

## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИАЗЕНУ 3,5-ДИХЛОРАНІЛІНУ

Вивчено оптимальні умови виходу триазену — процесу реакції 3,5-дихлораніліну (3,5-ДХА) з 4-нітрофеніл-діазоній катіоном. Методом ІЧ- та електронної спектроскопії визначено структуру триазену та його кислот-но-основні ( $pK_a$ ) і спектрофотометричні характеристики. Співставленням електронних спектрів поглинання молекулярної (НА) та аніонної ( $A^-$ ) форм триазену показано, що співвідношення між ними різко відрізняються і відповідно мають значення  $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>·дм<sup>3</sup>. За результатами зміни поглинання розчинів триазену в залежності від рН у максимумі поглинання аніонної форми обчислено константу дисоціації протону іміногрупи, яка дорівнює  $11.62 \pm 0.02$ . Розроблено методики визначення 3,5-ДХА в стічних водах та ґрунтах методом ВЕРХ. Лінійна залежність спостерігається в межах 20—200 мкг/дм<sup>3</sup> та мкг/кг.

**ВСТУП.** Останнім часом аналітична хімія пестицидів набула широкого розвитку. Пестициди синтезують так, щоб після застосування відбувався їх швидкий розклад, але часто продукти розкладу (метаболіти) мають не нижчі, а вищі токсичні властивості (первинні, вторинні аміни — попередники нітросоамінів, альдегіди, феноли і т.п.) [1, 2]. Крім того, метаболіти характеризуються високою гідрофільністю, що обумовлює їх значну рухливість [3], а наявність більш активних груп (аміноної, фенольної, карбонільної) — їх високу хімічну активність [4]. Виходячи з цього розробка методів визначення метаболітів є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

3,5-ДХА є продуктом біодеградації багатьох діючих речовин пестицидів [5]. Серед них — іпродіон [6, 7], 3-(3,5-дихлорфеніл)-N-ізопропіл-2,4-діоксоімідазолідін-1-карбоксамід, діюча речовина фунгіциду Ровраль, Ровраль Фло та ін. Препарат розроблений французькою фірмою Rhone-Poulenc Agrochimie, хімічна формула та хід біодеградації [8] наведені на схемі 1.

Хлозолінат (дихлозолінат) — (±)-5-Метил-3-(3,5-дихлорфеніл)-2,4-діоксо-1,3-оксазолідінкарбонної-5 кислоти етиловий естер, діюча речовина препаратів Серінал, Мандерол [9] — системних фунгіцидів. Препарат розроблений італійською фірмою Farmaplant S.p.A., хімічна формула та хід біодеградації [10] представлені на схемі 2.

Вінклозолін, діюча речовина фунгіцидного препарату Ронілон [11, 12], розроблений німецькою

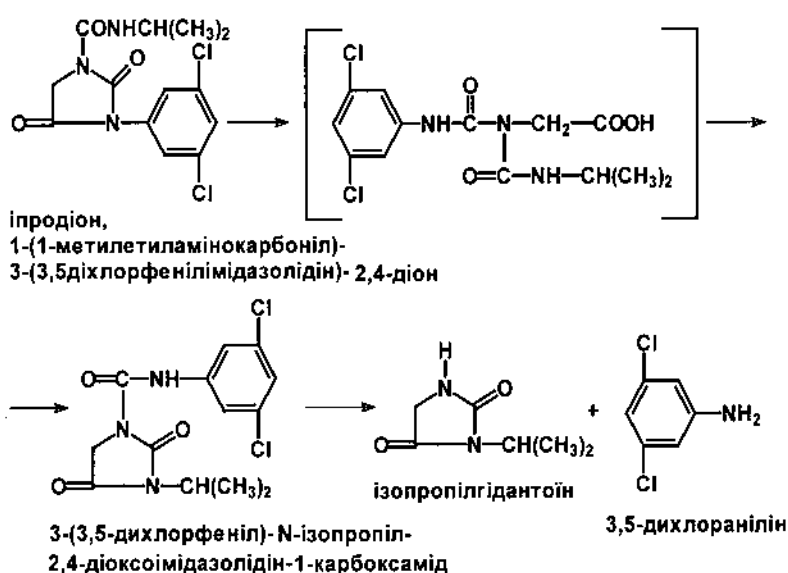


Схема 1.

