

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ РЕДОКС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСОАНИОНОВ ХЛОРА И БРОМА В ГИПОХЛОРИТНЫХ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Химический факультет
Российская Федерация, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
lenochka_nayanov@mail.ru*

Поступила в редакцию 3 октября 2013 г.,
после исправления – 22 ноября 2013 г.

С использованием редокс-индикатора метиленового голубого разработаны фотометрические методики для избирательного и высокочувствительного определения оксоанионов хлора и бромат-ионов в растворах дезинфектантов питьевой воды – гипохлоритов натрия и кальция.

Пределы обнаружения анионов составляют, мг/л: $3 \cdot 10^{-2}$ (ClO^- , ClO_2^-); $5 \cdot 10^{-2}$ (ClO_3^-); $3 \cdot 10^{-1}$ (ClO_4^-) и $4 \cdot 10^{-4}$ (BrO_3^-). Избирательность анализа смеси анионов (предельные массовые отношения) при определении гипохлорита – 1 : 50 (ClO_2^-), 1 : 100 (ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^-); хлорита – 1 : 100 (ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^-); хлората – 1 : 100 (ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^- , BrO_3^-); перхлората – 1 : 100 (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^-); бромата – 1 : 100 (ClO^- , ClO_2^-), 1 : 200 (ClO_3^- , ClO_4^-). Относительная погрешность анализа 10-15 %. Разработанные методики успешно апробированы при определении вышеуказанных оксоанионов в разбавленных растворах гипохлоритов натрия и кальция.

Ключевые слова: оксоанионы хлора, бромат-ионы, редокс-определение, фотометрия, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция.

Наянова Елена Владимировна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – спектрофотометрическое определение низких концентраций токсичных форм веществ в различных типах вод.

Автор 6 статей.

Елипашева Елена Валерьевна – к.х.н., ст. преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – экологический мониторинг природных и питьевых вод методами ионной хроматографии и редокс-фотометрии.

Автор 30 статей.

Сергеев Геннадий Михайлович – д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – вещественный анализ объектов окружающей среды инструментальными методами.

Автор около 200 публикаций.

Введение

В настоящее время гипохлориты натрия и кальция активно внедряются в практику дезинфекции воды централизованных систем питьевого водоснабжения [1-3]. Вместе с тем, сообщается [4], что в гипохлоритных растворах присутствуют токсичные хлорит-, хлорат-, перхлорат- и бромат-ионы. Для определения микрограммовых содержаний ионов ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- и BrO_3^- , находящихся совместно в водных растворах, наиболее

оптимальный вариант – применение метода ионной хроматографии (ИХ) с различными способами детектирования, который не является унифицированным по отношению ко всем искомым ионам [5-8]. Альтернативой методу ИХ может являться спектрофотометрия с применением избирательных и высокочувствительных реагентов. Однако каждая из известных фотометрических методик предназначена для определения лишь одного-двух оксоанионов, находящихся в смеси: гипохлорита или перхлората с тионином [9, 10], хлорита и (или) хлората

с индигокармином [11, 12], хлорита с бензидином [13], перхлората или бромата с феноптиазиновыми красителями [14, 15].

Ранее [16] нами представлено теоретическое обоснование и исследована избирательность фотометрического определения оксоанионов хлора с применением редокс-индикаторов различных классов, включая метиленовый голубой. Однако практическое применение изученных редокс-систем до настоящего времени не было реализовано.

Целью данной работы являлось избирательное фотометрическое редокс-определение с использованием метиленового голубого низких содержаний оксоанионов хлора и бромат-ионов в растворах гипохлорита натрия и кальция – дезинфектантов питьевой воды.

Экспериментальная часть

Использовали технический гипохлорит кальция марки Б (ОКП 21-47110700), основное вещество $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с содержанием «активного» хлора 23.5 % (норматив – не менее 22 % мас.). Количество «активного» хлора устанавливали иодометрическим титрованием (методика ГОСТ 25263-82).

Концентрация гипохлорита натрия в товарном техническом продукте по результатам титрования соответствовала содержанию «активного» хлора (8.6 ± 0.1) г/л. Растворы гипохлоритов кальция и натрия с установленной исходной концентрацией гипохлорит-ионов готовили по мере необходимости и сохраняли их не более суток при 4°C .

