

Спектрофотометрическое определение форм присутствия йода в растворах соединений йода

© Н.Л. Алукер¹, М. Herrmann²

¹ Кемеровский государственный университет,
650000 Кемерово, Россия,
e-mail: naluker@gmail.com

² Department of Meteorology and Atmospheric Science, The Pennsylvania State University,
16802 PA, USA

e-mail: maria.herrmann@psu.edu

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

В окончательной редакции 29.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Исследуются оптические характеристики растворов кристаллического йода и йодных соединений, определяются формы присутствия йода и некоторых сопутствующих соединений в растворах. Оценивается возможность применения прямых спектрофотометрических методов для определения различных форм нахождения йода и сопутствующих соединений в воде.

Ключевые слова: спектр поглощения, вода, йодид ион, йодат ион, трийодид ион, нитрат ион.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50895.303-20

Введение

В природном йоде наряду с стабильным изотопом ¹²⁷I присутствует долгоживущий ¹²⁹I с большим периодом полураспада (~ 10⁷ лет). При его распаде испускается бета-излучение с энергией ~ 150 keV и гамма-излучение с энергией ~ 40 keV. В связи с большим периодом полураспада содержание ¹²⁹I нарабатывается в окружающей среде [1]. Короткоживущие изотопы йода (¹³¹I, ¹²³I, ¹²⁴I, ¹²⁵I) широко применяются в медицине, поэтому задача их детектирования важна [2]. Концентрация ¹²⁹I за счет деятельности предприятий ядерного комплекса может изменить существующее соотношение между стабильным и радиоактивным йодом в атмосфере, поэтому методы детектирования йода в объектах окружающей среды приобретают все большее значение. Трудность регистрации йода заключается в том, что он может присутствовать в соединениях, проявляя разные валентности (степени окисления). Это широко используется в аналитических йодометрических методиках определения ряда веществ [3].

При соединении с щелочными металлами йод образует соли, проявляя в этих устойчивых соединениях валентность –1. Щелочные йодиды в кристаллическом состоянии являются модельными ионными системами и хорошо изучены. Ширина запрещенной зоны кристалла KI составляет 6.3 eV [4]. Самый низкоэнергетический пик фундаментального поглощения 5.8 eV связывают с созданием экситона [4]. В щелочных йодидах осуществляется локализация образующейся при облучении зоной дырки на двух ионах галогена, т.е. автолокализация дырки с образованием V_k-центра в виде I₂⁻ [4–5]. Йодиды металлов, например CuI, HgI₂, характеризуются сильной

ионной связью, являются широкозонными полупроводниками с шириной зоны 3.1 и 2.13 eV соответственно [6]. Они применяются в качестве полупроводниковых детекторов излучений, не требующих охлаждения при их использовании.

Кристаллический йод в свободном виде в природе не встречается, так как он очень легко переходит в газообразное состояние.

В атмосфере йод присутствует как CH₃I, HIO₃, ICN, I(NO₃)₃ и др. Основным процессом при фотовозбуждении молекулы свободного йода является диссоциация (прямой фотолиз, осуществляющийся при воздействии света с λ < 499 nm) [7]. Основным резервуаром потребления атмосферного йода служит океан, но накапливается он в морских водорослях и почти полностью исчезает из морской воды, испаряясь под действием света. Из океана соединения йода снова попадают в атмосферу, поэтому йод обладает очень высокой миграционной способностью.

В воде йод частично гидрализуется в присутствии свободных ионов H⁺ и OH⁻: I₂ + H₂O = HI + HIO, однако растворимость I₂ в воде невелика и зависит от общей минерализации вод. Лучше он растворяется в спирте, сероуглероде и органических растворителях, а также в водных растворах йодидов, поэтому он может присутствовать в водах нефтяных и газовых месторождений в концентрациях, превышающих его ПДК в питьевой воде. В России именно подземные буровые воды являются основным источником получения йода. В природных водах йод может содержаться в виде ряда соединений. Это йодаты (NaIO₃), йодиды (KI), гипойодиды (KIO) йодноватая (HIO₃) и йодноватистая (HIO) кислоты, йодистый метил (CH₃I), трийодметан (CHI₃) и др. [8].

