

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-15-21>

ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ С ПИРОГАЛЛОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ СУРЬМЫ (III) И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЕЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

© Елена Васильевна Турусова*, Анатолий Николаевич Лышиков, Олег Евгеньевич Насакин, Екатерина Васильевна Андреева

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Россия, 428015, Чебоксары, Московский пр-т, 15;

*e-mail: elvastur@ya.ru

*Статья поступила 25 марта 2019 г. Поступила после доработки 20 апреля 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Исследована возможность применения пирогаллового красного водорастворимого (ПГКВ) в качестве фотометрического реагента для определения сурьмы в реальных объектах. Образование окрашенного продукта наблюдается в кислых растворах ($\text{pH} = 3,8 - 4,5$) в присутствии слабого окислителя (йода), необходимого для предварительного окисления SbH_3 до солей Sb (III). Избыток йода устраняют введением раствора тиосульфата натрия, после получения фотометрируемой формы. Максимальный аналитический сигнал окрашенной формы наблюдается при 378 нм ($\epsilon = 5,936 \cdot 10^3$). Повышение кислотности раствора ($\text{pH} > 7$) сопровождается образованием натриевых солей реагента, что препятствует дальнейшему протеканию реакции, а наличие одного максимума оптической плотности в рекомендуемом интервале значений pH является непосредственным подтверждением образования ионного ассоциата (ИА) одного состава. Исследование устойчивости данного ИА во времени выявило его низкую стабильность. К сожалению, изменение диэлектрической проницаемости раствора не дало положительного эффекта, в связи с чем возникает необходимость измерения оптической плотности окрашенного соединения в течение 3 мин. Установление состава, а следовательно, и возможного механизма образования ИА, осуществляли на основании методов молярных отношений и изомолярных серий. В результате отгона стибина в поглотительную систему образуется ИА состава $\text{M}:\text{R} = 1:1$, с рассчитанной константой устойчивости $4,01 \cdot 10^5$. Таким образом, на основании проведенных исследований разработана спектрофотометрическая (СФ) методика определения сурьмы с пределами обнаружения и определения 1,30 и 4,32 мкг/мл соответственно. Разработанная методика валидна по показателям: специфичность, линейность, прицензионность, правильность и, следовательно, может быть рекомендована к применению в любой контрольно-аналитической лаборатории для определения сурьмы.

Ключевые слова: стибин; пирогалловый красный водорастворимый; ионный ассоциат; определение; спектрофотометрия.

FORMATION OF IONIC ASSOCIATES WITH PYROGALLOL COMPLEXES OF ANTIMONY (III) AND THEIR APPLICATION FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY

© Elena V. Turusova*, Anatolii N. Lyshchikov, Oleg E. Nasakin, Ekaterina V. Andreeva

I. N. Ulyanov Chuvash State University, 15, Moskovsky pr., Cheboksary, 428015, Russia; *e-mail: elvastur@ya.ru

Received March 25, 2019. Revised April 20, 2019. Accepted May 27, 2019.

The possibility of using water soluble pyrogallol red (PRWS) as a photometric reagent for the quantitative determination of antimony (III) in real objects has been studied. Formation of a colored product is observed in acidic solutions ($\text{pH} 3.8 - 4.5$) with a weak oxidizing agent (iodine) present for preliminary oxidation of SbH_3 to salts of Sb (III). The excess iodine is eliminated through introduction of sodium thiosulfate solution after obtaining the photometric form. The maximum analytical signal of the colored form is observed at 378 nm ($\epsilon = 5.936 \times 10^3$). A decrease in the acidity of the solution ($\text{pH} > 7$) is accompanied by the formation of sodium salts of the reagent which prevents further complexation, whereas the only one maximum in the absorbance within the recommended pH range directly indicates to the formation of the the only one ionic associate (AI). The ionic associate thus formed appeared low stability in time. Unfortunately, change in the dielectric constant of the solution failed to give a positive effect and measurements of

the absorbance of the colored compound were limited to 3 minutes. Determination of the composition and possible mechanism of the ionic associate formation was carried out on using the methods of molar ratios and isomolar series. After stripping of stibine into the absorption system, an ionic associate of the composition $M:R = 1:1$ is formed with a calculated stability constant of 4.01×10^5 . The obtained results are used to develop a spectrophotometric (SP) method for antimony determination with the limits of detection and quantitative determination of the element 1.30 and 4.32 $\mu\text{g/ml}$, respectively. The developed method is valid in terms of the specificity, linearity, precision and accuracy, and, therefore, can be recommended for determination of the antimony content in any control and analytical laboratory.