фірмою BASF Agro. Його хімічна формула та хід біодеградації наведені на схемі 3.

Процимідон (N-(3,5-дихлорфеніл)-диметилтіоциклопропан-1,2-дикарбоксамід), діюча речовина фунгіцидних препаратів Сумілекс, Сумілекс запропонований в якості фунгіциду [13]. Препарат розроблений японською фірмою Sumitomo Chemical, хімічна формула та хід біодеградації представлені на схемі 4 [14].

3,5-ДХА — біла з рожевим відтінком кристалічна речовина, температура плавлення 52 °С, температура кипіння 261 °С (741 мм. рт.ст.), питома вага 1.58 г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді 0.6 г/дм<sup>3</sup> (26 °С), у гексані 26.8 г/дм<sup>3</sup> (20 °С). Легко окиснюється, змінюючи білий колір на світло-рожевий [15]. Є важливим проміжним продуктом, що ши-

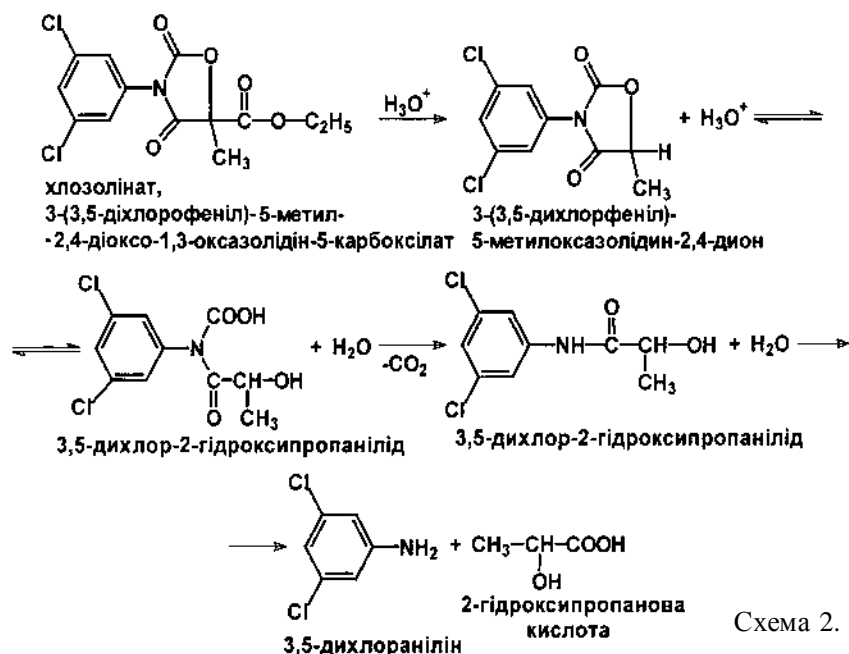


Схема 2.

роко використовується у виробництві не тільки пестицидів, а й лікарських препаратів, барвників, пігментів, промислових сполук та ін. [16]. 3,5-ДХА викликає ураження нирок, печінки, ендокринної системи, володіє прямою цитотоксичністю, є ембріолетальним, генотоксичним і тератогенним агентом для тварин [17, 18].

Відомий метод визначення 3,5-ДХА у компості [19], в якому застосовували трикратну екстракцію ацетонітрилом, після чого екстракт піддавали дії ультразвуком протягом 15 хв, центрифугували при 1400 об/хв і фільтрували на фільтрі з порами 0.2 мкм (Alltech). Екстракт випаровували при 35 °С на водяній бані приблизно до 2.5 мл. Потім об'єм доводили до 5 мл, використовуючи суміш ацетонітрил—вода (50:50). Аналіз проводили з допомогою ВЕРХ з UV/VIS діодоматричним детектором, колонка RF-C18 (250x2 мм), швидкість рухомої фази — 0.3 мл/хв. Для елюювання використано суміш ацетонітрил—вода, режим включає ізократичні та лінійні градієнтні програми. Границя визначення стано-

вить 15 мг/кг ± 6.7 %.

