

УДК 543.848:543.257.2

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

© В. П. Фадеева, Ю. М. Дерябина, О. Н. Никуличева, В. Д. Тихова¹

Статья поступила 6 мая 2014 г.

Разработана методика одновременного определения галогенов (Cl, Br, I) в галогенсодержащих органических веществах, включающая в качестве пробоподготовки сжигание вещества в колбе, наполненной кислородом, и поглощение продуктов сгорания 0,1 М раствором NaOH с добавкой H₂O₂. Полученные галогенид-ионы определяли потенциометрическим титрованием 0,02 М раствором AgNO₃ с ионоселективными электродами в водно-спиртовой среде с добавкой уксусной кислоты, что предотвращает адсорбцию свободных галогенид-ионов на образующихся осадках галогенидов серебра. С применением разработанной методики проанализированы разнообразные по элементному составу и строению галогенсодержащие органические вещества. Присутствие в них таких элементов, как N, S, P, F, Na, K, Ca, Ba, Ti, не оказывает влияния на результаты определения галогенов.

Ключевые слова: галогенсодержащие органические соединения; определение галогенов; потенциометрическое титрование; ионоселективные электроды.

При исследовании состава галогенсодержащих органических веществ и материалов, многие из которых обладают функциональными свойствами (компоненты каталитических систем полимеризации олефинов, фотоактивные материалы, инициаторы фотополимеризации и др.), необходимо определять не только основные элементы (C, H, N, O), но и галогены, которые могут одновременно присутствовать в веществе в таких сочетаниях, как Cl и Br, Cl и I, Br и I.

Одновременное определение галогенов представляет непростую задачу, есть ряд публикаций, посвященных анализу различных объектов, в том числе и органических соединений. При этом используют разные способы пробоподготовки и методы определения галогенов.

Разложение веществ проводят в колбе, наполненной кислородом [1 – 6], в газообразном кислороде при 1500 – 2200 °С [7], в калориметрической бомбе [8], методом двойного сжигания [9], пиролизом при 800 – 850 °С в присутствии порошка алюминия [10], сплавлением с металлическим натрием в заплавленной ампуле при 280 – 290 °С [11], низкотемпературным озолением с использованием плазмы в атмосфере CO₂ [12]. Как правило, для последующего определения переведенных в ионное состояние галогенов используют визуальный титриметрический [9], потенциометрический [2, 3, 6] или хроматографический (ионнохроматографический) [4, 5, 10, 11] методы. В зависимости от объектов анализа подбирают оптимальные условия одновременного определения галогенов.

При использовании в ходе пробоподготовки разложения органических соединений в колбе, наполненной кислородом, для поглощения образующихся в результате сжигания продуктов применяют воду или растворы гидроксида натрия различной концентрации с добавкой пероксида водорода [4] или гидразина [5], спиртовой раствор гидразина [3] и т.д. Это объясняется тем, что количественное образование галогенид-ионов в поглотительном растворе при пробоподготовке в значительной степени зависит от его состава.

В связи с тем, что в процессе потенциометрического титрования галогенов нитратом серебра наблюдается соосаждение галогенид-ионов при их совместном присутствии [13 – 15], для уменьшения соосаждения предложены варианты титрования растворами AgNO₃ различной концентрации [3, 6, 16, 17]; с определенной скоростью [6]; в различных средах: водной [17], водно-органической с добавлением метилового [16], этилового [17], изопропилового спиртов [2], диоксиана [18], с добавлением раствора Ba(NO₃)₂ [1, 17].

Целью работы является разработка методики одновременного определения галогенов в многоэлементных галогенсодержащих органических соединениях с использованием сжигания в колбе, наполненной кислородом, и потенциометрического титрования.