Keywords: stibine; water soluble pyrogallol red; ionic associate; determination; spectrophotometry.

Введение

Методы определения сурьмы (III, V), основанные на фотометрировании продуктов ее комплексообразования с органическими реагентами [1 – 11], вызывают несомненный интерес как в теоретическом, так и практическом отношении [12].

К сожалению, в опубликованной в настоящее время литературе механизм, состав и условия образования комплексных соединений, а именно, ИА сурьмы (III) с катионами основных и трифенилметановых красителей [13], описаны далеко не полностью. Кроме того, говоря о практической области применения данных реакций, нельзя забывать о влиянии матрицы на образование ИА, а следовательно, и на результаты определения. Для повышения селективности определения сурьмы авторы ряда работ [14 – 18] рекомендуют перевод всех форм элемента в гидрид (стибин) с его последующим определением. Однако изменение аналитической формы элемента может привести к протеканию ряда побочных процессов, что в целом может сказаться на механизме образования ИА.

Цель работы — исследование реакции образования ИА стибина с пирогаллоловым красным водорастворимым и разработка методики спектрофотометрического определения сурьмы в природных и техногенных образцах.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор (1,60 мг/мл) Sb (III) готовили растворением 0,3000 г хлорида сурьмы (III) (чда) в 5,0 мл HCl ($\rho = 1,19$ г/мл, хч) в мерной колбе на 100 мл с последующим доведением объема раствора до метки деионизированной водой. Раствор стандартизировали броматометрически. Рабочий раствор Sb (III) (0,16 мкг/мл) готовили непосредственно перед выполнением исследования.

В работе использовали йодид калия, аскорбиновую кислоту, ПГКВ, тиосульфат натрия и гидроксид натрия квалификации чда, цинк и уксусную кислоту квалификации хч, а также этиловый спирт (95 % об.). Кислотность, необходимую для образования ИА, создавали введением в погло-

тельную систему буферного раствора с pH 2,5 – 9,1.

Аппаратура. Исследования окрашенных форм проводили с использованием спектрофотометра СФ-2000. Значение pH измеряли с помощью ионметра рХ-150МИ со стеклянным индикаторным электродом.

Методика определения. Установка для получения и перегонки стибина описана в работе [19]. В круглодонную колбу, содержащую 1,5 мл 40 %-ного раствора йодида калия, 1,0 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 10 – 15 мл 4,0 М раствора HCl (реакционную смесь), вводили стандартное количество сурьмы. Через 15 мин в колбу помещали 4,00 г цинка и присоединяли ее к поглотительной ячейке, содержащей растворы йода, ПГКВ и соответствующий буферный раствор.

Перегонку проводили в течение 35 мин. Содержимое поглотительной ячейки количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, разрушали избыток окислителя тиосульфатом натрия и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Оптическую плотность растворов измеряли относительно контрольного опыта.

Состав образующегося ИА устанавливали методами молярных отношений и изомолярных серий.

Обсуждение результатов

При исследовании состава, устойчивости и механизма образования ИА необходимо учитывать влияние природы растворителя, кислотности, а также количество введенного окислителя.

Влияние pH. Согласно данным, представленным в работе [13, с. 57], образование ИА Sb^{3+} с реагентом протекает в слабокислой среде (pH 4,5). Действительно, анализ зависимости оптической плотности от pH (рис. 1) свидетельствует о количественном протекании реакции в интервале значений pH 3,8 – 4,5. Повышение кислотности раствора (pH > 7) сопровождается изменением окраски реагента вследствие образования натриевых солей, что, видимо, препятствует образованию ИА. Наличие одного максимума оптической плотности в данном интервале значений

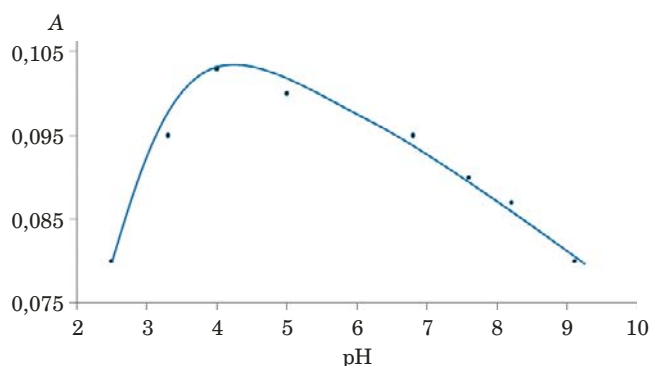


Рис. 1. Зависимость оптической плотности фотометрируемой формы от pH

Fig. 1. Dependence of the absorbance on the pH value of the photometric form

pH подтверждает предположение об образовании ассоциата одного состава.