При аналізі вмісту 3,5-ДХА в сировотці шурів [20] його екстрагували ацетонітрилом, просушували безводним Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і випарювали екстрагент потоком N<sub>2</sub> при кімнатній температурі, після чого сухий залишок розчиняли в 200 мкл метанолу і хроматографували методом ВЕРХ з діодоматричним детектором у межах від 225 до 550 нм, при градієнтному режимі, елюент — метанол : ацетонітрил (70:30), при зміні за 5 хв градієнта до 75:25 відповідно. Час виходу становив 10.3 хв. Границя виявлення складала 0.6 мкМ, граничне визначення — 2.0 мкМ.

Методом ВЕРХ з діодоматричним детектором визнача-

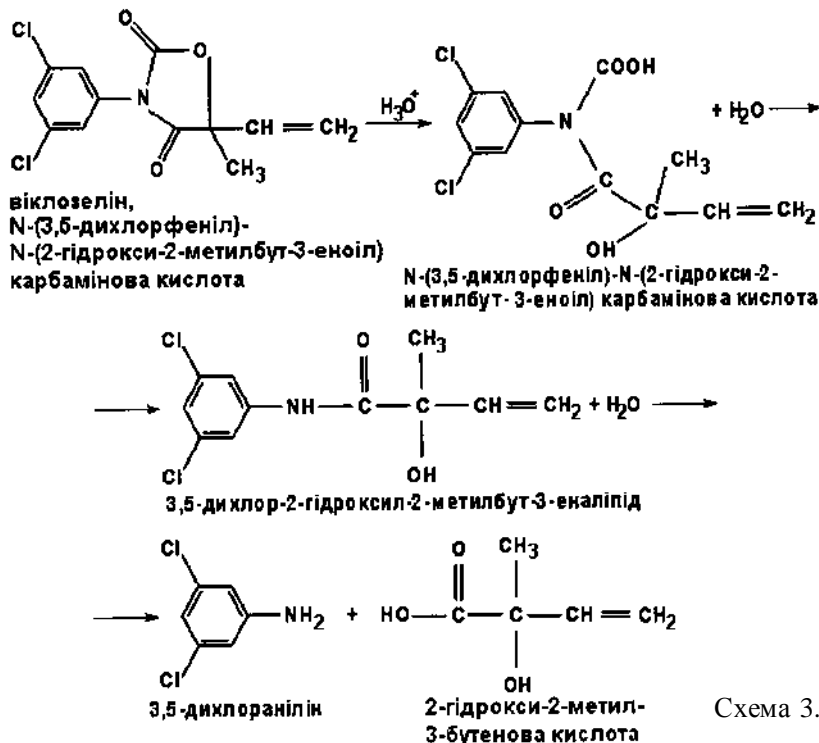


Схема 3.

ють 3,5-ДХА в смітті [21] і сечі [22] із близькою до наведених вище пробопідготовкою і метрологічними характеристиками. У сечі 3,5-дихлоранілін визначали, вилучаючи його толуеном, потім дериватизували пентафлуоропропіоновим ангідридом,

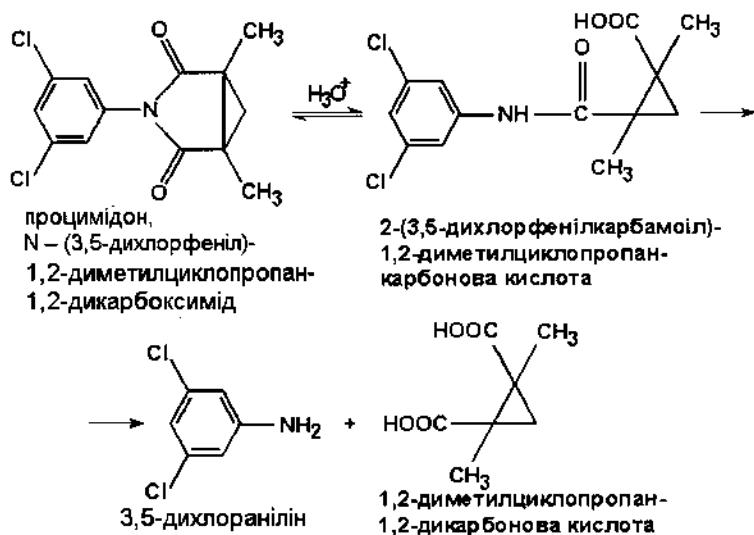


Схема 4.

