**Разработка экспресс-методики обнаружения марганца (II) в воде**

**на основе его каталитической активности**

Автор:

**Дмитриева Милана Вячеславовна**

МАОУ «Лицей №77 г. Челябинска», класс 11

Научный руководитель:

Вахидов Марс Нуриевич

Руководитель ресурсного центра «Химия +», г. Челябинск

Челябинск -2021

**Разработка экспресс-методики обнаружения марганца (II) в воде**

**на основе его каталитической активности**

Дмитриева Милана Вячеславовна, г. Челябинск

МАОУ «Лицей №77 г. Челябинска», класс 11

**Ведение**

Качество воды для потребления людьми, для сельскохозяйственных нужд, а также для иных бытовых нужд требует к себе пристального внимания, не только со стороны экологов и санитарных врачей, но и со стороны всех граждан, которые используют воду ежедневно. Количество потребляемой воды велико, и в случае содержания в ней даже незначительных концентраций вредных веществ, это может обрекать на болезни и раннюю гибель людей, животных и растений. Есть вещества, которые имеют исключительное биологическое значение (входят, например, в состав важнейших ферментов), но полезной считается их крайне малая концентрация. К таких важным элементам питания растений, животных и других живых организмов относится марганец, точнее катионы марганца. В частности, в питьевой воде ПДК ионов марганца составляет 0,1 мг/дм3. Превышение ПДК катионов марганца может приводить к серьёзным заболеваниям у человека и животных. Избыточное попадание марганца в организм опасно тем, что этот элемент накапливается в организме (печень, селезёнка, кости, мышцы, мозг), что приводит к поражению нервной системы, в том числе ЦНС (развивается синдром марганцевого паркинсонизма). Выведение избыточного марганца из организма – это долгий процесс, который может длиться годами, а потому под влиянием избыточных количеств этого элемента в организме могут наступать необратимые дегенеративные процессы.

Актуальность нашей работы обусловлена периодически появляющимися публикациями (в том числе надзирающими за экологической обстановкой и санитарным состоянием воды органами) о фактах превышения ПДК Мn2+ в водопроводной воде и в открытых водоёмах различного предназначения.

Цель нашего исследования: разработка экспресс-методики оценки содержания катионов марганца в воде и создание модуля очистки воды от избыточных количеств этого элемента.

Рабочая гипотеза нашей работы состоит в том, что существует принципиальная возможность разработки доступных обычному человеку методик оценки содержания катионов марганца в воде и очистки этой воды, основанных на применении доступных, недорогих и безопасных материалов и оборудования.

В процессе проведения исследования, мы решали следующие задачи: 1. Анализ литературных источников и интернет-ресурсов, посвящённых методам обнаружения соединений марганца (II) в водных средах и способам очистки воды от этих соединений;

2. Разработка высокочувствительной методики обнаружения катионов марганца в водных средах, которую может применять обычный человек (не специалист) вне специализированной лаборатории;

3. Создание модуля очистки воды от катионов марганца (снижение концентрации ионов Мn2+ до значений не превышающих ПДК).

**Литературный обзор**

О биологической роли марганца известно многое. Очевидно, что недостаток катионов марганца в организме растений, животных и человека с неизбежностью приводит к нарушению энергетических процессов, ухудшению защитных сил организма и к скорой гибели [1]. Однако, недостаток марганца в живых системах встречается в настоящее время крайне редко из-за того, что промышленные производства (даже после очистки сточных вод) непрерывно поставляют в окружающую среду различные соединения этого элемента [2]. Специалисты в области окружающей среды всё чаще констатируют обратную картину, а именно избыточность биологически активных соединений марганца в окружающей среде, способных негативно влиять на развитие, не только отдельных организмов, но и на целые биоценозы [3]. Особо опасным явлением следует признать периодическое превышения ПДК по марганцу в питьевой воде [4].

Методы анализа воды на содержание катионов марганца (II) – хорошо разработанная в аналитической химии тема [5]. Значительная часть методов основана на способности катионов марганца (II) в процессе окисления образовывать ярко окрашенные соединения (манганаты, перманганаты) [6]. Приведём несколько примеров.

