Методы и объекты химического анализа, 2010, т.5, №4, с.212 - 217

Вольтамперометричне визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) у сумісній присутності

С.В. Тимошук, Г.Д. Левицька

Львівський національний університет імені Івана Франка 79000 м. Львів, вул. Дорошенка, 41, svtymoshuk@ukr.net

Надійшла: 6 липня 2010 р. / Затверджена до друку: 20 вересня 2010 р.

Показана можливість чутливого вольтамперометричного визначення іонів Co(II), Ni(II), Pd(II) у присутності азобарвників. Розглянуто умови одночасного визначення цих іонів завдяки різній вольтамперометричній поведінці Co(II), Ni(II), Pd(II) у присутності азобарвників різної будови.

S.V. TYMOSHUK, H.D. LEVYTSKA. SIMULTANEOUS VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Co(II), Ni(II), Pd (II). – The possibility of sensitive voltammetric determinatin of Co(II), Ni(II), Pd(II) at presence of azodyes was shown. The conditions of simultaneous voltammetric determinatin of these ions in connection with different behaviour of Co(II), Ni(II), Pd(II) at presence of azodyes of a different structure was studied.

Ключові слова: вольтамперометрія, азобарвники, селективність

Keywords: voltammetry, azodyes, selectivity

ВСТУП

Визначення металів з близькими хімико-аналітичними характеристиками й надалі залишається непростим завданням аналітичної хімії. Чутливість визначення іонів Co(II), Ni(II), Pd(II) у водних розчинах методами прямої вольтамперометрії складає 10^{-4} – 10^{-5} моль/л. Підвищити чутливість та селективність визначення вдається при додаванні органічних реагентів [1,2]. Велика кількість робіт присвячена використанню ряду оксимів (ДМГ, α-фурилдиоксим, α-бензилдиоксим, ніоксим) для вольтамперометричного визначення іонів Co(II), Ni(II) [3-5]. За присутності оксимів межа визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) становить 10^{-6} моль/л при використанні методу прямої вольтамперометрії та 10^{-10} моль/л у випадку адсорбційної вольтамперометрії [6]. Визначення проводять за каталітичними струмами виділення водню, які за присутності ДМГ спостерігають для іонів Fe(II), Co(II), Ni(II), Pd(II). Застосовуючи азобарвники для вольтамперометричного визначення металів, вдається підвищити, здебільшого, чутливість визначення [7]. Це, насамперед, пов'язано з появою на вольтамперограмах піків відновлення комплексних сполук метал-азобарвник. Вольтамперометричні характеристики цих піків залежать від структури барвника та констант стійкості комплексів. Внаслідок різної здатності до комплексоутворення можна підібрати умови одночасного визначення декількох елементів. Найкращі комплексуючі властивості виявляють азобарвники, що містять гідроксогрупи в орто-положеннях відносно азогрупи. Літературні дані вказують на те, що використання азобарвників різної структури, як лігандів комплексоутворювачів, дозволить підвищити окрім чутливості, ще й селективність визначення металів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали і методика дослідження

Вольтамперометричні дослідження проводили на цифровій вольтамперометричній установці, використовуючи триелектродний електролізер, який містить робочий електрод – ртутний крапельний, електрод порівняння – насичений каломельний і допоміжний електрод – платинова дротина. Розчинений кисень з електролізера усували продуванням через розчин очищеного аргону протягом 10 хв. Температуру розчинів підтримували термостатом UTU 2/77 з точністю $\pm$0,5°C.

Величину pH контролювали потенціометрично pH-метром MV 870 DIGITAL-PH-MESSGERÄT з хлорсрібним електродом порівняння. Необхідне значення pH підтримували ацетатно-амоніачними буферними розчинами.

Вихідні стандартні розчини Co(II) та Ni(II) (1,0 $\times 10^{-2}$ моль/л) отримували розчиненням точної наважки металу, що містить 0,999 масових часток основної речовини, у HNO_3 (1:1). Стандартний розчин Pd(II) одержували розчиненням металічного Pd (0,999) у суміші концентрованих HCl "хч" та HNO_3 "хч" (1:3).