дериват аналізували методом рідинної хроматографії / триплетної квадрупольної / мас-спектрометрії (LC/MS/MS) [23]. Кількісну оцінку проводили з допомогою  $[^{13}\text{C}_6]$ -міченого 3,4-ДХА в якості внутрішнього стандарту з хорошою точністю і лінійністю в межах 0.1—200 нг/мл сечі. Границя виявлення була визначена в 0.1 нг/мл.

Однак вказані методи прямого визначення потребують складної та трудомісткої пробопідготовки, досить коштовного обладнання, є недостатньо чутливими, а також, оскільки 3,5-дихлоранілін гідрофільний, визначенню значною мірою заважають компоненти матриці. Останній мас-спектрометричний метод, хоча і чутливий, потребує використання малодоступного  $[^{13}\text{C}_6]$ -міченого 3,4-ДХА та дорогого апаратурного оформлення.

У даній статті наведено результати досліджень по використанню реакції N-азосполучення для гідрофобізації визначення 3,5-ДХА, а також хіміко-аналітичні характеристики триазену — продукту його реакції з 4-нітрофенілдіазонієм.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Водний розчин 3,5-ДХА (Fluka) готували розчиненням 163 мг аміну в  $50\text{ см}^3$  0.01 М хлоридної кислоти. Потім розчин переносили в мірну колбу місткістю  $100\text{ см}^3$  і 0.01 М хлоридною кислотою доводили до мітки. Водний розчин 4-нітрофенілдіазонію у вигляді тетрафторборатної солі, синтезованого згідно з [24], готували розчиненням у бідистильованій воді і одержували концентрацію  $2.5\text{ мг/см}^3$ . Використовували фосфатний буферний розчин — 0.15 М з рН 5.0.

Препаративне виділення азосполуки проводили наступним чином. У стакані місткістю  $100\text{ см}^3$  розчиняли 60 мг у  $50\text{ см}^3$  водно-етанольного розчину при рН 5 (фосфатний буферний розчин) і після розчинення наважки аміну додавали  $20\text{ см}^3$  розчину 4-нітрофенілдіазонію у воді ( $2.5\text{ мг/см}^3$ ). Буро-оранжевий осад, що випадав, переносили у воронку з фільтром (біла стрічка) і промивали декілька разів водою. Потім осад розчиняли в  $60\text{ см}^3$  дихлорметану і в ділільній воронці двічі промивали бідистильованою водою. Органічну фазу зливали і просушували безводним сульфатом натрію. Розчин фільтрували і органічний розчинник випарювали у вакуумі.

Концентрацію гідроген-іонів вимірювали на рН-метрі Mettler Toledo (Швейцарія), оптичну густину розчинів — на спектрофотометрі СФ-46, спектри поглинання записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 3B (США), ІЧ-спектри — на приладі Abator, фірма Nicolatt (США). Хроматографічні дослідження проводили на рідинному хроматографі Perkin-Elmer (США) із спектрофотометричним детектором в ізократичному режимі: колонка сталева ( $250 \times 4.6\text{ мм}$  вн.д.), заповнена фазою Сіласорб С18, рухома фаза ацетонітрил : вода = 70:30, детектування виконували при  $\lambda = 392\text{ нм}$ , об'єм проби, що вводився, становив 20 мкл, швидкість подачі рухомої фази —  $1.2\text{ см}^3/\text{хв}$ .

На відміну від фенолів аміни взаємодіють з діазоній-катионом у більш кислому середовищі [25] (рис. 1). Зменшення виходу триазену 3,5-дихлораніліну при рН < 5.0 обумовлено домінуванням протонованої форми вихідного аміну, а змен-

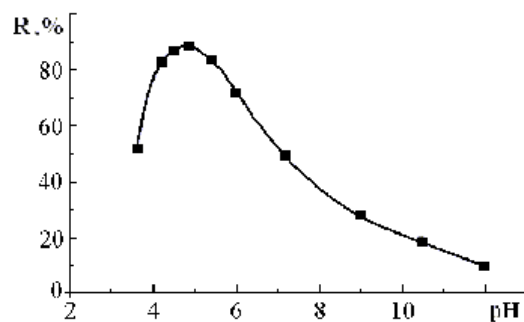


Рис. 1. Вплив рН розчину на вихід триазену 3,5-ДХА (тут і на рис. 3  $C(\text{Am}) = 1 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ;  $C(\text{R}) = 3.3 \cdot 10^{-4}\text{ М}$ ; 20 %-й етанол; при стоянні розчинів 60 хв).