Йодиды щелочных металлов при больших концентрациях в растворах склонны образовывать полийодиды (KI_3). С кислородсодержащими растворителями йод образует соединения (выступая в качестве катиона с переменной валентностью) со слабыми донорно-акцепторными связями. Катион I^+ в свободном состоянии является нестабильным [8,9], поэтому он в результате цепочки последовательных окислений окисляется до степени окисления +5, в которой он присутствует в окружающей среде. Соединения семивалентного йода имеют меньшее значение.

Сорбированный на твердых носителях (например, кварце) йод образует комплексы с переносом заряда, что усиливает его связь с поверхностью [10].

ПДК йода в воде $125 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, среднее содержания йода в природных водах $\sim 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Средние содержания йода в морской воде в виде йодидов $20\text{--}30 \mu\text{g}$ на килограмм морской воды. При больших концентрациях йод является ядом, смертельная доза составляет $2\text{--}3 \text{ g}$.

С другой стороны, недостаток йода, являющегося структурным элементом синтеза гормонов щитовидной железы тироксина и трийодтиронина, приводит к развитию заболеваний щитовидной железы, т.е. поступление йода в организм в небольших концентрациях является необходимым [11].

В качестве метода детектирования низких содержания йода в жидких средах рассматриваются оптические методы (люминесценция при лазерном возбуждении, спектрофотометрия) [12–17].

Однако, несмотря на многочисленность исследований, сохраняются вопросы при анализе спектров поглощения йода.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика измерения

Спектры поглощения измерялись с использованием спектрофотометра SHIMADZU UV-1700 и регистрировались с использованием кювет разных толщин: 20, 10, 2, 1 mm.

Для исследований готовились растворы соединений йодидов и йодатов калия и лития, оксида йода и молекулярного йода в дистиллированной воде, природной нитрат-содержащей воде, ацетонитриле, спирте, этиленгликоле и гексане, а также паров йода, высаженных на кварцевое стекло. В качестве холостых (фоновых) проб использовались чистые растворители. Из спектров поглощения изучаемого соединения вычитался спектр поглощения растворителя. Измеренные спектры строились в координатах оптическая плотность ($\log(I_0/I)$) при толщине поглощающего слоя 1 cm (α , cm^{-1}) — длина волны (nm).

Результаты исследования спектров поглощения водных растворов разных соединений йода

В спектре поглощения растворов в воде йодидов щелочных металлов регистрируются две полосы поглощения: 6.39 (194 nm) и 5.49 eV (226 nm) (рис. 1).

Обе эти полосы поглощения I^- , имеют близкие коэффициенты молярной экстинкции: 14200 и 13400 $\text{l}/\text{mol}\cdot\text{cm}$ [15]. Сильное поглощение позволяет обнаруживать ион I^- в воде при концентрациях $\sim 30 \mu\text{g}/\text{l}$, т.е. ниже уровня ПДК. В достаточно широком диапазоне изменения концентрации раствора наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации (рис. 1, b). При больших концентрациях KI в воде в спектре поглощения наблюдается слабая полоса поглощения с максимумом $\sim 350 \text{ nm}$ и неявно выраженное поглощение в области $\sim 290 \text{ nm}$, что свидетельствует о появлении в растворе I_3^- .

Однако из-за возможного присутствия в измеряемых водах нитратов, нитритов, фенолов и других соединений, поглощающих в области спектра 185–235 nm, обнаружение йода при низких концентрациях становится проблематичным. Так, в нитрат-содержащих природных водах (даже на уровне $\sim 1 \text{ mg}/\text{l}$) на фоне сильного поглощения нитрат-иона с максимумом 202 nm и большой шириной полосы поглощения йода на уровне ПДК $125 \mu\text{g}/\text{l}$ обнаружение йода будет невозможно [18]. Фенолы в природных водах не присутствуют в концентрациях, оказывающих влияние на спектр поглощения I^- [19].