Влияние времени выдерживания. Результаты исследования устойчивости ассоциата, образуемого солями Sb^{3+} с ПГКВ в присутствии йода при pH 4,5, неоднозначны. Так, согласно зависимостям, представленным на рис. 2, фотометрируемая форма, полученная в результате взаимодействия солей Sb^{3+} непосредственно с реагентом, устойчива в течение 3 ч, в отличие от ассоциата, образованного SbH_3 , который в течение часа разрушается практически на 50 %. Возможно, снижение устойчивости ИА связано с протеканием в поглотительной ячейке конкурирующих процессов (окисления SbH_3 и реакции электрофильного замещения в ПГКВ). Изменение диэлектрической проницаемости за счет добавления к поглотительному раствору 10 мл изоамилового спирта, не привело к стабилизации фотометрируемой формы. Оптическая плотность в обоих случаях достигает максимального значения в течение 3 мин.

Влияние окислителя. Для количественного образования ИА возникает необходимость введения в поглотительный сосуд раствора окислителя (йода). Однако это может привести к изменению состава аналитической формы ПГКВ за счет появления в *пара*-положении электрофильного заместителя. В действительности введение окислителя привело лишь к появлению минимума в спектре поглощения (рис. 3). Возможно, это связано не только с наложением спектров поглощения образуемого ассоциата и продуктов электрофильного замещения реагента, но и со значительным избытком окислителя (йода) в растворе сравнения. Разрушение избытка йода тиосульфатом натрия сопровождается восстановлением спектральных характеристик ассоциата, что свидетельствует об устойчивости ПГКВ к действию окислителя.

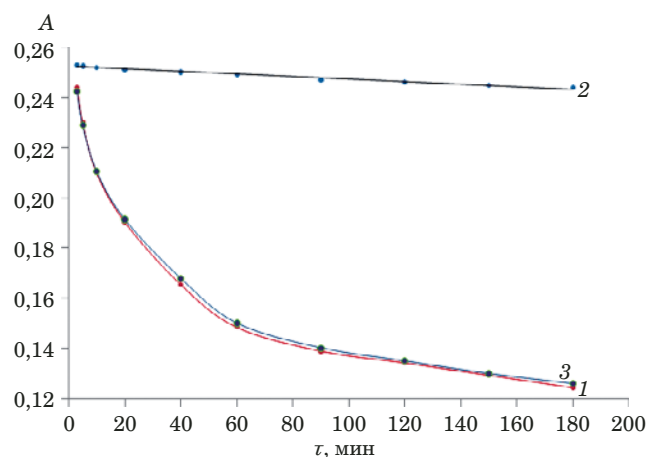


Рис. 2. Временная зависимость оптической плотности фотометрируемой формы, полученной в результате комплексообразования ПГКВ: 1 — с SbH_3 в присутствии окислителя; 2 — Sb^{3+} ; 3 — SbH_3 в присутствии окислителя в водно-изоамиловой среде

Fig. 2. Time dependence of the absorbance of the photometric form obtained as a result of PRWS complexation with: 1 — SbH_3 (with an oxidizing agent present); 2 — Sb^{3+} , and 3 — SbH_3 (in an aqueous isoamyl medium with an oxidizing agent present)

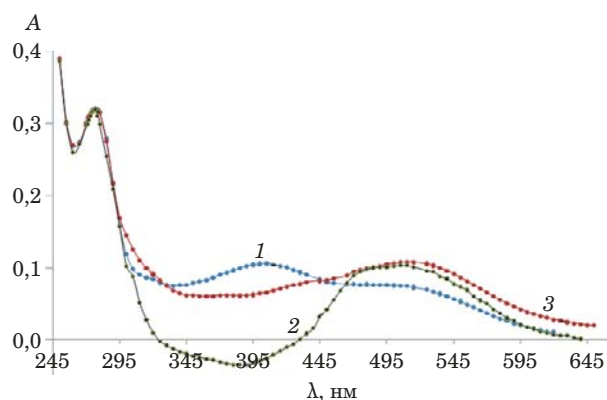


Рис. 3. Спектры поглощения ионного ассоциата, образованного в результате перегонки стибина в поглотительный раствор, содержащий: 1 — ПГКВ; 2 — ПГКВ + I_2 ; 3 — ПГКВ + I_2 с последующим устранением избытка окислителя раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Fig. 3. The absorption spectra of the ionic associate formed as a result of the stibane distilling into an absorption solution, containing: 1 — PRWS; 2 — PRWS + I_2 ; 3 — PRWS + I_2 with subsequent elimination of the excess oxidant by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал фотометрируемой формы наблюдается при 378 нм (рис. 4). Близкие значения максимумов светопоглощения продуктов ассоциации реагента с солями Sb (III) и SbH_3 свидетельствуют об образовании ИА одного состава. К сожалению, контрастность реакции низкая и для образуемого продукта характерно лишь ослабление окраски со временем. Молярный ко-