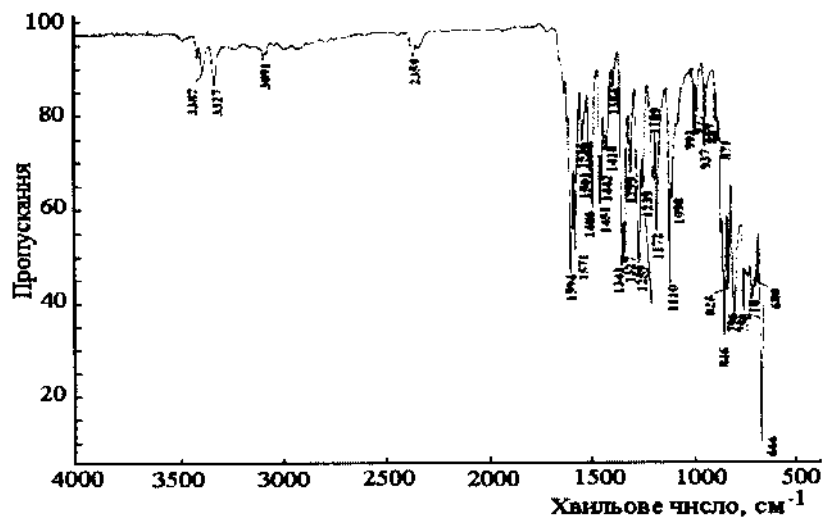
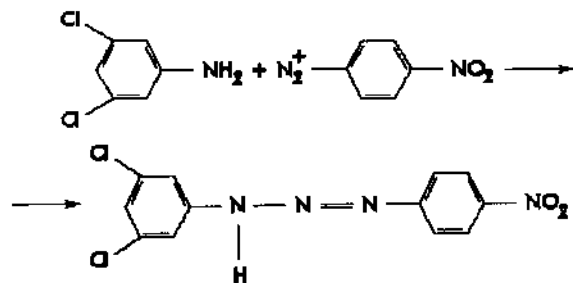


Рис. 2. ІЧ-спектри триазену 3,5-ДХА.

шення при  $\text{pH} > 5.5$  — зниженням концентрації діазоній-катиону [26]. При цьому вихід триазену аміну залежить також від часу проведення реакції [27] і від надлишку діазореагенту [28].

Для вивчення хіміко-аналітичних характеристик триазену 3,5-дихлораніліну було проведено препаративне виділення азосполуки за схемою:



Сухий залишок — триазен 3,5-ДХА — аналізували на вміст карбону, хлору, гідрогену та нітрогену. Обчислено: С 46.30, Н 2.57, Cl 22.83, N 18.0. Знайдено: С 46.12, Н 2.14, Cl 22.41, N 17.85.

Температура плавлення триазену становить  $205\text{ }^\circ\text{C}$ . При визначенні структури органічних сполук широко використовується метод ІЧ-спектроскопії [30]. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням триазену 3,5-дихлораніліну. Інтенсивне поглинання при  $846\text{ см}^{-1}$  обумовлене валентними коливаннями зв'язку  $\text{>C—Cl}$ ,

поглинання при  $1571, 1594\text{ см}^{-1}$  — валентними коливаннями атома гідрогену, зв'язаного з атомом нітрогену в  $\text{>N—H}$ -групі триазену. Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії підтверджена стукту-

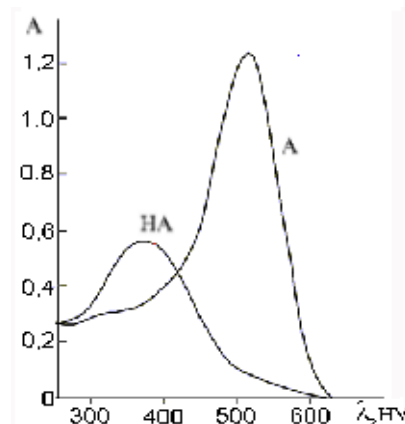
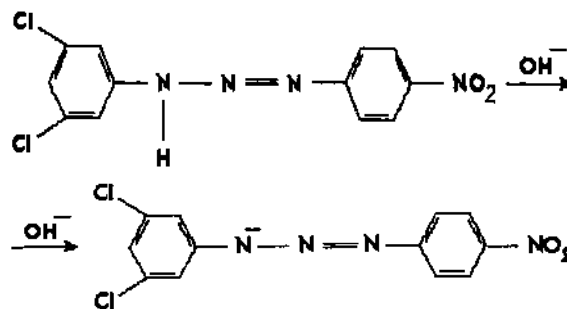