В сильно разбавленных водных растворах йодидов могут присутствовать соединения пятивалентного йода. Йодаты, к сожалению, не имеют характерных полос поглощения в УФ области спектра (рис. 2, a), однако наложение их УФ поглощения на поглощение иона I^- приводит к изменению соотношения полос 194 и 226 nm (рис. 2, b).

При растворении кристаллического йода в спектрах поглощения присутствуют полосы с максимумами поглощения I^- (194, 226 nm), IO_3^- ($\leq 190 \text{ nm}$), I_3^- (287–290 nm, 350–354 nm) и поглощение комплекса $[I_2-H_2O]$ ($\sim 460 \text{ nm}$) [12–17]. Кроме этих полос в спектре (по разности) обнаруживается поглощение с максимумом $\sim 202 \text{ nm}$, приписываемое поглощению I_2 [12–17].

Полосы поглощения с максимумами 287 и 353 nm приписывают появлению в растворе трийодид-ионов I_3^- [12–17]. Спиртовая настойка йода и растворы йода в органических растворителях содержат значительные количества трийодида: $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$. В воде эффективность образования I_3^- низкая, однако в силу высокого коэффициента молярной экстинкции он достаточно хорошо регистрируется в водном растворе йода. Растворение I_2 в водном растворе с наличием йодидов щелочных металлов существенно повышает растворимость йода в воде и других полярных растворителях.

Спектры поглощения молекулярного йода в разных растворителях и паров йода, высаженных на кварцевое

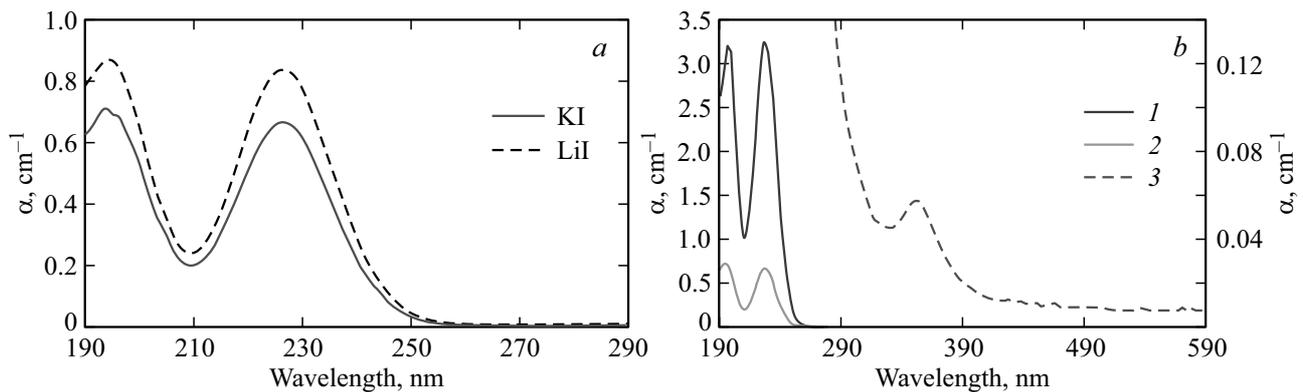


Рис. 1. (а) Спектры поглощения щелочных иодидов в воде. (б) Спектры поглощения KI в воде: 6 mg/l (кривая 1), 30 mg/l (2), насыщенный раствор (3) (правая ось ординат).