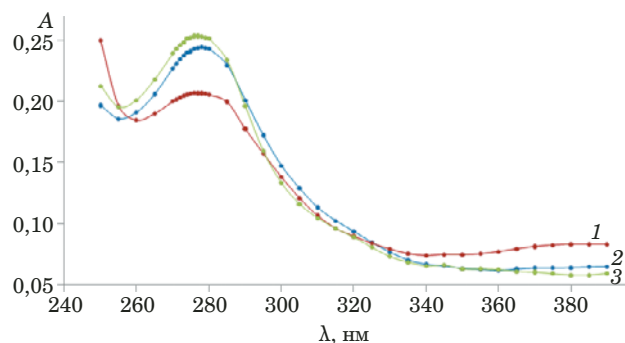
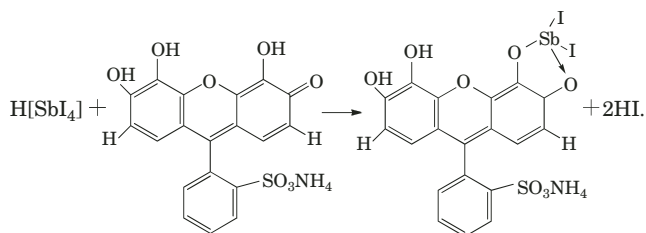
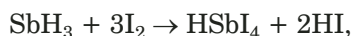


Рис. 4. Спектры поглощения ионного ассоциата, образованного в результате взаимодействия стибина (2) и солей Sb (III) (3) с реакционной смесью I_2 + ПГКВ с последующим устранением избытка окислителя раствором $Na_2S_2O_3$ и холостого опыта (1 — спектр контрольного раствора)

Fig. 4. The absorption spectra of the ion associate formed as a result of the interaction of the reaction mixture I_2 + PRWS with stibine (2); and Sb (III) salts (3) with subsequent elimination of the excess oxidant with $Na_2S_2O_3$ solution; blank test (1)

эффицент светопоглощения при этом составил $5,936 \cdot 10^3$.

Состав и строение комплекса. Стехиометрические коэффициенты ассоциации SbH_3 с ПГКВ устанавливали методами молярных отношений и изомолярных серий (рис. 5), согласно которым элемент взаимодействует с реагентом в присутствии окислителя в молярном соотношении $M:R = 1:1$. Таким образом, возможный механизм образования ИА отражается следующими процессами:



Рассчитанное значение константы устойчивости ИА составило $4,01 \cdot 10^5$.

На основании градуировочной зависимости $y = 0,2176x + 0,0219$, $R = 0,9985$, которая линейна в диапазоне концентраций аналита 0,16 – 3,00 мкг/мл, рассчитали пределы обнаружения и определения сурьмы (1,30 и 4,32 мкг/мл соответственно). Основные аналитические характеристики СФ методики определения сурьмы представлены в табл. 1.

Влияние посторонних ионов. Изучено влияние ряда ионов на точность определения сурьмы. Исследования проводили в соответствии с методикой, по которой получена градуировочная за-

Таблица 1. Результаты спектрофотометрического определения сурьмы ($m_{Sb} = 32,5$ мкг) в присутствии посторонних ионов ($n = 6$; $P = 0,98$)

Table 1. Results of the spectrophotometric determination of antimony ($m_{Sb} = 32.5$ μg) with foreign ions present ($n = 6$; $P = 0.98$)

Ион	m , мкг	Найдено Sb, мкг		Выход, %
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	S_r , %	
As (III)	50,0	$31,8 \pm 1,2$	3,77	97,85
Cu (II)	50,0	$30,9 \pm 0,9$	2,91	95,08
Ni (II)	50,0	$31,4 \pm 1,1$	3,50	96,62
Co (II)	50,0	$30,5 \pm 0,9$	2,95	93,85
Pb (II)	50,0	$31,0 \pm 1,0$	3,23	95,39
S (II)	100,0	$31,9 \pm 1,2$	3,76	98,15
P (V)	100,0	$32,1 \pm 1,2$	3,74	98,77
Se (VI)	100,0	$31,9 \pm 1,2$	3,76	98,15

висимость, с той лишь разницей, что восстановление всех форм сурьмы и перегонку гидроксида осуществляли в присутствии посторонних ионов (табл. 1).