Вихідні стандартні розчини азобарвників "чда" (1,0$\times 10^{-3}$ моль/л) готували розчиненням їх точної наважки у двічі перегнаній воді (тропеолін 0, еріохромчервоний В) та у 10% - ному розчині етанолу (еріохромчорний Т, кальцес, калькон). Чистоту азобарвників визначали методом спек-

© С.В. Тимошук, Г.Д. Левицька

трофотометричного титрування. Таким чином було встановлено, що вміст основного компонента в реагентах становить: еріохромчервоний В – 57,2%, еріохромчорний Т – 80,0%, кальцес – 87,3%, калькон – 63,4%. Робочі розчини готували із стандартних розчинів розведенням бідистильованою водою.

Методика вольтамперометричного визначення іонів металів.

У колбу місткістю 25,0 мл вносять аміачний буферний розчин з pH 9,5 (μ=0,2) у разі визначення Co(II) чи Ni(II) та ацетатний буферний розчин з pH 4,5 (μ=0,2) у разі визначення Pd(II), розчин азобарвника так, щоб $C_{барвника}>2C_{Me(II)}$ та розчин іонів металу і доводять до позначки бідистильованою водою. Розчин переносять в електролізер, усувають розчинений кисень, знімають полярограми в діапазоні від 0,0 до -1,6 В.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вольтамперометричні дослідження полярографічної активності іонів Co(II), Ni(II), Pd(II) у присутності азобарвників з різною структурою дають підставу для розробки методик визначення цих елементів у сумісній присутності. Дослідження проводили у присутності о,о'-дигідроксозаміщених азобарвників – еріохромчервоного В (ЕЧВ), еріохромчорного Т (ЕЧТ), калькону, кальцесу та о-дигідроксозаміщеного азобарвника – тропеоліну 0 (Тр0).

Вольтамперометрична поведінка азобарвників була відмінною залежно від типу барвника та доданого металу.

Так, присутність о,о'-дигідроксозаміщених азобарвників у розчинах іонів Co(II), Ni(II) викликає на вольтамперограмах виникнення додаткових піків, які обумовленні відновленням комплексних сполук Ме-азобарвник (рис.1, 2).

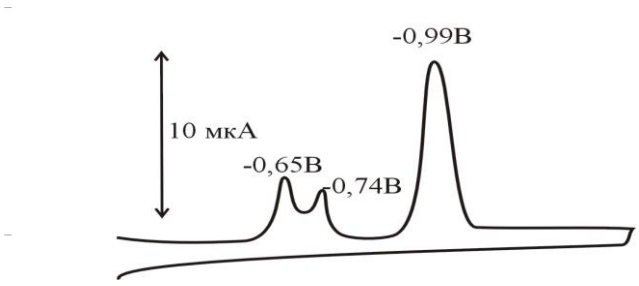
Потенціали цих піків Е~-0,9 В зсунуті катодно у порівнянні з піками відновлення азобарвників і не дуже відрізняються за значеннями. Очевидно, можна припустити, що стійкість комплексів Co(II) та Ni(II) з цими азобарвниками майже однакова. Величини сили струмів цих піків досягають постійного та максимального значення на фоні аміачного буферного розчину за pH 8-10. Характерний процес відновлення іонів Co(II) та Ni(II) у присутності о,о'-дигідроксозаміщених азобарвників дає можливість підвищити чутливість їх визначення у водних розчинах. На вольтамперограмах іонів Co(II) з цими ж азобарвниками окрім піків відновлення комплексних сполук виникає ще додатковий пік за потенціалу Е=-1,2 В, що відповідає відновленню аміачних комплексів Co(II) (рис.2). Із збільшенням концентрації металу у розчині при постійному вмісті барвника сила струму піків відновлення барвників зменшується, а піки відновлення комплексних сполук та металу зростають. Це дає підстави для розробки методик вольтамперометричного визначення Co(II) та Ni(II) за допомогою запропонованих азобарвників із добрими метрологічними характеристиками (табл. 1,2).