Для разложения органических соединений применяли метод Шенигера [19 – 21] — сжигание в колбе, наполненной кислородом. Использовали коническую термостойкую колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой, в которую снизу впаяна платиновая проволока ($d = 0,6$ мм) длиной 15 см, на конце свернутая спиралью. Взвешивание образцов для анализа выполняли

¹ Новосибирский институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: fadееva@nioch.nsc.ru

на микроаналитических весах марки СР2Р фирмы Sartorius.

Реактивы, применяемые в работе («Реахим»), были квалификации хч или чда.

При потенциометрическом титровании использовали микробюретку с ценой деления 0,01 мл, измерение потенциалов проводили с помощью иономера «Анион» (НПП «Инфраспак-Аналит», Россия) с применением галогенидселективных электродов марок ЭЛИС-131Сl, ЭЛИС-131Br и хлоридсеребряного электрода сравнения ЭССР-10101 (НПО «Измерительная техника ИТ», Россия). Качество электродов контролировали согласно методикам поверки, представленным в паспортах на электроды, и методике [22]. По модельным растворам КСl, КBr определяли крутизну градуировочной характеристики применяемых электродов. Для хлоридселективного электрода при 20 °С она составляла 53 ± 1 мВ/рСl, для бромидселективного — 52 ± 2 мВ/рBr (по паспорту для этих электродов — 54 мВ/рСl, Br). Отклонение градуировочной характеристики от линейности в диапазоне определяемых концентраций 10^{-4} – 10^{-1} моль/л при 20 °С не превышало ± 6 мВ на хлоридселективном и бромидселективном электродах, что соответствует паспортным данным.

На основании предварительного изучения эффективности различных поглотительных растворов для продуктов сгорания галогенсодержащих органических соединений выбрали поглотительный раствор, содержащий 10 мл 0,1 М NaOH + 3 капли 30 %-ного раствора H_2O_2 .

Навеску вещества 3 – 4,5 мг, взятую с точностью 0,001 мг, помещали на квадратик полиэтилена (20×20 мм) и беззольного фильтра (20×20 мм с хвостиком 10 мм для поджигания), заворачивали и вставляли в платиновую спираль, впаянную в конец притертой пробки. В коническую колбу емкостью 500 мл наливали поглотительный раствор (10 мл 0,1 М NaOH и 3 капли 30 %-ного раствора H_2O_2). Наполняли колбу газообразным кислородом, поджигали хвостик беззольного фильтра с навеской, вставляли пробку с навеской в колбу и сжигали исследуемое вещество.

Каталитическое действие платины в месте горения навески обеспечивает температуру 1200 – 1300 °С, процесс длится менее 1 мин. После окончания сжигания колбу с поглотительным раствором встряхивали 5 мин и оставляли на 30 мин (желательно в холодильнике) для полного поглощения продуктов сгорания. После этого открывали колбу, нагревали раствор до кипения и кипятили в течение 3 мин для полного разложения избытка пероксида водорода. После остывания раствор нейтрализовывали 0,5 М HNO_3 и приливали еще 1 мл HNO_3 (рН = 2,5). Проведенная пробоподготовка позволяет количественно перевести галогены органического соединения в ионную форму, удалив из поглотительного раствора пероксид водорода и карбонат-ионы [20 – 21].

С целью уменьшения соосаждения галогенидов и получения хорошего разрешения пиков на дифференциальной кривой потенциометрическое титрование проводили в водно-спиртовой среде с добавлением уксусной кислоты (рН = 5). В качестве электролита в растворе для титрования присутствуют нитрат и ацетат натрия, образующиеся после подкисления поглотительного раствора азотной кислотой и добавления уксусной кислоты. Поскольку на стадии пробоподготовки используют одинаковые количества растворов реагентов, ионная сила растворов поддерживается постоянной, что важно для воспроизводимости функции электродов. Количество спирта, которое необходимо добавлять к нейтрализованному поглотительному раствору, устанавливали при титровании растворов, полученных после сжигания органических стандартных веществ $C_{10}H_{13}NO_2ClBr$ и $C_{14}H_{20}N_2OBrI$, с добавлением различных объемов спирта (табл. 1, 2). Состав стандартных веществ был установлен методами элементного и спектрального анализа (ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии). Чистота составляла 99,9 % (в первом соединении вычисленное содержание хлора — 12,05 %, брома — 27,12 %; во втором соединении содержание йода — 28,90 %, брома — 18,20 %). С учетом полученных результатов анализа объемное соотношение обработанного кислотой поглотительного раствора и спирта при титровании должно составлять 1:1.