Рис. 3. Електронні спектри поглинання молекулярної (НА) і аніонної ( $\text{A}^-$ ) форм триазену 3,5-ДХА.

ра синтезованого триазену.

Співставляючи електронні спектри поглинання молекулярної (НА) та аніонної ( $\text{A}^-$ ) форм триазену (рис. 3), бачимо, що співвідношення між ними різко відрізняється ( $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4$  моль $^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{дм}^{-3}$ ).

Це, можливо, обумовлено тим, що у випадку молекулярної форми два атоми хлору (мета-положення) своєю електроно-акцепторністю зменшують хромофорність молекули, а у випадку аніонної форми, в результаті дисоціації протону іміногрупи, хромофорність системи різко збільшується:



За результатами зміни поглинання розчинів триазену від  $\text{pH}$  у максимумі поглинання аніонної форми (рис. 3), обчислено значення константи дисоціації протону іміногрупи (табл. 1), яка дорівнює  $11.62 \pm 0.02$ .

На перший погляд, дивним є той факт, що в молекулу азобарвника входять два атоми хлору,  $\text{pK}_a$  триазену таке, як і у випадку аміна (11.6). Це, можливо, обумовлене тим, що два атоми хлору знаходяться в мета-положенні, як до іміногрупи,

Т а б л и ц я 1

Результати обчислення константи дисоціації протону іміногрупи триазену 3,5-дихлораніліну з 4-нітрофенілдіазонієм у розчині етанолу 20 % об. ( $I = 0.1$  (KCl—KOH);  $C = 1.15 \cdot 10^{-5}$  М;  $\lambda = 500$  нм;  $l = 5$  см; СФ-46;  $\epsilon_{\text{НА}} = 1.07 \cdot 10^4$  (392 нм);  $\epsilon_{\text{А}^-} = 2.4 \cdot 10^4$  (500 нм))

$A_{\text{НА}}$	pH	$A_{\text{А}^-}$	$A_{\text{СМ}}$	$A_{\text{СМ}} - A_{\text{НА}}$	$A_{\text{А}^-} + A_{\text{СМ}}$	$pK_a$
0.06	11.2	1.22	0.36	0.30	0.86	11.65
0.06	11.4	1.22	0.48	0.42	0.74	11.65
0.06	11.5	1.22	0.56	0.50	0.66	11.62
0.06	11.7	1.22	0.70	0.64	0.52	11.61
0.06	11.8	1.22	0.75	0.69	0.47	11.63
0.06	11.9	1.22	0.84	0.78	0.38	11.59

П р и м і т к и.  $A_{\text{А}^-}$  — світлопоглинання в максимумі аніонної форми,  $A_{\text{НА}}$  — молекулярної форми в максимумі аніонної форми,  $A_{\text{СМ}}$  — суміші аніонної та молекулярної форм.

так і між собою, що в електронному плані дезактивує їх дію.

Одержаний триазен 3,5-ДХА стійкий у протонодонорних рочинниках (етанол, формамід), а в апротонних (ацетонітрил, ацетон, диметилформамід) розчинниках він переходить у 1,3-біс-(4-нітрофеніл)триазен [28]. Тому для розробки методики визначення 3,5-ДХА у вигляді триазену використовували протонодонорні розчинники — етанол та формамід.

Визначення 3,5-дихлораніліну методом ВЕРХ у стічних водах проводили так. У мірну колбу місткістю  $10 \text{ см}^3$  вносили  $5.0 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину, який містить  $0.2\text{—}50 \text{ мкМ}$  ( $30\text{—}5000 \text{ мкг/см}^3$ ) 3,5-ДХА, додавали  $0.3 \text{ см}^3$  формаміду, перемішували, доливали  $0.3 \text{ см}^3$  фосфатного буферного розчину і  $0.4 \text{ см}^3$  водного розчину 4-нітрофенілдіазонію, перемішували. Через 6 хв довели вміст колби етанолом до мітки і перемішували, охолоджували, знову довели етанолом до мітки і хроматографували. Чутливість визначення становила  $20 \text{ мкг/см}^3$ .