Вольтамперометричне визначення кобальту та нікелю за зменшенням піку відновлення барвника недоцільно проводити у зв'язку з невеликою селективністю такого визначення. Визначенню (зменшення піку барвника) заважає багато іонів, навіть ті, на утворення комплексних сполук з якими витрачається барвник, хоча самі комплекси можуть бути полярографічно неактивні. Нижня визначувана концентрація нікелю та кобальту на фоні аміачного буферного розчину становить $1{,}3\cdot10^{-6}$ моль/л та $8{,}3\cdot10^{-6}$ моль/л відповідно. Присутність ЕЧТ, ЕЧВ та кальцесу в розчині дозволяють досягти межі визначення нікелю та кобальту 10^{-8}–10^{-7} моль/л за піком відновлення комплексної сполуки (табл. 1,2). Покращити аналітичні характеристики визначення нікелю та кобальту не вдається у випадку з кальконом. Це пов'язано з поганою диференціацією піку відновлення комплексної сполуки та піку відновлення азобарвника.

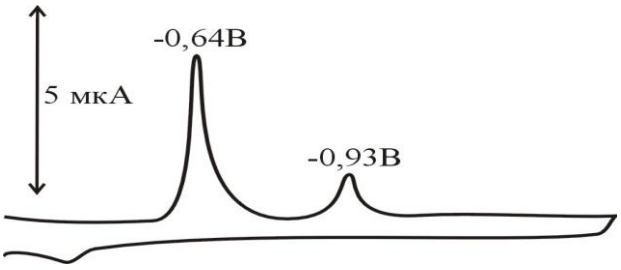
Вольтамперометричне визначення кобальту можна проводити також за піком відновлення іонів Co(II) за потенціалу -1,2 В. Нижня межа визначення іонів Co(II) за цим піком не є високою і коливається в межах $(2{,}4–5{,}6)\cdot10^{-6}$ моль/л (табл.2). Звичайно, чутливість визначення кобальту значно вища за піком відновлення комплексних сполук, проте пік відновлення іонів Co(II) за потенціалу -1,2 В характеризується непоганою селективністю відносно іонів Ni(II) і Pd(II).

Дослідження взаємодії іонів Ni(II) і Co(II) з о-гідроксозаміщеним барвником Тр0 в широких межах кислотності (pH 1-11) середовища не дало підстав для розробки методики вольтамперометричного визначення металів у присутності цього барвника. На вольтамперограмах спостерігається тільки один пік при потенціалі -0,55 В. При переході до аміачних буферних розчинів виникають нові піки при потенціалах -1,0 В та -1,2 В, значення потенціалів яких відповідають відновленню іонів Ni(II) та Co(II) на фоні аміачного буферного розчину відповідно.

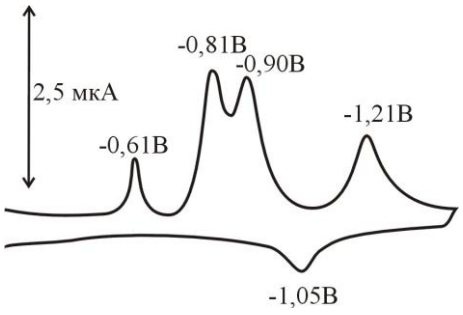
Проведені дослідження лише підтверджують той факт, що іони Co(II) та Ni(II) не утворюють комплексних сполук з Тр0, а присутність іонів металів практично не впливає на вольтамперометричні характеристики відновлення Тр0.