Таблица 1. Результаты определения хлора и брома в стандартном веществе $C_{10}H_{13}O_2NClBr$ при добавлении к 25 мл титруемого раствора различных количеств спирта

Количество спирта, мл	Навеска, мг	Cl, %			Br, %		
		Вычислено X	Найдено X_1	$\Delta = X - X_1$	Вычислено X	Найдено X_1	$\Delta = X - X_1$
5	3,125	12,05	11,20	-0,85	27,12	26,00	-1,12
	3,031		10,50	-2,45		27,50	+0,48
	3,116		11,50	-1,45		26,50	-0,72
10	3,151	12,05	10,80	-1,25	27,12	27,80	+0,68
	3,200		11,001	-1,05		26,80	-0,32
	3,082		11,50	-0,55		28,00	+0,88
25	3,165	12,05	12,00	-0,05	27,12	27,00	-0,12
	3,088		11,95	-0,10		27,25	-0,13
	3,112		11,80	-0,25		26,90	-0,22

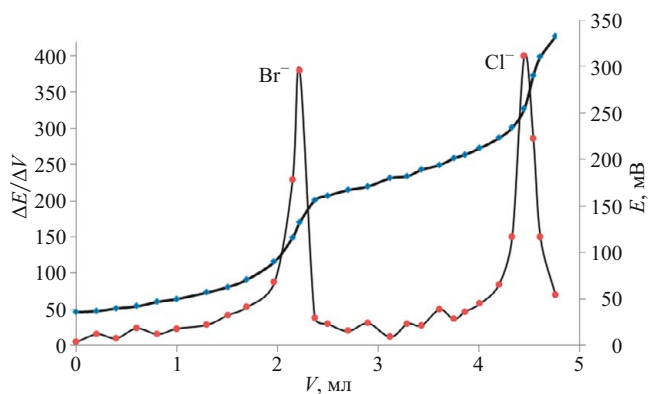


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования раствора, полученного после сжигания $C_9H_5SF_4Br_2Cl$, с хлоридселективным электродом

Полученный после разложения исследуемого вещества раствор количественно переносили в стаканчик для титрования емкостью 100 мл, промывая колбу 25 мл дистиллированной воды, и приливали 25 мл этилового спирта, обмывая им колбу (общий объем раствора не должен превышать 50 мл). Затем добавляли 3 капли ледяной уксусной кислоты и сразу проводили осадительное argentометрическое титрование.

Вначале выполняли ориентировочное титрование до резкого скачка потенциала, затем повторное, добавляя 0,02 М раствор $AgNO_3$ маленькими порциями (по каплям) вблизи обнаруженного скачка потенциала, чтобы точнее зафиксировать установление конечной точки титрования.

Точку эквивалентности находили графическим построением дифференциальной кривой $\Delta E/\Delta V$.

При одновременном титровании смеси галогенидов после разложения веществ по описанной методике с хлоридселективным электродом на интегральной кривой наблюдаются следующие скачки потенциалов: для йода — -60 ± 30 мВ, для брома — $+150 \pm 30$ мВ, для хлора — $+250 \pm 30$ мВ. В случае бромселективного электрода для йода — -40 ± 30 мВ, для брома — $+130 \pm 30$ мВ, для хлора — $+250 \pm 30$ мВ. При раздельном титровании растворов, полученных после сжигания хлор-, бром- и йодбензойных кислот,