Установлено занижение результатов определения сурьмы в присутствии солей Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , что, скорее всего, обусловлено проскоком гидроксида через поглотительный раствор вследствие увеличения скорости выделения водорода.

В условиях получения стибина до гидридов также восстанавливаются сера, фосфор, селен и германий, для устранения влияния которых используют известные методы [13, с. 57 – 58].

Разработанную СФ методику определения сурьмы опробовали при анализе природных (вода) и техногенных (сталь) образцов.

Определение сурьмы в воде. Пробоотбор и пробоподготовку воды проводили в соответствии с рекомендациями, представленными в работе [20]. Минерализат, растворенный в 10 мл 4 М HCl, количественно переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Аликвотную часть полученного раствора переносили в круглодонную колбу, содержащую йодид калия и аскорбиновую кислоту. Спустя 15 мин в колбу вносили металлический цинк (4,0 г) и перегоняли полученную газовую смесь в поглотительную ячейку, содержащую растворы ПГКВ, йод и буферный раствор (рН 4,6).

Перегонку проводили в течение 35 мин. Содержимое поглотительной ячейки количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, разрушали избыток окислителя тиосульфатом натрия и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Оптическую плотность растворов измеряли на длине волны 378 нм относительно контрольного опыта.

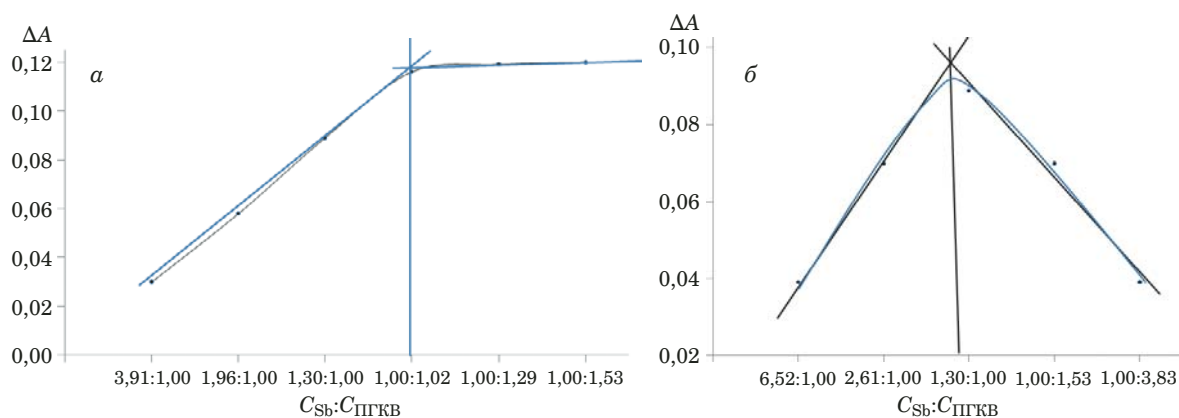


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности поглотительного раствора: *a* — от молярного соотношения комплексообразователя к лиганду; *б* — от состава изомолярного раствора ($C_{\text{Sb}} = 3,27 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{ПГКВ}} = 5,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Fig. 5. Dependence of the absorbance of the solution on the molar ratio of complexing agent and ligand (*a*); and composition of the isomolar solution (*b*) ($C_{\text{Sb}} = 3.27 \times 10^{-6}$ M, $C_{\text{PRWS}} = 5.00 \times 10^{-6}$ M)

Содержание сурьмы в пробе определяли по градуировочной зависимости, описываемой уравнением $y = 0,2412x - 0,0014$ ($R^2 = 0,9999$). Правильность полученных результатов контролировали арбитражным методом и методом добавок. Результаты определения сурьмы в природной воде представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, результаты, полученные СФ и арбитражным методами, согласуются между собой. Установлено превышение ПДК

сурьмы в образцах родниковой воды, отобранной в г. Канаш, и во всех исследованных образцах талой воды.