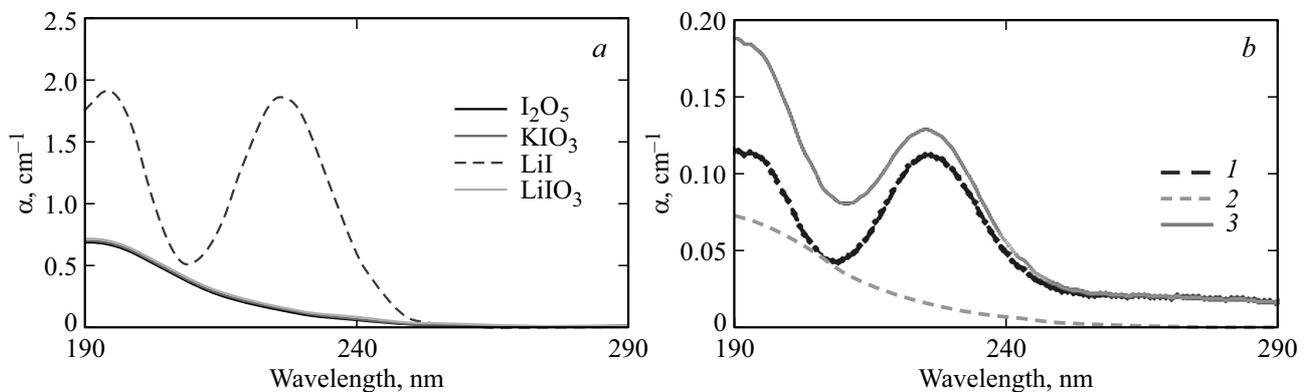


Рис. 2. (а) Спектры поглощения водных растворов соединений пятивалентного йода и LiI. (б) Влияние поглощения пятивалентного йода на перераспределение интенсивностей полос поглощения I^- : I^- (кривая 1), IO_3^- (2), наблюдаемый спектр поглощения (3).

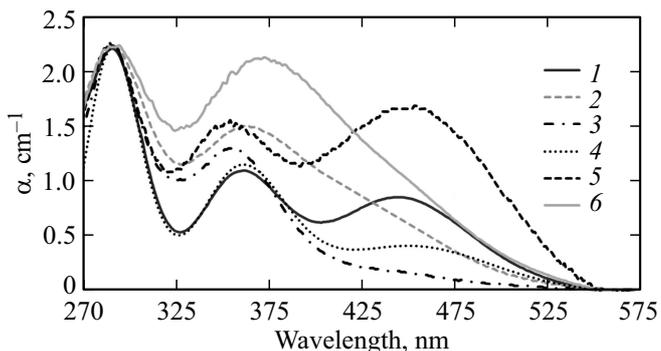


Рис. 3. Спектры поглощения растворов I_2 в разных растворителях и I_2 на кварцевом стекле, нормированные на поглощение I_3^- (290 nm): кривая 1 — ацетонитрил, 2 — спирт, 3 — вода, 4 — гексан, 5 — йод на кварцевом стекле, 6 — йод на кварцевом стекле.

стекло, нормированные на поглощение I_3^- (290 nm), приведены на рис. 3. Концентрации вносимого в растворы йода на рис. 3 разные, так как в органических растворителях образование I_3^- гораздо эффективнее, чем

в водном растворе. Однако видно, что спектральные характеристики I_3^- в разных растворителях почти не претерпевают изменений (290 nm, $\pi \leftrightarrow \pi$; 350 nm, $n \leftrightarrow \sigma$), поглощение в области 440–460 nm, связываемое с поглощением комплекса (молекулярный йод-растворитель) довольно сильно меняется в зависимости от используемого растворителя, $n \leftrightarrow \pi$.

Даже незначительное поглощение в этой области свидетельствует о большом количестве связанного йода в силу низкого коэффициента молярной экстинкции комплекса.

Следовательно, для определения концентрации йода в растворе (и при низких, и при высоких его концентрациях в растворе) необходимо осуществлять детектирование четырех различных форм йода: I^- , I_3^- , IO_3^- и комплекса I_2 -растворитель [12–17].