3,5-ДХА у ґрунтах визначали наступним чином. У плоскодонну колбу місткістю  $250 \text{ см}^3$  поміщали 25 г повітряно-сухої проби ґрунту, додавали  $50 \text{ см}^3$   $0.5 \text{ М}$  HCl і перемішували на апараті для струшування на протязі 1 год. Фільтрували під вакуумом на воронці Бюхнера з фільтром “синя стрічка” в колбу Бунзена. Залишок на фільтрі промивали ще  $25 \text{ см}^3$   $0.5 \text{ М}$  HCl. Фільтрат пере-

носили у фарфорову чашку місткістю  $50 \text{ см}^3$  і випарювали на пісчаній бані досуха. Сухий залишок змивали  $5 \text{ см}^3$  фосфатного буферу в мірну колбу місткістю  $10 \text{ см}^3$ , додавали  $0.3 \text{ см}^3$  формаміду,  $0.4 \text{ см}^3$  водного розчину 4-нітрофенілдіазонію, перемішували і далі діяли, як описано в методиці для стічної води.

Чутливість при визначенні у воді становила  $20 \text{ мкг/дм}^3$ , у ґрунтах —  $20 \text{ мкг/кг}$ , при необхідності її можна збільшити, використовуючи екстракційний метод концентрування. У табл. 2 наведені результати визначення 3,5-дихлораніліну у вигляді триазену в модельних розчинах та в пробі стічної води (с. Рокосово Хустського району Закарпатської області).

Т а б л и ц я 2

Результати визначення 3,5-дихлораніліну в модельних розчинах (1–3) та в стічній воді (4)

Розчин	Введено	Знайдено	$S_r$
	мкг/м <sup>3</sup>		
1	32.0	$31.8 \pm 0.3$	0.05
2	53.0	$53.3 \pm 0.4$	0.04
3	192.0	$191.6 \pm 0.5$	0.03
4	—	$112.4 \pm 0.4$	0.04

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, синтезовано триазен 3,5-дихлораніліну за реакцією з 4-нітрофенілдіазонієм. Методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії підтверджена його структура. Наведені його оптичні та кислотно-основні характеристики. Розроблено та апробовано методики визначення 3,5-дихлораніліну у вигляді триазену методом ВЕРХ у стічних водах та ґрунтах. Методики апробовані на модельних розчинах та на реальному об’єкті. Приведена метрологічна обробка одержаних результатів.

**РЕЗЮМЕ.** Изучены оптимальные условия выхода триазена — продукта реакции 3,5-дихлоранилина с 4-нитрофенилдиазонием. Методом ИК- и электронной спектроскопии определены структура триазена и его кислотно-основные ( $pK_a$ ) и спектрофотометрические характеристики. Сопоставлением электронных спектров поглощения молекулярной (НА) и анионной ( $\text{А}^-$ ) форм триазена показано, что соотношения между ними резко отличаются и соответственно имеют значения  $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{дм}^3$ . По результатам изменения поглощения растворов триазена в зависимости

от рН в максимуме поглощения анионной формы рассчитана константа диссоциации протона иминогруппы, которая равна  $11.62 \pm 0.02$ . Разработаны методики определения 3,5-ДХА в сточных водах и грунтах методом ВЕРХ. Линейная зависимость наблюдается в пределах 20—200 мкг/дм<sup>3</sup> и мкг/кг.