Определение сурьмы в сталях. Навеску стали 2,00 г растворяли при нагревании в 10 мл смеси HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) и HNO₃ ($\rho = 1,49$ г/мл) (3:1) и выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 10 мл 4,0 М HCl. Нерастворимый остаток отфильтровывали, а фильтрат количественно переносили в мерную колбу на 50 мл. После охлаж-

Таблица 2. Результаты определения сурьмы в природной воде (данные за 2017 – 2018 гг., $n = 6$; $P = 0,95$)

Table 2. Results of the antimony determination in natural water (data for 2017 – 2018, $n = 6$; $P = 0.95$)

Населенный пункт	Образец	Введено, мг/л	Найдено, мг/л ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 250$ мл)			
			СФ		[20]	
			$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$
г. Алатырь	I	0,00	$0,05 \pm 0,01$	20,00	$0,05 \pm 0,01$	20,00
		1,00	$1,05 \pm 0,07$	6,67	$1,07 \pm 0,07$	6,54
	II	0,00	$0,07 \pm 0,01$	14,29	$0,06 \pm 0,01$	16,67
		1,00	$1,08 \pm 0,07$	6,48	$1,08 \pm 0,07$	6,48
с. Батырево	I	0,00	$0,03 \pm 0,01$	33,33	$0,03 \pm 0,01$	33,33
		1,00	$1,04 \pm 0,07$	6,73	$1,03 \pm 0,07$	6,80
	II	0,00	$0,05 \pm 0,01$	20,00	$0,06 \pm 0,01$	16,67
		1,00	$1,05 \pm 0,07$	6,67	$1,08 \pm 0,07$	6,48
п. Вурнары	I	0,00	$0,04 \pm 0,01$	25,00	$0,05 \pm 0,01$	20,00
		1,00	$1,04 \pm 0,07$	6,73	$1,09 \pm 0,07$	6,42
	II	0,00	$0,07 \pm 0,01$	14,29	$0,08 \pm 0,01$	12,50
		1,00	$1,09 \pm 0,07$	6,42	$1,06 \pm 0,07$	6,60
г. Канаш	I	0,00	$0,07 \pm 0,01$	14,29	$0,05 \pm 0,01$	20,00
		1,00	$1,07 \pm 0,07$	6,54	$1,07 \pm 0,07$	6,54
	II	0,00	$0,10 \pm 0,01$	10,00	$0,09 \pm 0,01$	11,11
		1,00	$1,10 \pm 0,07$	6,36	$1,11 \pm 0,07$	6,31

Примечание: I — родниковая вода, II — талая вода. СанПин 2.1.4. 1116-02: ПДК_{Sb} = 0,05 мг/л (природная вода); ПДК_{Sb} = 0,005 мг/л (талая (ледниковая) вода).

Таблица 3. Результаты определения сурьмы в сталях ($n = 6$; $P = 0,98$)**Table 3.** Results of the antimony determination in steels ($n = 6$; $P = 0.98$)

Образец стали (m_{Sb} , %)	Введено, %	Найдено Sb, %			
		СФ		[21]	
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	S_r , %	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	S_r , %
ГСО 1692–87П (0,0009 $\pm$ 0,0001)	0,0000	0,00080 $\pm$ 0,00010	12,50	0,00090 $\pm$ 0,00010	11,11
	0,0035	0,00110 $\pm$ 0,00010	9,09	0,00130 $\pm$ 0,00010	7,69
	0,0070	0,00150 $\pm$ 0,00010	6,67	0,00160 $\pm$ 0,00010	6,25
ГСО 1052–91П (0,0004 $\pm$ 0,0001)	0,0000	0,00040 $\pm$ 0,00010	25,00	0,00040 $\pm$ 0,00010	25,00
	0,0015	0,00060 $\pm$ 0,00010	16,67	0,00060 $\pm$ 0,00010	16,67
	0,0030	0,00070 $\pm$ 0,00010	14,29	0,00080 $\pm$ 0,00010	12,50
ГСО 1785–89П (0,00027 $\pm$ 0,00007)	0,0000	0,00025 $\pm$ 0,00006	24,00	0,00026 $\pm$ 0,00006	23,08
	0,0010	0,00033 $\pm$ 0,00006	18,18	0,00037 $\pm$ 0,00006	16,22
	0,0020	0,00043 $\pm$ 0,00007	16,28	0,00046 $\pm$ 0,00007	15,22

дения объем раствора доводили до метки деионизированной водой. Аликвотную часть полученного раствора количественно переносили в круглодонную колбу, содержащую реагенты, предназначенные для восстановления элемента до гидрида. Дальнейшее определение сурьмы проводили по описанной методике.

Содержание сурьмы определяли по градуировочной зависимости, описываемой вышеуказанным уравнением. Правильность полученных результатов контролировали арбитражным методом и методом добавок. Результаты определения сурьмы в техногенных образцах представлены в табл. 3.