Спектр поглощения, полученный при растворении в дистиллированной воде паров йода, сорбированных на кварцевом стекле, т.е. перекристаллизованного (очищенного) молекулярного йода, приведен на рис. 4. В спектре поглощения выявляется поглощение I_2 (460 nm), I^- (194 и 226 nm), I_3^- (290 и 350 nm) и неявно выраженное поглощение IO_3^- (~190 nm). По

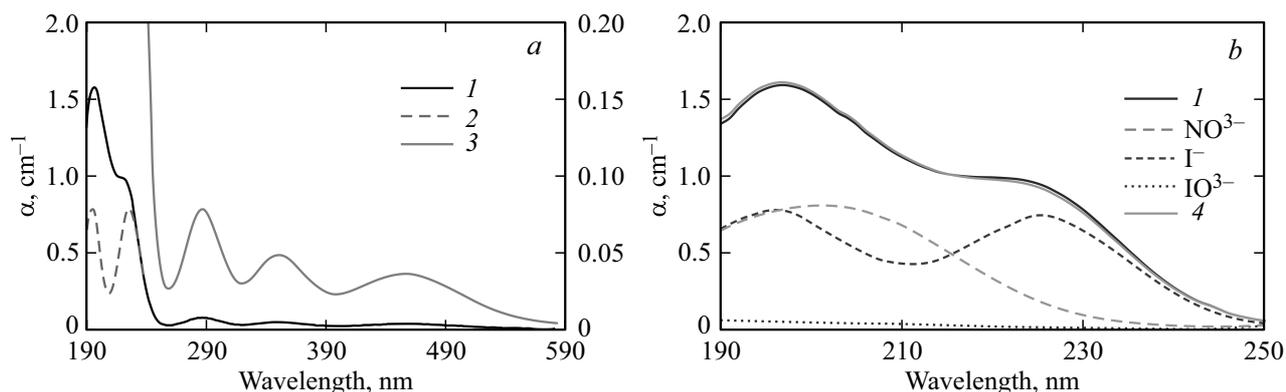


Рис. 4. (а) Спектр поглощения высаженного на кварцевом стекле I_2 , растворенного в дистиллированной воде: 1 — измеренный спектр, 2 — выделенное поглощение I^- (после вычитания поглощения IO_3^- и NO_3^-), 3 — измеренный спектр (1) в увеличенном масштабе (правая шкала). (б) УФ часть того же спектра: 1 — измеренный спектр, 2 — эталонный спектр NO_3^- , 3 — эталонный спектр I^- , 4 — спектр, восстановленный суммированием поглощения эталонных растворов I^- , IO_3^- и NO_3^- в дистиллированной воде.

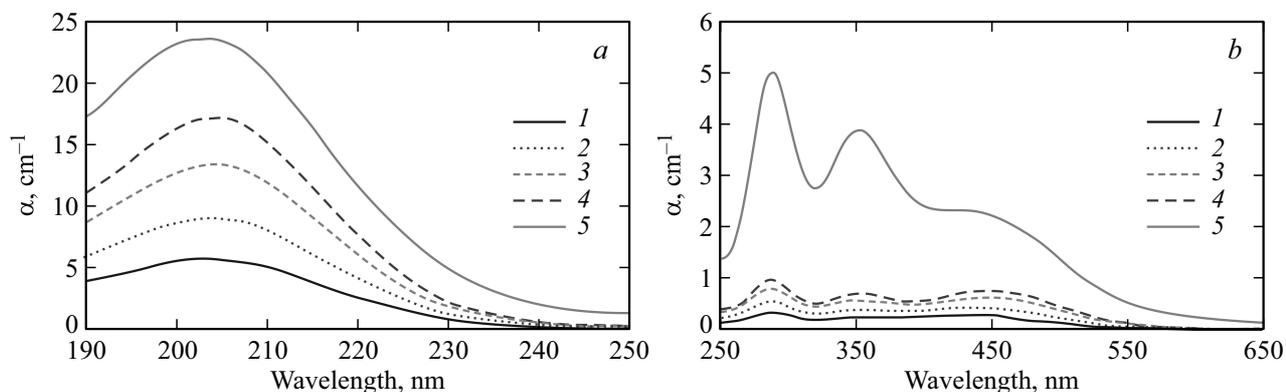


Рис. 5. (а) Спектр свежего насыщенного раствора I_2 в дистиллированной воде, измеренный через определенное время после приготовления: 1 — 10 min, 2 — 15 min, 3 — 23 min, 4 — 30 min, 5 — 10000 min. (б) Спектр свежего насыщенного раствора I_2 в дистиллированной воде, измеренный через определенное время после приготовления: 1 — 10 min, 2 — 15 min, 3 — 23 min, 4 — 30 min, 5 — 10000 min.