Используемый нами редокс-индикатор метиленовый голубой (95 % мас. основного вещества) был дополнительно очищен перекристаллизацией из 0.1 М раствора HCl, промыт бидистиллированной водой и высушен на воздухе. Исходный $2.5 \cdot 10^{-4}$ М раствор МГ (метиленового голубого) сохраняли в темной посуде не более трех дней с момента при-

готовления. Спектры поглощения растворов МГ соответствовали литературным данным [17,18].

В работе применяли соли NaClO_2 (х.ч.), KClO_3 (ч.д.а), NaClO_4 (х.ч.), KBrO_3 (ос.ч) и бидистиллированную воду. Содержание оксоанионов в градуировочных растворах изменяли от $2 \cdot 10^{-2}$ до 2 мг/л (ClO^- , ClO_2^- и ClO_3^-); $2 \cdot 10^{-1}$ -2 мг/л (ClO_4^-) и $2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ мг/л (BrO_3^-).

Измерение оптической плотности растворов МГ, содержащих искомые анионы, проводили на спектрофотометре СФ-46 ($l = 0.3$ см) при длинах волн 600 нм ($\epsilon = 4.5 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л) и 670 нм ($3.3 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л) соответственно для слабых кислотных (рН = 2.5-6) и сильнокислых (1 М HCl или H_2SO_4) сред.

Рассчитывали относительное количество α вступившего в реакцию индикатора, которое пропорционально уменьшению оптической плотности раствора индикатора, подвергающегося окислительной деструкции. Параметр $\alpha = \Delta A/A_0$, где ΔA – разность оптических плотностей «холостой» пробы (A_0) и исследуемого раствора ($A_{\text{исс}}$) [16]. Таким образом, реализуется принцип дифференциальной фотометрии, поскольку $A_{\text{исс}} < A_0$. С увеличением содержания оксоанионов значения ΔA закономерно возрастают. Соотношение между параметром α и концентрацией аналита (С) описывается уравнением линейной регрессии: $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$.

Избирательность определения окислителей – оксоанионов хлора и бромат-ионов достигается варьированием кислотности среды, влияющей на значения формальных электродных потенциалов оксоанионов и редокс-индикатора. Установлено, что в области рН = 1-5 окислительная способность убывает в следующей последовательности: $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_2^- \approx \text{ClO}^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. В этом ряду увеличиваются пределы обнаружения аналитов (3 σ - критерий): $4 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-1}$ мг/л соответственно. Для системы «гипохлорит-хлорит» использова-

Таблица 1

Условия определения, параметры градуировочных зависимостей и пределы обнаружения ($C_{\text{мин}}$) оксоанионов хлора и бромат-ионов ($n = 5, P = 0.95$)

Анионы	Условия определения	Диапазоны концентраций, мг/л	Параметры градуировочных зависимостей		$C_{\text{мин}}$, мг/л
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Хлорит	pH = 5-6 (HCl) $\lambda = 600$ нм	0.07-0.7 0.7-2	0.10 ± 0.01 $(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	- $(5.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$ -
	1 М H_2SO_4 $\lambda = 670$ нм	0.07-0.7 0.7-2	$(9.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$ $(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	- $(8.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$ -
Гипохлорит	1 М H_2SO_4 $\lambda = 670$ нм	0.08-0.9 0.9-2	$(8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ $(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	- $(3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$ -
Перхлорат	pH = 2,5 (H_2SO_4) $\lambda = 600$ нм	0.5-2	$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$	$-(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$
Хлорат	1 М HCl $\lambda = 600$ нм	0.1-0.9 0.9-2	$(1.02 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$ $(4.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	- $-(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$ -
	pH = 2,5 (H_2SO_4) $\lambda = 600$ нм	$(1-10) \cdot 10^{-3}$ $(1-10) \cdot 10^{-2}$	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ $(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	- $(3.36 \pm 0.18) \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$ -

ли свойство аддитивности оптической плотности (условия фотометрирования: $\lambda = 670$ нм, среда – 1 М H_2SO_4 и $\lambda = 600$ нм, pH = 5.5).