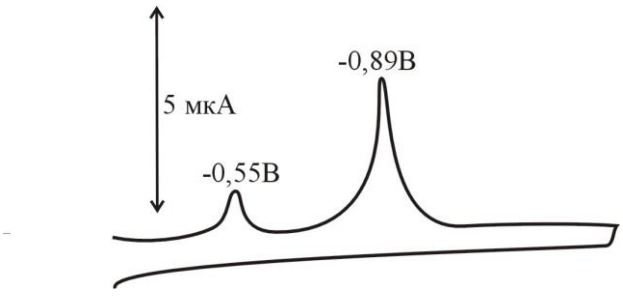
а) $C_{ЕЧВ}$ = 1,0·10^{-4} моль/л, $C_{Ni(II)}$ = 2,0·10^{-5} моль/л



б) $C_{ЕЧТ}$ = 8,0·10^{-5} моль/л, $C_{Ni(II)}$ = 2,0·10^{-5} моль/л

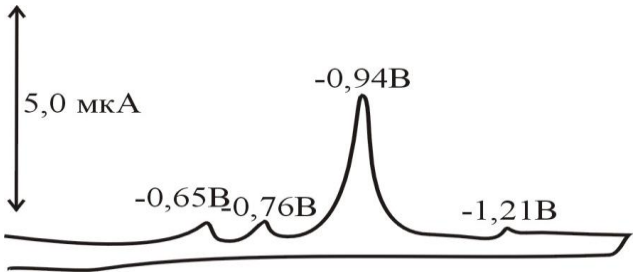


в) $C_{КАЛЬКОНУ}$ = 8,0·10^{-5} моль/л, $C_{Ni(II)}$ = 1,0·10^{-5} моль/л

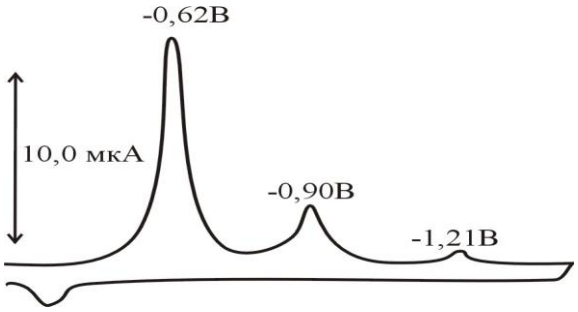


г) $C_{КАЛЬЦЕСУ}$ = 8,0·10^{-5} моль/л, $C_{Ni(II)}$ = 2,0·10^{-5} моль/л

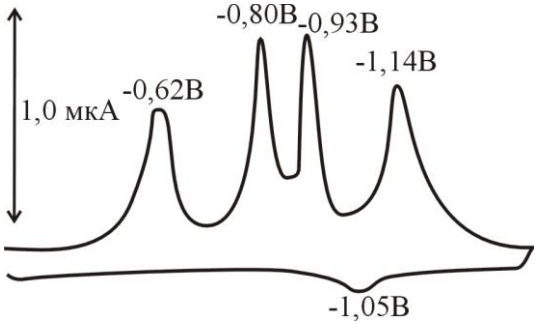
Рис.1. Вигляд вольтамперограм відновлення іонів Ni(II) у присутності ЕЧВ, ЕЧТ, калькону та кальцесу на фоні аміачного буферного розчину pH 9,0, v=0,5В/с.



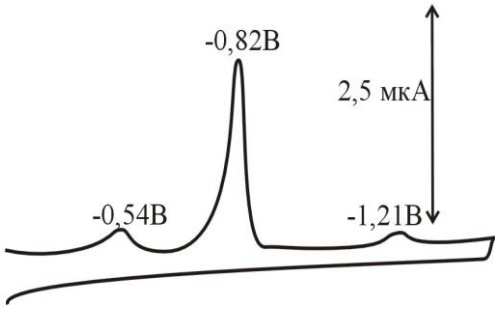
а) $C_{ЕЧВ}$ = 2,0·10^{-5} моль/л, $C_{Co(II)}$ = 1,0·10^{-5} моль/л