разности спектров в УФ области кроме него выявляется поглощение в области 202 nm.

Оценим концентрацию разных форм йода в растворе (рис. 4).

На основе коэффициентов молярной экстинкции полос 287 и 350 nm (36000 и 20000 l/(mol cm)) можно оценить содержание I_3^- в 0.80 ± 0.05 mg/l. Содержание I^- на основе коэффициентов молярной экстинкции полос 194 и 226 nm (14200 и 13400 l/(mol cm)) можно оценить в 7.0 ± 0.5 mg/l. Содержание IO_3^- по поглощению ~ 190 nm — в 2.0 ± 0.5 mg/l. Концентрацию нитрат-иона — в 5.0 ± 0.2 mg/l. Концентрация йода в комплексе с растворителем по поглощению 450 nm — в 4.0 ± 0.05 mg/l.

При наблюдении в спектре всех полос поглощения большее количество йода будет сосредоточено в его комплексе с водой в виде иона I^- , меньшее — в виде I_3^- и в соединении с кислородом — в виде IO_3^- .

Спектры поглощения насыщенного раствора кристаллического йода сразу после приготовления и спустя определенные промежутки времени после растворения показывают изменение концентраций соединений йода в растворе при его медленном растворении (рис. 5).

В УФ части спектра (рис. 5, а) выделяется полоса поглощения в области 202 nm, приписываемая практически во всех литературных источниках поглощению I_2 [12–17]. На наш взгляд, она обусловлена поглощением нитрат-иона [18]. В связи с тем, что это поглощение растет при растворении йода и насыщается через некоторое время после начала растворения йода, можно предположить, что на поверхности кристалликов йода присутствуют нитраты. Сорбция диоксида азота в присутствии влаги может приводить к образованию соединения йода с азотом ($I(NO_3)$ или $I(NO_3)_3$), в котором йод имеет валентность +1 и +3 соответственно.

Щелочные металлы могут присутствовать на поверхности зерен кристаллического йода, образуя нитраты

щелочных металлов (MeNO_3), растворимость которых в воде высокая.

Нарушение линейности роста поглощения в УФ-полосе 202 нм (насыщение) происходит через ~ 40 мин после начала растворения, а полосы поглощения I_3^- и 460 нм продолжают линейно расти в течение более длительного времени. Содержание нитрата в выдержанном насыщенном растворе молекулярного иона велико, и на его фоне поглощение I^- зафиксировать не удастся, хотя надежно фиксируются полосы поглощения I_3^- и комплекса йода с растворителем.

Поглощение в области 280–360 нм, где наблюдается поглощение I_3^- в воде, характерно для небольшого числа соединений. Из хорошо растворимых примесей это те же нитраты и нитриты, однако коэффициенты молярной экстинкции длинноволновых полос их поглощения малы, и они могут вносить вклад в поглощение растворов только при таких больших концентрациях, которые в природной воде практически не встречаются. Поэтому появление в спектре I_3^- уже само по себе является сигналом к тому, что в растворе высокое содержание йода, так как в эту форму переходит при растворении в воде небольшая в процентном отношении часть йода.

Для получения насыщенного раствора в воду добавлялось не менее 3 г йода. Концентрация NO_3^- при насыщении сигнала 150 мг/л. Получается, что $\sim 5\%$ йода, вносимого в раствор, обогащено NO_3^- , т.е. толщина поверхностного слоя, находящегося под воздействием азота, может составлять ~ 50 мкм при размере кристалликов йода ~ 1 мм.

Оценим концентрации разных форм йода в насыщенном растворе после его длительной выдержки: $\sim 50 \pm 5$ мг/л I_3^- , ~ 200 мг/л комплекса, ~ 150 мг/л нитрат-иона, не более 50 мг/л I^- .