Окисление соединений марганца (II) до перманганата перксената натрия (кислые растворы): 8 MnCl2  + 5 Na4XeO6 + 2 H2O = 8 NaMnO4 + 5 Xe + 12 NaCl + 4 HCl

В присутствии небольших количеств серебра в кислых растворах протекает окисление соединений марганца (II) до перманганата:

2 MnCl2 + 5 Na2S2O4 + 8 H2O = 2 NaMnO4 + 6 H2SO4 + 4 NaCl + 4 NaHSO4

Широко применяются методы обнаружения соединений марганца (II), основанные на осаждении MnO2 (хорошо заметен на хроматографической бумаге):

2MnSO4 + 4KOH + O2 = 2 MnO2 + 2 K2SO4 + 2 H2O

Другой пример. Реакция катионов марганца (II) с аммиакатами серебра (в растворе NH3) :

Mn(NO3)2 + 2 [Ag(NH3)2]OH = MnO2  + 2 Ag + 2NH4NO3 + 2 Н2О + 2 NH3

Образуется тёмный осадок, содержащий MnO2 и тонкодиспергированное серебро.

В присутствии небольших (каталитических) количеств меди (при нагревании) протекает (обнаружение Mn2+ реакция: 2MnSO4 + 5NaBrO+ 6NaOH = 2 NaMnO4 + 5NaBr + 3H2O

Интерес для исследования воды на предмет содержания в ней катионов марганца (II) представляет способность Mn2+ образовывать ярко окрашенные комплексные соединения [7]. Для количественного анализа воды на предмет содержания катионов Mn2+ применяется объёмный анализ (титрование) [8]. Описан люминесцентный метод обнаружения марганца. При упаривании раствора соли Mn (II) с СаСО3 облучении смеси УФ-лучами с длиной волны 365, 7 нм катионы Mn2+ дают жёлтое свечение. Хемилюминесцентная реакция соединений двухвалентного марганца с пероксидом водорода лежит в основе количественного анализа водных растворов, не содержащих другие катионы элементов (предварительно удаляют). Для обнаружения катионов марганца (II) применяют методы, основанные на способности катиона Mn2+ кристаллы определённой формы (в том числе комплексные соединения) с органическими веществами (в том числе хромофоры), которые можно точно идентифицировать (оптический микроскоп). В настоящее время существует и достаточное число физико-химических (использование приборов), позволяющих с высокой точность оценить содержание различных соединений марганца в воде и в биологических средах [9]. Однако, большая часть методов, применяемых для обнаружения соединений марганца в воде, требует специального оборудования, производится специалистами в лабораторных условиях.

Мы в своём исследовании поставили цель создать экспресс-методику оценки содержания катионов марганца (II) в воде, которую может осуществить не специалист, вне специализированной лаборатории. Для решения этой задачи нам было необходимо разработать способ обнаружения катионов Mn2+, не требующий выпаривания, получения растворов с определённой концентрацией реагентов, применения опасных веществ и сложного оборудования. Для этой цели наиболее подходящими методами являются кинетические методы обнаружения катиона марганца (II). Суть такого подхода состоит в том, что мы определяем наличие (концентрацию) катионов Mn2+ по их влиянию (катализ) на скорость образования различных, хорошо наблюдаемых (яркая окраска) соединений.

Приведём пример. Реакция с периодатом и тетрооснованием (нагревание в уксуснокислом растворе): 2MnCl2+ 5NaIO4+ 3H2O = 2NaMnO4+ 3NaIO3 + 4HCl+ 2HIO3

Если катионов марганца (II) достаточно много в воде, то мы открываем марганец по окраске раствора обусловленной образованием анионов MnO4 - , опыт проводим с добавлением тетраоснования (тетраметил-n-диаминодифелметан), в хлороформе. Появляется интенсивное синее окрашивание продукта окисления тетраоснования. В этой окислительно-восстановительной реакции с тетраоснованием перманганат снова восстанавливается до соединений марганца (II), которые снова окисляются до перманганата при действии периодата. Таким образом, в этой реакционной системе марганец выступает в роли катализатора. Такой подход позволяет обнаружить соединения марганца в очень небольших концентрациях, так как каталитическое влияние катионов марганца (II) может приводить к быстрому накоплению в реакционной системе окрашенных соединений. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора (гомогенный катализ) хорошо описана в литературе по физической химии [10]. Однако большая часть описанных методов всё же не обладает достаточной чувствительностью (определяемые концентрации ионов Mn2+ выше тех, которые явно превышают ПДК по данному катиону) [11]. Более чувствительные методы, как говорилось выше, требуют применения специального оборудования в специализированной лаборатории [12].

