклопедический справочник. – М.: Госстандарт

России, 1995. — 618 с.
12. *Контроль* химических и биологических параметров окружающей среды. / Под ред. Исаева Л.К. — СПБ, Эколого-аналитический информационный центр "Союз", 1998. — 896 с.
13. *Васюков А.Е., Бланк А.Б.* Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов. Харьков: "Институт монокристаллов", 2007. — 256 с.
14. *Тихонов В.Н.* О составе и устойчивости комплекса алюминия с алюминоном // Журн. аналит. химии. – 1976. – 31, № 9. – С. 1124–1127.
15. *Тихонов В.Н.* Исследование механизма взаимодействия алюминия с алюминоном // Изв. высш. уч. завед. Химия и химическая технология. – 1977. – 20, № 7. – С. 987–990.
16. *Hulanicki A., Glab S., Ackermann G.* Complexiметric indicators: characteristics and applications // Pure & Appl. Chem. – 1983. – 55, № 7. – P. 1137–1230.
17. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 536 с.
18. *Вода* питна. Нормативні документи: довідник у 2 т. / За ред. В.І. Іванова. – Львів: НТЦ «Леонорм-стандарт», 2001. – Т. 2. – 234 с.
19. *Мидгли Д., Торренс.* Потенциометрический анализ воды. – М.: Мир, 1980. — 518 с.
20. *Унифицированные* методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. – Москва, 1987. – 592 с.
21. *Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Харченко О.В.* Определение различных форм соединений алюминия в почвах // Вестн. Харьк. ун-та. Сер. Химия. – 1999. – Вып. 3(26), № 437. – С. 87–93.
22. *Мильман Б.Л., Конопелько Л.А.* Неопределенность результатов качественного химического анализа. Общие положения и бинарные тест-методы // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 12. – С. 1244–1258.
23. *Холин Ю.В., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Решетняк Е.А., Бугаевский А.А., Логинова Л.П.* Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. Х.: Тимченко, 2008. – 128 с.
24. *Комарь Н.П.* Основы качественного химического анализа. – Харьков: ХГУ, 1955. – 447 с.
25. *Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В.М.* О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Сер. Химия. – 2003. – Вып. 10(33), № 596. – С. 90–97.
26. *Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В.* Тест-метод определения металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 10. – С. 1101–1108.
27. *Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М.* Предел обнаружения в тестовом анализе. Влияющие факторы // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 10. – С. 1102–1109.
28. *Нікітіна Н.О.* Тест-методи хімічного аналізу з візуальною індикацією: метрологічне забезпечення, нові тест-системи: Дис. … канд. хім. наук: 02.00.02 / ХНУ імені В.Н. Каразіна. – Харків, 2006. – 140 с.
29. *Национальный* стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 52361-2005 "Контроль объекта аналитический. Термины и определения". – М.: ИПК "Издательство стандартов", 2005.
30. *Рекомендации* по метрологической оценке результатов определения // Журн. аналит. химии. – 1978. – 33, № 3. – С. 607–609.
31. *Бланк А.Б.* О нижней границе определяемых содержаний и пределе обнаружения // Журн. аналит. химии. – 1979. – 34, № 1. – С. 5–9.
32. *Зонн С.В., Травлиев А.П.* Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения. – Днепропетровск: ДГУ, 1992. — 224 с.
33. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И.* Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – 2, № 2. – С. 130–145.
34. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984. — 432 с.
35. *Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А.* Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – 1, № 1. – С. 4–26.
36. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. — 268 с.
37. *Суярко В.Г.* Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена. — Харьков, 2004. — 296 с.