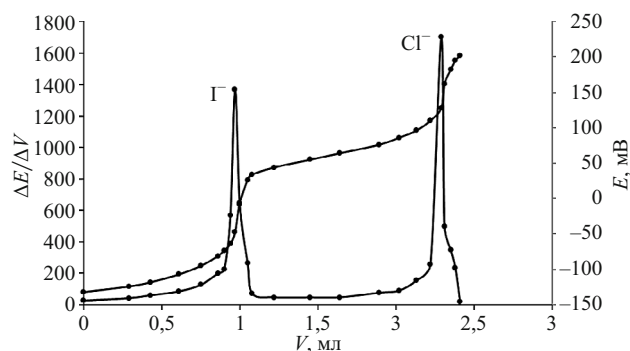


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования раствора, полученного после сжигания $C_{18}H_{22}N_2O_3ICl$, с бромидселективным электродом

наблюдаемые скачки потенциала были практически такими же. Отличие этих значений от полученных при титровании чистых 0,01 М растворов каждого галогенид-иона обусловлено влиянием пробподготовки. Сравнивая скачки потенциалов, относящиеся к разным галогенам, можно констатировать, что их значения между собой достаточно четко различаются. По значению потенциала, при котором происходит максимальный скачок, определяли, какой галоген находится в растворе.

На рис. 1 и 2 представлены интегральные и дифференциальные кривые потенциометрического титрования с хлоридселективным электродом при определении хлора и брома после сжигания 3,542 мг $C_9H_5O_2SBr_2F_4Cl$, а также хлора и йода с бромидселективным электродом после сжигания 3,324 мг $C_{18}H_{22}N_2O_3ICl$ по описанной методике. Содержание галогена (X) в % вычисляли по формуле

$$X = \frac{V_{\text{КТТ}} C A}{m} \cdot 100,$$

где $V_{\text{КТТ}}$ — объем раствора $AgNO_3$ в конечной точке титрования, мл; C — концентрация раствора титранта, скорректированная при определении галогена (хлора, брома, йода) в стандартных органических веществах; A — атомная масса определяемого галогена (Cl —

Таблица 2. Результаты определения йода и брома в стандартном веществе $C_{14}H_{20} BrIO_2$ при добавлении различных количеств спирта

Количество спирта, мл	Навеска, мг	I, %			Br, %		
		Вычислено X	Найдено X_1	$\Delta = X - X_1$	Вычислено X	Найдено X_1	$\Delta = X - X_1$
5	3,225	28,90	29,85	+0,95	18,20	19,25	+1,05
	3,058		26,65	-2,25		18,80	+0,60
	3,138		27,50	-1,40		17,45	-0,75
10	3,135	28,90	29,75	+0,85	18,20	17,50	-0,70
	3,255		27,60	-1,30		18,75	+0,55
	3,102		29,95	-1,05		18,80	+0,60
25	3,365	28,90	28,75	-0,15	18,20	18,05	-0,15
	3,205		29,10	+0,20		18,40	+0,20
	3,142		28,60	-0,30		17,95	-0,25

35,45; Br — 79,90; I — 126,90); m — навеска вещества, мг.

Корректировка титра суммарно учитывает влияние различных факторов на несовпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования.

В табл. 3 – 5 приведены результаты определения галогенов с разными ионоселективными электродами. Погрешность определения (разность между рассчитанным содержанием и средним значением, полученным из пяти параллельных определений) не превышает $\pm 0,4$ % абс. при определении хлора в диапазоне 7 – 14 %, брома в диапазоне 15 – 35 % и йода в диапазоне 25 – 33 %. Как видно из полученных данных, использование хлорид- или бромидселективного электрода практически не сказывается на точности одновременного определения галогенов в анализируемых органических веществах.