**SUMMARY.** The optimum conditions for the yield of triazene, a product of reaction of 3,5-dichloroaniline with 4-nitrophenildiazonium, have been studied. The structure of triazene and its acid-base ( $pK_a$ ) and spectrophotometric characteristics have been determined by IR and electron spectrometry. It has been shown by comparing electronic absorption spectra of the molecular (HA) and anionic ( $A^-$ ) forms of triazene that their ratios differ widely and have the values  $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3$  respectively. The dissociation constant of imino group proton has been calculated from the results of variation of absorption of solutions as a function of pH at the absorption maximum of anionic form to be  $11.62 \pm 0.02$ . Procedures for the determination of 3,5-dichloroaniline in waste water and grounds by HPLC have been developed. A linear dependence is observed in the range 20—200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  and  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

1. Wang Lu. G., Tang C., Guo Z. // *Ecotoxicology*. -2007. -**16**, № 7. -P. 485—490.
2. Valentovic M.A., Rogers B.A., Meadows M.K. et al. // *Toxicology*. -1997. -**118**, № 1. -P. 23—36.
3. Stasinakis A.S., Kotsifa S., Gatidou G., Mamais D. // *Water Res.* -2009. -**43**, № 5. -P. 1471—1479.
4. Gatidou G., Thomaidis N.S. // *Aquatic Toxicology*. -2007. -**85**, № 3. -P. 184—191.
5. Cabras P., Diana P., Meloni M. // *J. Chromatogr.* -1983. -**256**, № 1. -P. 176—181.
6. Перелік пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіц. вид. -Київ: Юніверс Медіа, 2008.
7. Доповнення до переліку пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіц. вид. -Київ: Юніверс Медіа, 2009.
8. Mercadier C., Vega D., Bastide J. // *FEMS Microbiol. Ecol.* -1997. -**23**, № 3. -P. 207—215.
9. Zadra C., Cardinali G., Corte, L. et al. // *J. Agric. Food Chem.* -2006. -**54**, № 13. -P. 4734—4739.
10. Lentza-Rizos C., Avramides E.J., Argyropoulou A. et al. // Там же. -2006. -**48**, № 6. -P. 2522—2527.
11. Pospisil L., Sokolova R., Hromadova M. et al. // *J. Electroanalyt. Chem.* -2001. -№ 1—2. -P. 28—36.
12. Lee J.-B., Sohn H.-Y., Shin K.-S. et al. // *J. Microb. Biotech.* -2008. -**18**, № 2. -P. 343—349.
13. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.В. Пестициды и регуляторы роста растений. Справочник. -М.: Химия, 1995.
14. Jimenez J.J., Bernal J.L., Del Nozal M.J. et al. // *Rapid Commun. Mass Spectr.* -2004. -**18**, № 6. -P. 657—663.
15. Diaz F.R., Sanchez C.O., Del Valle M.A. et al. // *Synthetic Metals*. -2001. -**118**, № 1—3. -P. 25—31.
16. Ma C.-A., Tong S.-P., Gao X.-P. et al. // *Chinese J. Org. Chem.* -1998. -**18**, № 4. -P. 336.
17. Latli B., Hrapchak M., Krishnamurthy D., Senanayake C.H. // *J. Label. Compounds and Radiopharm.* -2008. -**51**, № 7. -P. 283—285.
18. Valentovic M.A., Lo H.-H., Brown P.I., Rankin G.O. // *Toxicol. Lett.* -1995. -**78**, № 3. -P. 207—214.
19. Vanni A., Gamberini R., Calabria A., Pellegrino V. // *Chemosphere*. -2000. -**41**, № 3. -P. 453—458.
20. Sierra-Santoyo A., Barton H.A., Hughes M.F. // *J. Chrom. B: Analyt Technol in the Biomed. and Life Sci.* -2004. -**809**, № 1. -P. 105—110.
21. Kettner B., Epperlein N., Bergmueller W. et al. // *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*. -2007. -**103**, № 1. -P. 4—7.
22. El Marbouh L., Arellano C., Philibert C. et al. // *Internat. J. Clin. Pharmacol. Therapeut.* -2002. -**40**, № 1. -P. 41—46.
23. Lindh C.H., Littorin M., Amilon A., Jonsson B.A.G. // *Rap. Commun. Mass. Spectrom.* -2007. -**21**, № 4. -P. 536—542.
24. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. - М.: Химия, 1970.
25. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. -М.: Высш. шк., 2003.
26. Пат. № 26216, Україна. -Опубл. 10.09.07; Бюл. № 14.
27. Пат. № 86102 Україна. -Опубл. 25.03.09; Бюл. № 6.
28. Пат. № 86563 Україна. -Опубл. 27.04.09; Бюл. № 8.
29. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1976.
30. Yadao L.D.S. *Organic Spectroscopy*. -Dordrecht; Boston: Kluwer Academ. Publ., 2005.