б) $C_{ЕЧТ}$ = 8,0·10^{-5} моль/л, $C_{Co(II)}$ = 2,0·10^{-5} моль/л



в) $C_{КАЛЬКОНУ}$ = 4,0·10^{-5} моль/л, $C_{Co(II)}$ = 4,0·10^{-6} моль/л



г) $C_{КАЛЬЦЕСУ}$ = 4,0·10^{-5} моль/л, $C_{Co(II)}$ = 1,0·10^{-5} моль/л

Рис. 2 Вигляд вольтамперограм відновлення іонів Co(II) у присутності ЕЧВ, ЕЧТ, калькону та кальцесу на фоні аміачного буферного розчину pH 9,0, v=0,5В/с.

Комплексоутворення іонів Pd(II) з азобарвниками відбувається в слабо кислому середовищі (pH 3,5-5,5). Проте пік відновлення комплексної сполуки, придатний для аналітичного визначення паладію у розчині, виникає тільки з Тр0. Взаємодія о,о'-дигідроксозаміщених азобарвників з іонами Pd(II) не супроводжується виникненням піків відновлення комплексних сполук на циклічних вольтамперограмах. Пік відновлення комплексної сполуки паладію вдається зафіксувати лише з ЕЧВ. Проте значення сили струму цього піку невеликі.

© С.В. Тимошук, Г.Д. Левицька

Таблиця 1 Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення іонів Co(II) в присутності $2{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л ЕЧВ, калькону та $8{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л кальцесу, ЕЧТ на фоні аміачного буферного розчину при pH 9,0.

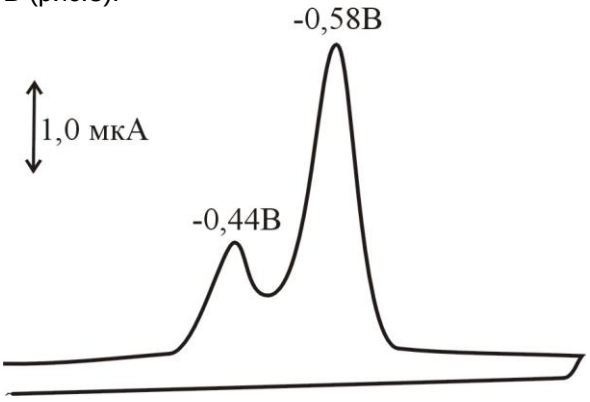
Барвник . Характеристикака	Пік	кальцес	ЕЧТ	ЕЧВ	калькон
Рівняння градуйованого графіка $I_п^к$(мкА)-f($C_{Co(II)}$, моль/л)	P_3	$I_п^к$=0,20+ $1{,}97\cdot10^5$C	$I_п^к$=0,19+ $2{,}26\cdot10^5$C	$I_п^к$ =0,22+ $3{,}26\cdot10^5$M	$I_п^к$=0,21+ $1{,}16\cdot10^5$C
	P_4**	$I_п^к$=0,28+ $2{,}29\cdot10^4$C	$I_п^к$=0,74+ $2{,}47\cdot10^5$C	$I_п^к$=0,17+ $2{,}34\cdot10^4$M	$I_п^к$=0,35+ $4{,}17\cdot10^5$C
Дисперсія, S_0^2	P_3	$3{,}29\cdot10^{-4}$	$1{,}69\cdot10^{-4}$	$8{,}78\cdot10^{-4}$	$2{,}13\cdot10^{-4}$
	P_4	$1{,}44\cdot10^{-3}$	$6{,}57\cdot10^{-4}$	$4{,}61\cdot10^{-3}$	$1{,}12\cdot10^{-3}$
Коефіцієнт кореляції, R	P_3	0,996	0,996	0,997	0,992
	P_4	0,998	0,999	0,997	0,997
Нижня межа визначення $C_н$, моль/л	P_3	$7{,}18\cdot10^{-7}$	$1{,}43\cdot10^{-6}$	$5{,}15\cdot10^{-7}$	$3{,}65\cdot10^{-6}$
	P_4	$3{,}39\cdot10^{-6}$	$2{,}37\cdot10^{-6}$	$5{,}46\cdot10^{-6}$	$5{,}58\cdot10^{-6}$

*-пік відновлення комплексної сполуки, **-пік відновлення іонів Co(II).