**Разработка методики обнаружения сверхмалых концентраций катионов марганца в водных средах**

Учитывая то, что допустимая концентрация ионов марганца в водной среде в соответствии с ПДК составляет 0,0001 г/л, применить обычные методы обнаружения этих катионов представляется не простым делом. Существует достаточное число окрашенных соединений марганца (включая комплексные соединения), но для визуального их наблюдения требуется выпаривать до 99% воды (чтобы повысить концентрацию определяемого элемента). Это может сделать в лаборатории специалист, при наличии специального оборудования, но не обычный человек в домашних или в полевых условиях. Поэтому для разработки своей методики определения катионов Мn2+ мы решили пойти иным путём, а именно применить так называемые кинетические методы анализа. Идея состоит в том, чтобы при постановке опыта наблюдать не сами соединения марганца, а визуально хорошо наблюдаемые (ярко окрашенные) соединения, которые образуются при присутствии следов катиона Мn2+, а в отсутствии этих ионов в водной среде образуются либо очень медленно, либо вообще не образуются.

За основу своего исследования мы взяли реакцию окисления пероксидом водорода гидрохинона (а также резорцина) в слабокислой среде. Этот процесс (при концентрации пероксида водорода не более 3% ) очень медленный (при концентрации гидрохинона или резорцина не более 1%).

В слабокислой среде перманганат-анионы быстро окисляют гидрохинон и резорцин с образованием продуктов окисления и окислительной конденсации хинонов и других производных. Продукты реакции (органические соединения) имеют ярко желтую (окисление гидрохинона) или красно-жёлтую (окисление резорцина) окраску. Учитывая то, что окраска продуктов окисления и окислительной конденсации резорцина более явная (в сравнении с продуктами окисления гидрохинона), даже при наличии небольших окрашенных примесей в воде, мы приняли решение взять за основу методики именно 1,3 – дигидроксибензол.

Наблюдаемая окраска продуктов окисления резорцина (0,1% -раствор) пероксидом водорода (3 % - раствор) в слабокислой среде (рн от 4,5 до 5,5 ) при комнатной температуре (20 -250 С) протекает до визуально наблюдаемой красно-жёлтой окраски весьма медленно (хорошо заметная окраска развивается через 3,5 – 4 часа).

Опытным путём мы установили, что перманганат анионы окисляют резорцин гораздо быстрее, чем пероксид водорода (не более чем за 40- 60 минут в зависимости от концентрации перманганат ионов). Важно отметить, что сами перманганат-анионы (придающие раствору хорошо заметную окраску) в этих условиях переходят в практически неокрашенные соединения Мn2+.

Если в исследуемой воде имеются малые концентрации катионов марганца, то много перманганат-анионов мы получить не можем, но можем построить схему, в соответствии с которой будет протекать постоянная регенерация перманганат-анионов, способом окисления Мn2+ до МnО4 –  в присутствии трилона Б (комплексон подбирали опытным путём). Нами было установлено, что в отсутствии комплексона окисление Mn2+ идёт только до MnО2. 2MnSO4 + 5H2O2 = 2HMnO4 + 2H2SO4 + 2H2O

Это значит, что перманганат-анионы будут непрерывно образовываться из соединений марганца (II) путём окисления (быстро протекающая реакция), а далее расходоваться на окисление резорцина. В результате, помимо окрашенного перманганат-аниона, будут вновь образовываться соединения марганца (II), которые снова будут окисляться до перманганат-анионов (в нашем варианте – до марганцевой кислоты). В качестве окислителя соединений марганца (II) мы рассматривали пероксид водорода, его комплекс с мочевиной (гидроперит). Однако опытным путём мы установили (наблюдали выделение кислорода), что перманганат-анионы в значительной степени могут расходоваться и на окисление избытка пероксида водорода (побочная реакция).

2HMnO4 + 5H2O2  + 2H2SO4 = 2MnSO4 + 5O2 + 8H2O

Этот факт заставил нас искать иной окислитель катионов марганца (II). В итоге мы остановили свой выбор на использовании в качестве окислителя пероксодисульфата аммония.