Пределные массовые отношения составляют: при определении гипохлорита – ClO_2^- (1 : 50), ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- (1 : 100); хлорита – ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- (1 : 100); хлората – ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- (1 : 100); перхлората – ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- (1 : 100); бромата – ClO^- , ClO_2^- (1 : 100), ClO_3^- , ClO_4^- (1 : 200).

Методика эксперимента

Условия определения каждого из искомых анионов в модельных растворах представлены в табл. 1. Использовали герметично закрывающиеся стеклянные бюксы, вместимостью 15 мл, в которые помещали 8 мл стандартного раствора, содержащего определяемые ионы заданной концентрации; затем 2 мл $2.5 \cdot 10^{-4}$ М раствора МГ и с помощью микродозатора вводили необходимый объем раствора H_2SO_4 или HCl для создания требуемого значения pH. Полученный раствор тщательно перемешивали и измеряли его оптическую плотность относительно «холостой» пробы.

При анализе гипохлоритных растворов поступали аналогично, за исключением того, что вместо 8 мл стандартного раствора в бюкс помещали такой же объем исследуемой пробы. Вычисление массовой концентрации каждого из оксоанионов проводили с использованием соответствующих градуировочных функций (табл. 1). Относительная погрешность результатов: 5-7 % при определении одного-двух аналитов в смеси; при последовательном определении пяти оксоанионов суммарная погрешность не превышала 15 % (норматив определений 20-30 %).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Установлено изменение характера градуировочных функций для гипохлоритов, хлоритов и хлоратов при их содержании 0.7-0.9 мг/л, что от-

вечает приблизительно трехкратному молярному избытку определяемых ионов по отношению к количеству редокс-индикатора. По-видимому, избыточное (по сравнению со стехиометрическим) количество окислителя (оксоаниона хлора) расходуется на «доокисление» продуктов реакции, образовавшихся на начальной стадии. В таких процессах могут участвовать и не полностью восстановленные формы определяемого окислителя (например, для $ClO_2^- \rightarrow ClO^-$; для $ClO_3^- \rightarrow ClO_2^-$ и ClO^-). Можно предположить, что используемые нами окислительно-восстановительные реакции с участием ClO_3^- , ClO_2^- и ClO^- протекают многоступенчато, что характерно для многих веществ и является скорее правилом, чем исключением в случае органических или комплексных соединений (в том числе красителей и образующих ими продуктов деструкции).

Перхлорат-ион относится к наиболее устойчивым оксоанионам хлора, не изменяющим форму нахождения (ClO_4^-) в растворах. В этом случае можно предположить одноступенчатый процесс его восстановления редокс-индикатором. Вероятно, по этой причине в условиях избытка окислителя (от эквивалентного соотношения до 1 : 4) нарушение линейной градуировочной функции не происходит.

Для бромат-ионов отмечено изменение характера функциональных зависимостей при концентрации большей $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л (30-ти кратный молярный избыток редокс-индикатора по отношению к определяемому иону). При этом коэффициент чувствительности уменьшается на порядок. По-видимому, такой избыток окрашенной формы индикатора не обеспечивает приемлемой величины отношения содержания его окисленной и восстановленной форм. Последнее, в свою очередь, увеличивает значение формального электродного потенциала индикаторной системы ($E_{форм} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{Ind}}{[Red]_{Ind}}$) и, тем самым, снижает чувствительность определения бромат-ионов в области концентраций (10^{-2} - 10^{-1}) мг/л.

Содержание оксоанионов хлора и бромат-ионов в гипохлоритных растворах натрия и кальция приведено в табл. 2. Правильность определения

Таблица 2

Содержание оксоанионов хлора и бромат-ионов (мг/л) в гипохлоритных растворах натрия и кальция* ($n = 5$, $P = 0.95$)

Анионы	Гипохлорит натрия		Гипохлорит кальция	
	редокс-фотометрия	ИХ	редокс-фотометрия	ИХ
ClO^-	2.0 ± 0.2	-	2.0 ± 0.2	-
ClO_2^-	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.2
ClO_3^-	0.50 ± 0.06	0.60 ± 0.05	0.70 ± 0.08	0.60 ± 0.05
ClO_4^-	0.80 ± 0.09	0.75 ± 0.07	< 0.3	0.10 ± 0.02
BrO_3^-	0.040 ± 0.008	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.01

Примечание: * – нормативный показатель: 2 мг/л гипохлорит-ионов.