Таким образом, в насыщенном растворе и выдержанном в течение длительного времени растворе I_2 в воде наибольшее количество йода будет сосредоточено в его комплексе с водой, а оставшийся йод находится в виде ионов I_3^- и I^- , с преимуществом трийодид-иона. Кроме йода в растворе присутствуют нитрат-ионы.

Обсуждение

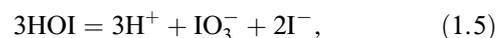
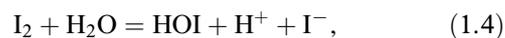
Откуда же в растворе йода может появиться нитрат-ион?

При воздействии на щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) радиационного и УФ-облучения (в контакте с атмосферным воздухом) установленным является факт окисления поверхности кристалла. С ростом удельной поверхности глубина окисления увеличивается. Реакция идет через последовательное образование промежуточных продуктов при окислении I^- до I^{5+} [20,21]. В спектрах поглощения кристаллов KI в твердой фазе и в насыщенных растворах KI наблюдается оптическое поглощение, характерное для I_3^- [5]. Появление IO_3^-

и I_3^- на поверхности ЩГК обусловлено водой, всегда присутствующей на поверхности скола кристалла. Электронно-микроскопические исследования поверхности ЩГК, облученных рентгеновским и УФ-излучением, демонстрируют также и то, что на их поверхности происходит образование кристаллических фаз размерами ~ 300 нм (причем при УФ-воздействии даже более эффективно) [5]. Анализ образовавшихся кристаллитов показывает, что это нитраты и нитриты калия и KIO_3 . В ИК-спектрах проявляются молекулярные колебания диоксида и тетраоксида азота и анионов NO_3^- . При локализации на поверхности молекулярных форм азота в водных растворах неизбежно образование нитрата и нитрита:



NO^+ может обеспечивать вскрытие поверхности кристалла, обеспечивая условия для стабилизации KNO_3 , а NO_3^- связываться поверхностью. В итоге имеем



Эти реакции объясняют, почему в растворах с KI растворение йода идет проще и появляется поглощение, связанное с I^- , I_3^- и IO_3^- . Диоксид азота в присутствии кислорода воздуха реагирует с йодидом калия, вызывая образование трийодида. Понятно, что для кристаллического I_2 в присутствии диоксида азота и щелочного металла реакция растворения йода идет эффективнее, что и подтверждается экспериментально. Без наличия йодида калия или сорбированного NO_2 , т.е. анионов I^- и NO_3^- , растворение I_2 в дистиллированной воде крайне слабое. При внесении 100 мг/л I_2 в дистиллированную воду по истечении недели по суммарному поглощению обнаружено всего ~ 5 мг/л йода, а остальной йод так и оставался кристалликом на дне колбы. Для его полного растворения потребовалось внесение в раствор йодида калия существенно превышающей концентрации. При наличии в воде растворителя нитратов (природная вода) при тех же условиях растворяется половина внесенного в раствор йода, т.е. растворимость становится значительно выше.

При нормальной pH-среде содержание OH^- и H^+ в воде ~ 10 мг/л. Это приводит к появлению в растворе I^- , IO_3^- (в результате последовательного окисления), часть I_2 образует с неионизованной водой комплекс, поглощающий при 460 нм. После появления I^- небольшая часть этих ионов при взаимодействии с I_2 приводит к созданию трийодид-иона I_3^- . В балансе только небольшое количество исходного йода может перейти в растворенное

состояние. Этот процесс наблюдается при растворении йода в дистиллированной воде. При высокой общей минерализации воды за счет содержания в ней солей (в нашем случае KNO_3) растворимость йода повышается в основном за счет образований ионов I^- и NO_3^- , что и наблюдается в спектре.

В насыщенных растворах йода общее количество NO_3^- в растворе велико, поэтому выделение на фоне поглощения нитрат-иона поглощения I^- , несомненно присутствующего в растворе, крайне затруднительно. Отнесение полос 202 nm не к поглощению комплекса молекулярного йода с водой, а к поглощению нитрат-иона обусловлено еще одним обстоятельством. Молекулярный йод при возбуждении светом короче 499 nm в принципе уже не может существовать в виде молекулы (в комплексе с разными растворителями молекула может быть чуть стабильнее), поэтому поглощение в области 202 nm не может принадлежать недиссоциированной молекуле йода.