Таблиця 2 Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Ni(II) у присутності $8{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л ЕЧТ, кальцесу, калькону та $2{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л ЕЧВ на фоні аміачного буферного розчину при pH 9,0 за піком відновлення комплексної сполуки.

Барвник. Характеристика	ЕЧТ	ЕЧВ	кальцес	калькон
Рівняння градуйованого графіка $I_п^к$(мкА)-f($C_{Ni(II)}$, моль/л)	$I_п^к$=0,14+ $1{,}18\cdot10^5$C	$I_п^к$=0,22+ $4{,}87\cdot10^5$C	$I_п^к$ =0,38+ $2{,}49\cdot10^5$C	$I_п^к$ =0,16+ $1{,}59\cdot10^5$C
Дисперсія, S_0^2	$1{,}18\cdot10^{-4}$	$8{,}51\cdot10^{-5}$	$8{,}88\cdot10^{-5}$	$3{,}64\cdot10^{-4}$
Коефіцієнт кореляції, R	0,997	0,998	0,998	0,995
Нижня межа визначення $C_н$, моль/л	$8{,}15\cdot10^{-7}$	$7{,}24\cdot10^{-8}$	$6{,}71\cdot10^{-7}$	$5{,}33\cdot10^{-6}$

Вольтамперометричне визначення паладію найкраще проводити за піком відновлення комплексної сполуки Pd(II)-Тр0 за потенціалу -0,58 В (рис.3).



$C_{Pd(II)} = 4{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л, $C_{Тр0} = 4\cdot10^{-5}$ моль/л

Рис.3 Вольтамперограма відновлення Тр0 у присутності іонів Pd(II) на фоні ацетатного буферного розчину pH 4,5, v=0,5В/с.

Зі збільшенням вмісту паладію у розчині спостерігається лінійне пониження висоти піку відновлення азобарвника, а також зростання сили струму піку відновлення комплексної сполуки Pd(II)-Тр0. Такі залежності використовують як градуйовані графіки для визначення паладію. Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення паладію з використанням тропеоліну 0 наведено в табл.3.

Розраховане значення нижньої визначуваної концентрації іонів Pd(II) за піком відновлення комплексної сполуки Pd(II)-Тр0 приблизно на один порядок нижче, ніж за пониженням піку відновлення о-гідроксозаміщеного азобарвника (табл.3). Правильність та відтворюваність результатів перевіряли методом “введено – знайдено” на модельних розчинах, що містили від $1{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л до $1{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л металу.

Зважаючи на різну вольтамперометричну поведінку іонів Pd(II) у присутності Тр0 порівняно із іонами Co(II) та Ni(II) в присутності цього барвника, нами передбачена можливість вольтамперометричного визначення паладію в присутності значних вмістів нікелю та кобальту, а також кобальту та нікелю у присутності надлишку паладію.

Таблиця 3. Метрологічні характеристики визначення Pd(II) у присутності Тр0; C(Тр0) = $4\cdot10^{-5}$ М, pH 5,0.