В ходе выполнения эксперимента (меняя концентрации веществ, внося и исключая примеси) мы столкнулись с проблемой недостаточно быстрого протекания процесса образования перманганат-анионов, при использовании Трилона Б в качестве комплексообразователя и пероксодисульфата аммония (в интервале pH от 5 до 6) в качестве окислителя. Необходимо было добиться того, чтобы скорость образования перманганат-анионов в реакционной система протекала с много раз большей скоростью, чем окисление резорцина. В этом случае мы смогли бы судить о концентрации катионов марганца (II) по скорости окисления (и окислительной конденсации) резорцина, получаемым (с высокой скоростью) МnО4 -. То есть в этих условиях практически весь марганец будет находиться в форме перманганат-анионов в соответствии с быстро протекающей реакцией:

5 (NH4)2S2O8  + 2MnSO4 + 8Н2О = 10 NH4НSO4  + 2HMnO4  + 2Н2SO4 Необходимо было найти катализатор для этой реакции. Опытным путём мы остановились на каталитической активности нитрит -анионов в реакционной системе (0,1 %) образование перманганат-анионов в следствии окисления катионов марганца (II) (NH4)2S2O8 происходило стремительно (20 – 30 секунд).

Таким образом, мы предлагаем методику обнаружения катионов марганца (II) в водных средах, которую можно применить вне лаборатории. Этой методикой может воспользоваться обычный человек (не специалист), прочитав понятную инструкцию.

В стандартный флакон (иногда называют его пенициллинкой) помещают следующие реактивы (в сухом виде): пероксодисульфат аммония, нитрит натрия, трилон Б и резорцин (из расчёта, чтобы при добавлении исследуемой воды (V = 10 мл) в нём массовая доля реактивов составляла соответственно 2% , 0,1% , 2 %, 1,5 % ).

Как показали наши эксперименты, скорость развития красно-жёлтой окраски продуктов окисления и окислительной конденсации резорцина будет прямо пропорциональна начальной концентрации катионов Мn2+ в исследуемом образце воды.

Проделав серию опытов мы составили таблицу результатов: содержание катионов марганца (II) в исследуемой воде – время развития красно-жёлтой окраски продуктов окисления и окислительной конденсации резорцина.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Содержание  катионов Мn2+ в воде | 0,1 мг/дм3  ПДК | 0,2 мг/дм3 | 0,3 мг/дм3 | 0,4 мг/дм3 | 0,5 мг/дм3 | 0,6 мг/дм3 | 0,7 мг/дм3 | 0,8 мг/дм3 | 0,9 мг/дм3 |
| Время развития  окраски | 62-64 | 30-32 | 16-17 | 8-9 | 5-6 | 2-4 | 1-1,5 | 0,5-0,7 | 0,3-0,4 |

На основании данных приведённых в таблице можно примерно оценить содержание катионов марганца (II) в исследуемой воде. При содержании катионов Мn2+ превышающим 8 ПДК точность оценки концентрации катионов марганца (II) не высокая. Однако очевидно, что если содержание катионов Мn2+ в воде составляет 8 ПДК и более, то такая вода однозначно нуждается в очистке.

Мы исследовали влияние других ионов, которые могут находится в исследуемой воде, а также влияние реальных концентраций органических веществ. Оказалось, что такое влияние незначительное, а предлагаемая нами методика является высокоселективной.

Однако, в случае сильного загрязнения исследуемой воды другими (кроме соединений марганца) веществами, можно использовать традиционные методы её очистки (по Ю.Ю.Лурье), не удаляя катионы марганца (II).

**Разработка метода очистки воды от катионов Мn2+ способом осаждения с последующим окислением кислородом воздуха**

На следующем этапе своей работы, мы рассматривали возможность очистки воды от катионов марганца (II) с соблюдением требований санитарных норм (доведение содержания катионов Мn2+ не превышающих ПДК). Традиционно применяют иониты, но сорбированный катион марганца (II) может окисляться на поверхности катионита, затрудняя его последующую регенерацию и повторное использование. Перевод соединений марганца в гидроксиды и малорастворимые соли не часто даёт отвечающее требованиям санитарных и экологических норм концентрации этих соединений в воде. В литературе описаны и другие эффективные методы очистки воды от соединений марганца, но они относительно дороги и сложны технологически.

Мы решили предложить свой относительно простой и эффективный способ очистки воды от соединений марганца (II) сопутствующих катионов тяжёлых металлов.