Анализ полученных данных выявил согласованность результатов определения сурьмы СФ и арбитражными методами. Найденное содержание сурьмы соответствует заявленному в нормативных документах.

Заключение

Таким образом, в результате взаимодействия ПГКВ с $[SbI_4]^-$ в кислой среде ($pH = 3,8 - 4,5$) наблюдается образование ИА состава $M:R = 1:1$ с максимумом поглощения на длине волны $\lambda_{max} = 378$ нм. Аналитический сигнал фотометрируемой формы достигает максимального значения в течение 3 мин. Разработанная СФ методика определения сурьмы проста в исполнении и не требует дорогостоящего оборудования, а следовательно, может быть рекомендована к применению в любой контрольно-аналитической лаборатории для определения сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sato S., Uchikawa S., Iwamoto E., Yamamoto Y. Spectrophotometric Determination of Antimony (III) By Solvent Extraction with Mandelic Acid and Malachite Green / *Anal. Lett.* 1983. Vol. 16. N 11. P 827 – 834. DOI: 10.1080/00032718308065220.

2. Raza A., Ansari T. M. Spectrophotometric determination of citalopram hydrobromide in tablet dosage form using chloranil / *Pak. J. Pharm. Sci.* 2014. Vol. 27. N 2. P 255 – 260.
3. Andreae M. O., Asmode J. F., Foster P., Van't dack L. Determination of antimony (III), antimony (V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation / *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. N 12. P 1766 – 1771. DOI: 10.1021/ac00235a012.
4. Gallignani M., Ayala C., Brunetto M. R., et al. Flow analysis/hydride generation/Fourier transform infrared spectrometric determination of antimony in pharmaceuticals / *Talanta.* 2003. Vol. 59. P 923 – 934. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00648-3.
5. Garg B. S., Trikha K. C., Singh R. P. Spectrophotometric determination of antimony with 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone (kaempferol) / *Talanta.* 1969. Vol. 16. N 3. P 462 – 464. DOI: 10.1016/0039-9140(69)80047-0.
6. Shrivastava K., Agrawal K., Harmukh N. On-site spectrophotometric determination of antimony in water, soil and dust samples of Central India / *Journal of hazardous materials.* 2008. Vol. 155. P 173 – 178. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.044.
7. Rath S., Jardim W. F., Dórea J. G. A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 358. N 4. P 548 – 550. DOI: 10.1007/s002160050.
8. Christopher D. H., West T. S. Spectrophotometric determination of antimony with Bromopyrogallol Red / *Talanta.* 1966. Vol. 13. N 3. P 507 – 520.
9. Sato S., Uchikawa S. Extraction-Spectrophotometric Determination of Antimony(V) with 2-Hydroxyisocaproic Acid and Citrate, with Application to Differential Determination of Antimony(V) and Antimony(III) / *Anal. Sci.* 1986. Vol. 2. N 1. P 47 – 51. DOI: 10.2116/analsci.2.47.
10. Pan L. T., Liu X. H., Li T., Fan J. W. Complexation between Antimony and o-Chlorophenylfluorone and its Application to Determination of Antimony in Wastewater / *Croat. Chem. Acta.* 2009. Vol. 82. N 3. P 619 – 622.
11. Dym B. A. The direct spectrophotometric determination of antimony in gold-antimony alloys and white metals / *Analyst.* 1963. I. 1044. P 232 – 236. DOI: 10.1039/AN9638800232.
12. Куликова Д. И., Куликова Д. М., Шапник М. С. Комплексообразование сурьмы (III) с лимонной кислотой / *Вест. Каз. техн. ун-та.* 2007. № 3 – 4. С. 7 – 12.
13. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы. — М.: Наука, 1978. С. 57 – 58.
14. Moreno M. E., Perez-conde C., Cámara C. Sensitization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. P 1181 – 1187. DOI: 10.1039/A801785I.