Присутствие в галогенсодержащих органических веществах таких элементов, как N, S, P, F, Na, K, Ca, Ba, Ti, не оказывает влияния на определение галогенов. При окислительном разложении веществ, содержащих N, S, P, F, в поглотительном растворе образуются ионы SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , которые не оказывают мешающего влияния на argentометрическое титрование с ионоселективными электродами. Такие элементы, как Ca, Ba, Ti, образуют оксиды, которые остаются на платиновой проволоке, не попадают в титруемый раствор и также не влияют на определение галогенов.

Таким образом, разработана методика одновременного определения галогенов в галогенсодержащих органических соединениях с использованием ионоселективных электродов, подобраны оптимальные

условия пробоподготовки (состав поглотительного раствора) и потенциометрического титрования в водно-спиртовой среде. Методика апробирована при анализе ряда стандартных галогеносодержащих органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Резницкая Т. В., Бурцева Е. И.** Микроопределение галоидов при совместном присутствии их в органическом соединении / Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 2. С. 225 – 226.
2. **Pietrogrande A., Zancato M., Bontempelli G.** Simultaneous potentiometric micro-scale determination of chlorine and bromine in organic compounds / Analyst. 1985. Vol. 110. P. 993 – 995.
3. **Compiglio A.** Simultaneous direct microdetermination of chlorine, bromine and iodine in organic compounds / Microchim. Acta. 1982. Vol. 78. N 5 – 6. P. 347 – 361.
4. **Quinn A. M., Sin K. W. M. L., Gardner G. J., Berman Sh.** Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Shoniger flask decomposition / J. Chromatogr. 1986. Vol. 370. N 1. P. 203 – 205.
5. **Nagoshima H., Orita Sh., Kuboyama K.** Элементный микроанализ органических соединений на содержание фтора, хлора, брома, йода и серы методом ионной хроматографии / Бунсэки кагаку. 1989. Т. 38. № 8. С. 378 – 382 / РЖХим. 1990. 4 Г 229.
6. **Nara A., Kobayashi N., Honba K., Baba Sh.** Simultaneous ultramicrodetermination of heterogeneous halogens in organic compounds / Microchem. J. 1975. Vol. 20. N 2. P. 200 – 212.
7. **Reichert A., Kemper Rethmann M.** Decomposition method as sample preparation for simultaneous multielement analysis / GTT Labor-Fachzeitschrift. 1997. Vol. 41. N 4. P. 397 – 398.
8. **Albrich H., Mueller M.** Simultaneous determination of halogens and sulfur after combustion analysis in the bomb calorimeter / Labor-Praxis. 1995. Vol. 19. N 9. P. 62 – 64.

Таблица 3. Результаты определения хлора и брома с использованием хлоридселективного электрода ($n = 5$; $\Delta = X - X_{\text{ср}}$)

Соединение	Br, %			Cl, %		
	Вычислено X	Найдено $X_{\text{ср}}$	Δ	Вычислено X	Найдено $X_{\text{ср}}$	Δ
$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$	17,89	18,15	-0,26	7,94	7,89	+0,05
$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$	15,70	15,99	-0,29	6,97	7,17	-0,20
$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_2\text{ClBr}$	23,74	23,78	-0,04	10,55	10,40	+0,15
$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{SF}_4\text{Br}_2\text{Cl}$	35,64	35,40	+0,24	7,90	7,50	+0,40

Таблица 4. Результаты определения брома и йода с использованием бромидселективного электрода ($n = 5$; $\Delta = X - X_{\text{ср}}$)

Соединение	I, %			Br, %		
	Вычислено X	Найдено $X_{\text{ср}}$	Δ	Вычислено X	Найдено $X_{\text{ср}}$	Δ
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NIBr}$	32,87	32,68	0,19	20,70	20,76	-0,06
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NIBr}$	28,90	28,95	0,05	18,20	18,28	-0,08

Таблица 5. Результаты определения хлора и йода с использованием бромидселективного электрода ($n = 5$; $\Delta = X - X_{\text{ср}}$)