Суть нашего предложения сводиться на переводе соединений марганца (II) в Mn(OH)2 c последующим его окислением в той же ёмкости кислородом воздуха.

Вода, подлежащая очистке, поступает в ёмкость, которая содержит оксид магния. В этой ёмкости протекает реакция (на примере хлорида марганца (II)) :

MgO + H2O + MnCl2 = Mn(OH)2  + MgCl2

В эту ёмкость подаётся предварительно очищенный воздух. В ёмкости протекает реакция (наблюдаем образование бурого продукта): 2 Mn(OH)2 + О2 = 2MnO2 + H2O

Образующийся оксид марганца (IV) гораздо менее растворим в воде, чем Mn(OH)2 и чем большинство солей марганца, считающиеся нерастворимыми.

MnO2 выпадает в осадок, а соли марганца, также как соли других металлов, необразующих осадок в рассматриваемой ёмкости, поступают в колонку с катионитом. Катионит мы получили путём реакции конденсации пара-сульфофенола с формальдегидом в кислой среде, с последующим замещением водорода на катионы натрия (или калия).

После прохождения очистки воды (содержание катионов Мn2+ от 2 до 50 ПДК) от катионов марганца (II), мы исследовали эту воду на предмет обнаружения в ней катионов Мn2+ по предлагаемой нами выше методике. Результаты эксперимента показали, что предлагаемый нами способ очистки воды позволяет снизить содержание катионов марганца (II) до значений не превышающих ПДК.

**Модуль очистки воздуха от вредных веществ**

В процессе своей работы мы пришли к необходимости очень тщательно очищать воздух. В противном случае ёмкость с ферментами быстро загрязняется нежелательными веществами (ферменты теряют свою активность, образуются нежелательные побочные соединения). Нами создан прибор, в котором предусмотрена глубокая очистка воздуха от нежелательных веществ и микроорганизмов. Система очистки воздуха включает в себя несколько последовательно соединённых ёмкостей, через которые проходит воздух (подаётся в систему с помощью компрессора).

1.Компрессор (малошумный) с изменяемой скоростью подачи воздуха. Компрессор погружён в ёмкость воздухозаборника. В этой ёмкости располагается УФ-лампа Окн – 11 м. УФ-лампа предназначена для уничтожения микроорганизмов, находящихся в воздухе.

2. Компрессор подаёт воздух в цилиндрическую ёмкость, в которой находится техническая вата, пропитанная маслом. В этой ёмкости задерживается пыль и погибшие от УФ-излучения микроорганизмы.

3. Далее воздух поступает в ёмкость с 5 % раствором серной кислоты. В раствор также добавлен кислотно-основный индикатор – метиловый-оранжевый.

В этом растворе задерживаются летучие загрязнители воздуха, образующие с серной кислотой не летучие соединения. В этой ёмкости могут эффективно задерживаться аммиак, амины, мелкие частицы оксидов металлов, которые миновали пылеулавливающую ёмкость.

Индикатор в присутствии кислоты имеет характерную красную окраску, что имеет большое значение при эксплуатации модуля очистки воздуха. Если в процессе эксплуатации серная кислота израсходуется (а это рано или поздно произойдёт), то изменится водородный показатель и метиловый оранжевый станет оранжевым или жёлтым. Это означает, что необходимо в эту ёмкость внести новую порцию 5% раствора серной кислоты.

4. Следующая ёмкость - это электролизёр, в котором из бромида калия электрохимическим методом непрерывно нарабатывается окислитель - гипобромит. В этой ёмкости находится 10 % по гидроксиду натрия и 5 % по бромиду натрия раствор водный раствор. Рассмотрим процессы, протекающие в данной ёмкости, подробнее.

Электролиз водного раствора бромида натрия 2 NaBr + 2 H2O = 2 NaOH + H2 + Br2

Анодное пространство изолировано от окружающей среды, а поэтому бром взаимодействует с гидроксидом натрия: 2 NaOH + Br2  = NaBr + NaBrО + H2O

Гипобромит окисляет многие загрязнители воздуха, являющиеся восстановителями. К таким загрязнителям относятся сернистый газ, оксид азота (IV), формальдегид, фенол и многие другие. SO2 + NaBrО + 2 NaOH = NaBr + Na2SO4 + H2O