Пік Характеристика	P_1^*	P_2^{**}
Рівняння градуйованого графіка $I_п^к$(мкА)-f($C_{Pd(II)}$, моль/л)	$I_п^к = 2{,}63-8{,}7\cdot10^4$ C	$I_п^к = 0{,}71+3{,}2\cdot10^5$ C
Дисперсія , S_0^2	$1{,}46\cdot10^{-3}$	$6{,}70\cdot10^{-4}$
Коефіцієнт кореляції , R	0,998	0,999
Нижня межа визначення $C_н$, моль/л	$5{,}19\cdot10^{-6}$	$2{,}54\cdot10^{-7}$

*-пік відновлення тропеоліну 0, **-пік відновлення комплексної сполуки

Таблиця 4 Селективність вольтамперометричного визначення кобальту, нікелю та паладію за сумісної присутності в оптимальних умовах

Умови визначення	Сторонній елемент		
	Pd(II)	**Co(II)**	**Ni(II)**
Pd(II) pH 5,0, $C_{Тр0}=6{,}0\cdot10^{-4}$ M; E=-0,6 В		1:200	1:80
Co(II) pH 9,0; $C_{ЕЧВ}=3{,}0\cdot10^{-4}$ M; E=-1,2 В	1:60		1:50
Co(II) pH 9,0, $C_{ЕЧТ}=3{,}0\cdot10^{-4}$ M; E=-1,2 В	1:60		1:70
Co(II) pH 9,0, $C_{кальцесу}=3{,}0\cdot10^{-4}$ M E=-1,2 В	1:60		1:100
Co(II) pH 9,0, $C_{калькону}=3{,}0\cdot10^{-4}$ M E=-1,2 В	1:1		1:1
Ni(II) pH 9,5, $C_{ЕЧВ}=8{,}0\cdot10^{-5}$ M; E=-0,99 В	1:5	1:1	
Ni(II) pH 9,5, $C_{ЕЧТ}=8{,}0\cdot10^{-5}$ M; E=-0,93 В	1:8	1:1	
Ni(II) pH 9,5, $C_{кальцесу}=8{,}0\cdot10^{-5}$ M E=-0,88 В	1:10	1:10	
Ni(II) pH 9,5, $C_{калькону}=8{,}0\cdot10^{-5}$ M E=-0,9 В	1:0,5	1:0,1	

Таблиця 5 Правильність вольтамперометричного визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) у сумісній присутності (n=5, P=0,95)

Метал	Введено, мкг	Супутні метали, мкг	Знайдено, мкг	S_r, %
Co(II)	7,0	420 Ni(II) 280 Pd(II)	6,82±0,45	5,7
		210 Ni(II) 300 Pd(II)	6,84±0,38	4,8
		300 Ni(II) 210 Pd(II)	6,90±0,35	4,4
Ni(II)	5,0	40 Pd(II) 40 Co(II)	4,82±0,26	4,7
		20 Pd(II) 40 Co(II)	5,03±0,23	3,9
		40 Pd(II) 20 Co(II)	5,15±0,24	4,0
Pd(II)	3,0	540 Co(II) 180 Ni(II)	3,24±0,13	3,5
		450 Co(II) 150 Ni(II)	2,84±0,10	3,2
		300 Co(II) 100 Ni(II)	2,98±0,10	2,8

Концентраційні співвідношення, наведені в табл.4, розраховані для середини графіка лінійної залежності величини аналітичного сигналу від концентрації визначуваного елементу.

© С.В. Тимошук, Г.Д. Левицька

За трикратного надлишку барвника щодо іонів Pd(II) в присутності співмірних кількостей Co(II) та Ni(II) нами одержано занижені результати визначення паладію. Очевидно, це пов'язано з процесами комплексоутворення супутніх елементів з органічним реагентом. Підвищення селективності визначення паладію (табл.4) досягається завдяки значному надлишку Тр0. Так, при $C_{Тр0}$ =6,0·10^{-4} М визначення Pd(II) можна проводити у присутності 80-ти кратного надлишку іонів Ni(II) та 200-кратного надлишку Co(II).