гипохлорит-ионов контролировали, применяя методику ГОСТ [19], основанную на титровании анализируемых образцов раствором метилового оранжевого. Титриметрическим методом найдено: (1.9 ± 0.1) и (2.0 ± 0.1) мг/л гипохлорит-ионов соответственно для растворов гипохлоритов натрия и кальция. Достоверность значений концентраций остальных оксоанионов проверяли методом ионной хроматографии [20, 21]. Условия эксперимента и способы расчета содержания аналитов по ранее предложенным методикам приведены в указанной литературе.

Таким образом, разработан комплекс унифицированных методик избирательного и высокочувствительного фотометрического редокс-определения ионов ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- и BrO_3^- как нормируемых продуктов обеззараживания питьевой воды гипохлоритными растворами.

Полученные аналитические характеристики рекомендуемого способа превосходят известные для методов фотометрического контроля и по бромату находятся на уровне значений, достигаемых методом ионной хроматографии, превосходя последний доступностью оборудования и реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бахир В.М. Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения // Питьевая вода. 2003. № 1. С. 13-20.
- Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins / R.J. Garcia-Villanova [et al.] // Science of the Total Environ. 2010. V. 408, № 12. P. 2616-2620.
- Asami M., Kosaka K., Kunikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply // J. Water Supply Res. Technol. AQUA. 2009. V. 58, № 2. P. 107-115.
- Hypochlorite – an assessment of factors that influence the formation of perchlorate and other contaminants. American Works Association, 2009. 141 p.
- Barron L., Paull B. Simultaneous determination of trace oxyhalides and haloacetic acids using suppressed ion chromatography-electrospray mass spectrometry // Talanta. 2006. V. 69, № 3. P. 621-630.
- Zhu B., Zhong Z., Yoo J. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1118, № 1. P. 106-110.
- Delcomyn C.A., Weinberg H.S., Singer P.C. Use of ion chromatography with post-column reaction for the measurement of tribromide to evaluate bromate levels in drinking water // J. Chromatogr. A. 2001. V. 920, № 1-2. P. 213-219.
- Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection / H.P. Wagner [et al.] // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1155, № 1. P. 15-21.
- Простой спектрофотометрический метод определения гипохлорита с помощью тионина / Б. Нараяна [и др.] // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 8. С. 798-801.
- Пурреза Н., Заввар Мусави Х. Экстракционно-спектрофотометрическое определение следов перхлората на основе его ионных ассоциатов с тионином // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 9. С. 921-923.
- Chiswell B., Keller-Lehmann B. Spectrophotometric method for determination of chlorite and chlorate // Analyst. 1993. V. 118, № 11. P. 1457-1459.
- Reversed flow injection spectrophotometric determination of chlorate / T. Chuesaard [et al.] // Talanta. 2009. V. 79, № 4. P. 1181-1187.
- Hosseini S.G., Pourmortazavi S.M., Grolivand Kh. Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water // Desalination. 2009. V. 245, № 1-3. P. 298-305.
- Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов / Под ред. Бусева А. И. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 467 с.
- Bromate analysis in groundwater and wastewater samples / R. Butler [et al.] // J. Environ. Monit. 2005. V. 7, № 10. P. 999-1006.
- Теоретическое обоснование и исследование избирательности фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс-индикаторов / Е.В. Елипашева [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 1. С. 75-83.
- Singhal G.S., Rabinowitch E. Changes in the absorption spectrum of methylene blue with pH // J. Phys. Chem. 1967. V. 71, № 10. P. 3347-3349.
- Cenens J., Schoonheydt R.A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Iaponite B and barasym in aqueous suspension // Clays and Clay Minerals. 1988. V. 36. № 3. P. 214-224.
- Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.
- Ионохроматографическое определение некоторых токсичных ионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных водах / Е.В. Елипашева [и др.] // Вода: химия и экология. 2011. № 1. С. 61-65.
- Селективность анионного обмена. Исследование сорбентов с различными матрицами для разделения оксоанионов хлора и хлоруксусных кислот / Г.М. Сергеев [и др.] // Журн. прикладн. химии. 2012. Т. 85, № 3. С. 375-382.