15. **Chen H., Zheng S., Brindle I. D.** Combined generator/separators. Part 2. Stibine generation combined with flow injection for the determination of antimony in metal samples by atomic emission spectrometry / *Analyst*. 1992. Vol. 117(10). P. 1603 – 1608. DOI: 10.1039/AN9921701603.
16. **Yuroku Y., Makoto K., Yaeko M. A.** New spectrophotometric determination of antimony with silver-diethyldithiocarbamate and *o*-phenanthroline mixture in chloroform / *Chem. Lett.* 1972. Vol. 1. N 7. P. 535 – 538. DOI: 10.1246/cl.1972.535.
17. **Neri T. S., Carvalho D. C., Alvesb V. N., Coelho N. M. M.** Noteworthy Method for Direct Determination of SbIII and Total Inorganic Antimony in Natural Waters / *J. Braz. Chem. Soc.* 2015. Vol. 26. N 5. P. 985 – 991. DOI: 10.5935/0103-5053.20150062.
18. **Nakahara T., Kikui N.** Determination of trace concentrations of antimony by the introduction of stibine into an inductively-coupled plasma for atomic emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 1985. Vol. 172. P. 127 – 138. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82600-8.
19. **Турусова Е. В., Григорьева Л. А., Лышчиков А. Н., Насакин О. Е.** Фотохимическое определение микропримеси мышьяка в растительном лекарственном сырье / *Фармация*. 2014. № 3. С. 12 – 15.
20. ГОСТ Р 52180–2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. — М.: Стандартинформ, 2007. — 20 с.
21. ГОСТ 23957.1–2003. Цинк. Атомно-абсорбционный метод определения свинца, кадмия, сурьмы, железа и меди. — Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2005. — 7 с.
- (V) in antileishmanial drugs / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 358. N 4. P. 548 – 550. DOI: 10.1007/s0021600050.
8. **Christopher D. H., West T. S.** Spectrophotometric determination of antimony with Bromopyrogallol Red / *Talanta*. 1966. Vol. 13. N 3. P. 507 – 520.
9. **Sato S., Uchikawa S.** Extraction-Spectrophotometric Determination of Antimony(V) with 2-Hydroxyisocaproic Acid and Citrate, with Application to Differential Determination of Antimony (V) and Antimony (III) / *Anal. Sci.* 1986. Vol. 2. N 1. P. 47 – 51. DOI: 10.2116/analsci.2.47.
10. **Pan L. T., Liu X. H., Li T., Fan J. W.** Complexation between Antimony and *o*-Chlorophenylfluorone and its Application to Determination of Antimony in Wastewater / *Croat. Chem. Acta*. 2009. Vol. 82. N 3. P. 619 – 622.
11. **Dym B. A.** The direct spectrophotometric determination of antimony in gold-antimony alloys and white metals / *Analyst*. 1963. I. 1044. P. 232 – 236. DOI: 10.1039/AN9638800232.
12. **Kulikova D. I., Kulikova D. M., Shapnik M. S.** Complexation of antimony (III) with citric acid / *Vestn. Kazan. Tekhn. Univ.* 2007. N 3 – 4. P. 7 – 12 [in Russian].
13. **Nemodruk A. A.** Analytical chemistry of antimony. — Moscow: Nauka, 1978. P. 57 – 58 [in Russian].
14. **Moreno M. E., Perez-conde C., Cámara C.** Sensitization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. P. 1181 – 1187. DOI: 10.1039/A801785I.
15. **Chen H., Zheng S., Brindle I. D.** Combined generator/separators. Part 2. Stibine generation combined with flow injection for the determination of antimony in metal samples by atomic emission spectrometry / *Analyst*. 1992. Vol. 117(10). P. 1603 – 1608. DOI: 10.1039/AN9921701603.
16. **Yuroku Y., Makoto K., Yaeko M. A.** New spectrophotometric determination of antimony with silver-diethyldithiocarbamate and *o*-phenanthroline mixture in chloroform / *Chem. Lett.* 1972. Vol. 1. N 7. P. 535 – 538. DOI: 10.1246/cl.1972.535.
17. **Neri T. S., Carvalho D. C., Alvesb V. N., Coelho N. M. M.** Noteworthy Method for Direct Determination of SbIII and Total Inorganic Antimony in Natural Waters / *J. Braz. Chem. Soc.* 2015. Vol. 26. N 5. P. 985 – 991. DOI: 10.5935/0103-5053.20150062.
18. **Nakahara T., Kikui N.** Determination of trace concentrations of antimony by the introduction of stibine into an inductively-coupled plasma for atomic emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 1985. Vol. 172. P. 127 – 138. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82600-8.
19. **Turusova E. V., Grigor'eva L. A., Lyschchikov A. N., Nasakin O. E.** Photochemical determination of arsenic microimpurity in raw medicinal plant materials / *Farmatsiya*. 2014. N 3. P. 12 – 15 [in Russian].
20. RF State Standard GOST R 52180–2003. Drinking water. Determination of elements content by stripping voltammetric method. — Moscow: Standartinform, 2007. — 20 p. [in Russian].
21. Interstate Standard GOST 23957.1–2003. Zinc. Atomic absorption method for determination of lead, cadmium, antimony, iron and copper. — Minsk: IPK Izd-vo standartov, 2005. — 7 p. [in Russian].

REFERENCES