2 NO2 + NaBrО + 2 NaOH = NaBr + 2 NaNO3 + H2O

Н2СО + 2 NaBrО + 2 NaOH = 2 NaBr + Na2СО3 + 2 H2O

4 NaOH + РОСl + NaBrО = Na3PO4  + NaCl + NaBr + 2 H2O

В этой ёмкости могут задерживаться многие загрязнители, без окисления (в результате взаимодействия с гидроксидом натрия). Например, фосген, фтороводород и др.:

СОСl2 + 4 NaOH = Na2СО3 + 2 NaCl + 2 H2O

HF + NaOH = NaF + H2O

В этой ёмкости может также обезвреживаться сероводород, если в предыдущей ёмкости по каким-то причинам (попадание каталитических ядов-ингибиторов фермента) эта задача не была решена. NaBrО + H2S = NaBr + S (осадок) + H2O

Когда гипобромит натрия расходуется (превращается в бромид натрия), его вновь электрохимическим методом превращают в гипобромит (регенерация окислителя).

Источником тока для электролизёра является блок питания к компьютеру Kraftway. В блок питания внесены некоторые изменения, точнее добавлены регулятор напряжения, светодиодный датчик, автоматическая регулировка интенсивности охлаждения (в зависимости от нагрузки на блок питания), вольтметр и амперметр (для установки необходимых параметров тока).

**Выводы:**

1. На основании литературного обзора и кинетических методов анализа, мы пришли к выводу, что наиболее целесообразно использовать в качестве окислителя катионов марганца (II) пероксодисульфат аммония.

2. Нами разработана и на практике реализована методика перевода соединений марганца (II) в Mn(OH)2 c последующим его окислением кислородом воздуха. Предлагаемый нами способ очистки воды позволяет снизить содержание катионов марганца (II) до значений не превышающих ПДК.

3.Нами создан прибор, в котором предусмотрена глубокая очистка воздуха от нежелательных веществ и микроорганизмов. на основе использования недорого, доступного и безопасного оборудования и реагентов. Созданное устройство является компактным и может применяться не только в лаборатории, но и в любом помещении. Для питания предлагаемого устройства можно использовать различные источники электрического тока (сеть, аккумуляторы, генераторы и др.).

4. Мы предлагаем методику обнаружения катионов марганца (II) в водных средах, которую можно применить вне лаборатории. Методикой может воспользоваться обычный человек (не специалист), прочитав понятную инструкцию.

Созданная методика и модуль очистки воздуха могут использоваться в учебной работе с учащимися школ и студентами ВУЗов для лабораторных работ и исследовательской деятельности.

**Литература**

1. Вредные химические вещества : Изд. справ.- энцикл. типа / Под ред. д-ра биол. наук В. А. Филова и др. - СПб., 1998- 492 с.

2. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия. / Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. - М. : Медицина, 1999.- 526 с.

3. Введение в химию окружающей среды = An Introduction to environmental chemistry / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс; Пер. с англ. А. Г. Заварзиной; Под ред. Г. А. Заварзина. – М. : Мир, 1999. – 270, [1] с.16. Ф.Корте. Экологическая химия. Основы и концепции. М.: Мир, 1999.- 390 с.

4. Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. / Ю.А. Ершов; В.А.Попков; А.С.Берлянд; А.З.Книжник.- М.: Высшая школа, 2002.-559 с.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. / В.П.Васильев; Р.П.Морозова; Л.А.Кочергина. – М.: Дрофа, 2008. - 415 с.

6. Гильманшина С.И. Основы аналитической химии. / Санкт-Петербург.: 2008, - 223 с.

7. Файгль Ф.Капельный анализ неорганических веществ [Текст] : пер. с англ. : В 2-х т. / Ф. Файгль, В. Ангер. – М. : Мир.Т. 1. – 1976. –390 с.

8. Васильев В.П. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. / – М.: Дрофа, 2008. - 367 с.

9. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. / – М.: Дрофа, 2006. - 384 с.

10. Стромберг А. Г. Физическая химия. / А.Г. Стромберг, Д. П. Семченко.– М.: Высшая школа, 2001. – 495 с.

11. Ф.Карте. Экологическая химия. / Ф.Карте, М.Бахадир, В.Кляйн, Я.П.Лай, Г.Парлар, И.Шойнерт – М.: Мир, 1999. – 395 с.

12. Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова. Химический анализ производственных Сточных вод. М.: Химия, 1995. – 436 с.