Потенціали піків відновлення комплексних сполук Co(II) та Ni(II) у присутності азобарвників мало відрізняються між собою (рис. 1,2). Покращити селективність визначення Co(II) у присутності іонів Ni(II) та Pd(II) можна, використовуючи катодний пік при потенціалі -1,2 В, який відповідає відновленню кобальт аміакату. Тому за сумісної присутності кобальту та нікелю у розчині визначення вмісту іонів Co(II) проводять при потенціалі -1,2 В, а вміст іонів Ni(II) – при потенціалі -0,9 В. Тобто, різниця потенціалів піків відновлення іонів Ni(II) та Co(II) складає близько 0,3-0,4 В і визначення Co(II) можна проводити у присутності 50-100 кратних надлишків Ni(II). Паладій в цих умовах не заважає до 60-ти кратного надлишку. Чутливість такого визначення кобальту за його піком відновлення при потенціалі -1,2 В є дещо нижча порівняно з використанням аналітичного сигналу відновлення комплексних сполук (табл.1). Найбільшої селективності (1:10) при визначенні нікелю у присутності кобальту вдається досягнути у разі використання кальцесу. Це можна пояснити більшою різницею у значеннях констант стійкості відповідних комплексних сполук (на відміну від констант стійкості з іншими барвниками). Практично немає можливості селективно визначати нікель з використанням калькону. Це обумовлено накладанням піків відновлення самого барвника на піки відновлення комплексних сполук металів з цим азобарвником.

Правильність вольтамперометричного визначення Ni(II), Co(II), Pd(II) при їхній сумісній присутності оцінювали на модельних розчинах методом "введено-знайдено" (табл.5). Визначення металів проводили у присутності азобарвників, так як в цьому випадку спостерігається найвища селективність (табл. 4). Паладій визначали за піком відновлення його комплексної сполуки з Тр0 на фоні ацетатного буферного розчину (pH 4,5) при потенціалі -0,58 В. Іони Ni(II), Co(II) визначали на фоні аміачного буферного розчину (pH 9,5) у присутності кальцесу. Нікель визначали за піком відновлення комплексної сполуки Ni(II)-кальцес при потенціалі -0,9 В. Визначення кобальту проводили за піком відновлення аміакату кобальту при потенціалі -1,2 В.

ВИСНОВКИ

Одержані нові аналітичні форми – координаційні сполуки Co(II), Ni(II) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками, які є електроактивними і викликають на вольтамперограмах додаткові піки відновлення, що залежать від концентрації металу і можуть бути використані для вольтамперометричного визначення Ni(II), Co(II), Pd(II). На підставі комплексних досліджень реакції взаємодії азобарвників із іонами Ni(II), Co(II), Pd(II) розроблені нові вольтамперометричні методики їх визначеннях, в тому числі у сумісній присутності.

ЛІТЕРАТУРА

1.Gholivand N.B., Bahrami S., Abbasi A., Sohrab A. Simultaneous determination of nickel and cadmium by adsorptive stripping voltammetry // Electroanalysis. – 2008. – V.20, №12. – P.1367-1373.

2.Korolczuk M. Voltammetric determination of nickel in the flow system in the presence of an extremely large excess of cobalt and zinc // Electroanalysis. – 2000. – V.12, №18. – P.1502-1504.

3.Bobrowski A., Królicka A., A novel catalytic adsorptive stripping voltammetric method of iron determination as its 1,2-cyclohexanedione dioxime complex // Electroanalysis. – 2003. – V.15, №5-6. – P.591-594.

4.Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Торочешникова И.И., Шпигун Л.К. Диметилглиоксим – реагент для вольтамперометрического определения никеля(II) и кобальта(II) // Вестн. Моск. Ун-та, Сер.2 хим.– 1991.– Т.32, №2.–С.107-114.

5.Romanus A., Műler H., Kirsch D. Application of adsorptive stripping voltammetry (AdSV) for the analysis of trace metals in brine // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1991.– V.340.– P.363-370.

6.Bobrowski A., Zarebski J. Catalytic system in adsorptive stripping voltammetry // Electroanalysis.– 2000.– V.12, №15.– P.1177-1186.

7.Прохорова Г.В., Иванов В.М. Гетероциклические азосоединения в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии следов металлов. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2 Химия. –2001. – Т.42,№4. –С.235-240.