Соединение	I, %			Cl, %		
	Вычислено X	Найдено $X_{\text{ср}}$	Δ	Вычислено X	Найдено $X_{\text{ср}}$	Δ
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{ICl}$	25,96	25,73	+0,23	7,26	7,34	-0,08
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{ICl}$	26,62	26,91	-0,29	7,45	7,50	-0,05
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{ICl}$	26,56	26,69	-0,13	7,43	7,55	-0,12
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{ICl}_2$	24,85	24,66	+0,19	13,89	13,93	-0,04

9. **Вольнский Н. П., Шевченко С. Е.** Метод двойного сожжения для количественного определения хлора и брома при их одновременном присутствии в органических соединениях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 10. С. 20 – 23.
10. **Осадчий В. Д., Маклакова А. В.** Одновременное определение галогенов в органических веществах / Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 5. С. 935 – 938.
11. **Wang C. Y., Tarter J. G.** Determination of halogens in organic compounds by ion chromatography after sodium fusion / Anal. Chem. 1983. Vol. 55. N 11. P. 1775 – 1778.
12. **Мано Т., Nakamoki S.** Низкотемпературное озоление органических проб, содержащих галогены, с использованием плазмы в атмосфере углекислого газа / Бунсеки кагаку. 1990. Т. 39. № 3. С. 167 – 170 / РЖХим. 1990. 23 Г 255.
13. **Кристиан Г.** Аналитическая химия. Т. 1. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. — 624 с.
14. **Золотов Ю. А.** Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа. — М.: Высшая школа, 2000. — 494 с.
15. **Золотов Ю. А.** Основы аналитической химии. Практическое руководство. — М.: Высшая школа, 2001. — 315 с.
16. **Iwamatsu N., Uchikura K., Kabasawa Y.** Determination of halogens by potentiometric titration. (II). Simultaneous determination of halogens in organic compounds / Nihon Daigaku Kenkyu Hokoku. 1984. Vol. 24. P. 1 – 8.
17. **Elmehrik J. I., Marei S. A., Hassan S. S. M.** Simultaneous determination of chloride, bromide and iodide using the iodide-selective electrode / Libyan J. Sci. 1976. 6A. P. 23 – 34.
18. **Hassan S. S. M.** Microdetermination of chlorine and bromine in some organic compounds by ion-selective electrodes / Z. Anal. Chem. 1973. Vol. 266. N 4. P. 272 – 274.
19. **Shoniger W.** Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen / Microchim. Acta. 1955. Vol. 43. N 1. P. 123 – 129.
20. **Гельман Н. Э.** Методы количественного органического элементного микро-анализа. — М.: Химия, 1987. — 296 с.
21. **Климова В. А.** Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
22. Р 50.2.034–2004 ГСИ. Электроды ионоселективные для определения активности (концентрации) ионов в водных растворах. Методика поверки.
5. **Nagoshima H., Orita Sh., Kuboyama K.** Élementnyi mikroanaliz organicheskikh soedinenii na soderzhanie flora, khloro, bromo, ioda i sery metodom ionnoi khromatografii / Bunseki kagaku. 1989. Vol. 38. N 8. P. 378 – 382 / Ref. Zh. Khim. 1990. 4 G 229 [in Russian].
6. **Nara A., Kobayashi N., Honba K., Baba Sh.** Simultaneous ultramicrodetermination of heterogeneous halogens in organic compounds / Microchem. J. 1975. Vol. 20. N 2. P. 200 – 212.
7. **Reichert A., Kemper Rethmann M.** Decomposition method as sample preparation for simultaneous multielement analysis / GTT Labor-Fachzeitschrift. 1997. Vol. 41. N 4. P. 397 – 398.