Присутствие в воде азота в виде нитрат-иона, малый коэффициент молярной экстинкции комплекса йода с растворителем, слабое бесструктурное поглощения IO_3^- затрудняют оценку общего содержания йода в водах по спектру поглощения. Даже небольшое поглощение в области спектра 226 nm (I^-) и 290 и 350 nm (I_3^-) будет свидетельствовать о высоком содержании йода в воде, так как в виде йодид- и трийодид-иона связывается небольшое количество йода.

Сложное поведение йода в природных и инженерных средах и невысокие концентрации его присутствия стимулируют изучение йодсодержащих систем и развитие методов его корректного определения [22–24].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Киреев С.В., Шнырев С.Л. Оптические методы детектирования долгоживущих изотопов йода. М.: НИЯУ МИФИ, 2010.
- [2] Василенко И.Я., Василенко О.И. // Энергия, экономика, техника, экология. 2003. № 5. С. 57–62.
- [3] Bichsel Y., Gunten U. // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 34–38.
- [4] Алукер Э.Д., Лучис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.
- [5] Александров А.Б., Алукер Э.Д., Васильев И.А., Нечаев А.Ф., Чернов С.А. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.
- [6] Грузинцев А.Н., Загороднев В.Н. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 1. С. 110–114.
- [7] Gerstenkorn S., Vergès J., Chevillard J. Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode (11000–14000 cm^{-1}). / Ed. by Gerstenkorn S., Luc P., Chevillard J. Orsay: Edition CNRS II, 1982.
- [8] Прялкин Б.С., Муратова Н.Г. // Полифункциональные химические материалы и технологии. 2015. Т. 2. С. 165–169.
- [9] Киселев В.М., Багров И.В., Стародубцев А.М. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. В. 2. С. 197–201.
- [10] Быковский Ю.А., Котковский Г.Е., Кузнецов М.Б., Чистяков А.А. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. В. 1 (7). С. 1.
- [11] Refat M.S., El-Didamony A.M., Grabchev I. // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2007. V. 67. N 1. P. 58.
- [12] Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. // Инженерная физика. 2008. № 1. С. 2–28.
- [13] Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. // Инженерная физика. 2008. № 2. С. 37–46.
- [14] Kireev S.V., Simanovsky I.G., Shnyrev S.L. // Laser Physics. 2009. V. 19. N 9. P. 1939–1949.
- [15] Wei Y.J., Liu C.G., Mo L.P. // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. 2005. T. 25. № 1. С. 86–88.
- [16] Liu Z.-B., Tian J.-G., Zang W.-P. et al. // Optics Lett. 2004. V. 29. N 10. P. 1099.
- [17] Клубин В.В., Клубина К.А., Маковецкая К.Н. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 620–625; Klyubina V.V., Klyubina K.A., Makovetskaya K.N. // Russian J. Physical A. 2017. V. 91. N 4. P. 620–625.
- [18] Aluker N.L., Herrmann M.E., Suzdaltseva Ya.M. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. N 6. P. 991–996.
- [19] Aluker N.L., Lavrentieva A.L., Suzdaltseva Y.M. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. N 3. P. 422–428.
- [20] Palmer D.A., Ramette R.W., Mesmer R.E. // J. Solution Chem. 1984. V. 13. P. 673–683.
- [21] Schmidt E., Heiman P. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 277–284.
- [22] Mamane-Gravetz H., Ducoste J.J., Linden K.G. // Proceedings Intern. Ultraviolet Association Conference. Whistler, British Columbia, 2005. P. 10.
- [23] Gottardi W. // Archiv der Pharmazie: An Inter. J. Pharmaceutical and Medicinal Chemistry. 1999. V. 332. N 5. P. 151–157.
- [24] Silva R., Oliveira A. // J. Braz. Chem. Soc. 1998. V. 9. P. 171.