8. **Albrich H., Mueller M.** Simultaneous determination of halogens and sulfur after combustion analysis in the bomb calorimeter / Labor-Praxis. 1995. Vol. 19. N 9. P. 62 – 64.
9. **Volynskii N. P., Shevchenko S. E.** Metod dvojnogo sozhzheniya dlya kolichestvennogo opredeleniya khloro i bromo pri ikh odnovremennom prisut-stvii v organicheskikh soedineniyakh / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 10. P. 20 – 23 [in Russian].
10. **Osadchii V. D., Maklakova A. V.** Odnovremennoe opredelenie galogenov v organicheskikh veshchestvakh / Zhurn. Anal. Khimii. 1984. Vol. 39. N 5. P. 935 – 938 [in Russian].
11. **Wang C. Y., Tarter J. G.** Determination of halogens in organic compounds by ion chromatography after sodium fusion / Anal. Chem. 1983. Vol. 55. N 11. P. 1775 – 1778.
12. **Mano T., Nakamoki S.** Nizkotemperaturnoe ozolenie organicheskikh prob, soderzhashchikh galogeny, s ispol'zovaniem plazmy v atmosfere uglekislogo gaza / Bunseki kagaku. 1990. Vol. 39. N 3. P. 167 – 170 / Ref. Zh. Khim. 1990. 23 G 255 [in Russian].
13. **Cristian G.** Analiticheskaya khimiya [Analytical chemistry]. Vol. 1. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2009. — 624 p. [Russian translation].
14. **Zolotov Yu. A.** Osnovy analiticheskoi khimii. Book 2. Metody khimicheskogo analiza. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 494 p. [in Russian].
15. **Zolotov Yu. A.** Osnovy analiticheskoi khimii. Prakticheskoe rukovodstvo. — M.: Vysshaya shkola, 2001. — 315 p. [in Russian].
16. **Iwamatsu N., Uchikura K., Kabasawa Y.** Determination of halogens by potentiometric titration. (II). Simultaneous determination of halogens in organic compounds / Nihon Daigaku Kenkyu Hokoku. 1984. Vol. 24. P. 1 – 8.
17. **Elmehrik J. I., Marei S. A., Hassan S. S. M.** Simultaneous determination of chloride, bromide and iodide using the iodide-selective electrode / Libyan J. Sci. 1976. 6A. P. 23 – 34.
18. **Hassan S. S. M.** Microdetermination of chlorine and bromine in some organic compounds by ion-selective electrodes / Z. Anal. Chem. 1973. Vol. 266. N 4. P. 272 – 274.
19. **Shoniger W.** Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen / Microchim. Acta. 1955. Vol. 43. N 1. P. 123 – 129.
20. **Gel'man N. É.** Metody kolichestvennogo organicheskogo élementnogo mikroanaliza. — Moscow: Khimiya, 1987. — 296 p. [in Russian].
21. **Klimova V. A.** Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenii. — Moscow: Khimiya, 1975. — 224 p. [in Russian].
22. R 50.2.034–2004 GSI. Élektrody ionoselektivnyye dlya opredeleniya aktivnosti (kontsentratsii) ionov v vodnykh rastvorakh. Metodika poverki [in Russian].

REFERENCES

1. **Reznitskaya T. V., Burtseva E. I.** Mikroopredelenie galoidov pri sovместnom prisut-stvii ikh v organicheskom soedinenii / Zhurn. Anal. Khimii. 1965. Vol. 20. N 2. P. 225 – 226 [in Russian].
2. **Pietrogrande A., Zancato M., Bontempelli G.** Simultaneous potentiometric micro-scale determination of chlorine and bromine in organic compounds / Analyst. 1985. Vol. 110. P. 993 – 995.
3. **Compiglio A.** Simultaneous direct microdetermination of chlorine, bromine and iodine in organic compounds / Microchim. Acta. 1982. Vol. 78. N 5 – 6. P. 347 – 361.
4. **Quinn A. M., Sin K. W. M. L., Gardner G. J., Berman Sh.** Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Shoniger flask decomposition / J. Chromatogr. 1986. Vol. 370. N 1. P. 203 – 205.