PHOTOMETRIC REDOX DETERMINATION OF CHLORINE AND BROMINE OXOANIONS IN THE HYPOCHLORITE DISINFECTANTS SOLUTIONS

E.V. Nayanova, E.V. Elipasheva, G.M. Sergeev

*Department of Chemistry, Lobachevsky State University
Gagarin Avenue 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation
lenochka_nayanov@mail.ru*

Photometric methods using methylene blue for selective and highly sensitive determination of chlorine oxoanions and bromate ions in drinking water disinfectant solutions (sodium and calcium hypochlorites) were developed. Detection limits of anions were (mg/L): $3 \cdot 10^{-2}$ (ClO^- , ClO_2^-); $5 \cdot 10^{-2}$ (ClO_3^-); $3 \cdot 10^{-1}$ (ClO_4^-) и $4 \cdot 10^{-4}$ (BrO_3^-). Marginal mass ratios for chlorine oxoanions and bromate ions determination were: hypochlorite – 1 : 50 (ClO_2^-), 1 : 100 (ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^-); chlorite – 1 : 100 (ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^-); chlorate – 1 : 100 (ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^- , BrO_3^-); perchlorate – 1 : 100 (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^-); bromate – 1 : 100 (ClO^- , ClO_2^-), 1 : 200 (ClO_3^- , ClO_4^-). Relative analysis error was 10-15 %. The developed methods were successfully tested for the determination of the above oxoanions in dilute solutions of sodium hypochlorite and calcium.

Key words: chlorine oxoanions, bromate ions, redox determination, photometry, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite.

REFERENCES

- Bakhr V.M. [Disinfection of drinking water: problems and decisions]. *Pit'evaia voda* [Drinking water], 2003, no. 1, pp. 13-20 (in Russian).
- Garcia-Villanova R.J., Vilani M., Miguel J., Castro Alfageme S., Garcia C. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins. *Science of the Total Environment*, 2010, vol. 408, no. 12, pp. 2616-2620.
- Asami M., Kosaka K., Kunikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply. *Journal of Water Supply Research and Technology - AQUA*, 2009, vol. 58, no. 2, pp. 107-115.
- Hypochlorite- an assessment of factors that influence the formation of perchlorate and other contaminants*. American Works Association. 2009. 141 p.
- Barron L., Paul B. Simultaneous determination of trace oxyhalides and haloacetic acids using suppressed ion chromatography - electrospray mass spectrometry. *Talanta*, 2006, vol. 69, no. 3, pp. 621-630.
- Zhu B., Zhong Z., Yoo J. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1118, no. 1, pp. 106-110.
- Delcomyn C.A., Weinberg H.S., Singer P.C. Use of ion chromatography with post-column reaction for the measurement of tribromide to evaluate bromate levels in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 2001, vol. 920, no. 1-2, pp. 213-219.
- Wagner H.P., Pepich B.V., Pohl C., Later D., Srinivasan K., Lin R., DeBorja B., Munch D.J. Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, 2007, vol. 1155, no. 1, pp. 15-21.
- Naraiana B., Mendalin Met'iu, Vipin K., Sreekumar N.V., Tom Cherian. [An easy spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using thionin]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 8, pp. 798-801 (in Russian).
- Purreza N., Zavvar Musavi Kh. [Extraction spectrophotometric determination of trace amounts of perchlorate based on ion-pair formation with thionine]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 9, pp. 921-923 (in Russian).
- Chiswell B., Keller-Lehmann B. Spectrophotometric method for determination of chlorite and chlorate. *Analyst*, 1993, vol. 118, no. 11, pp. 1457-1459.
- Chuesaard T., Wonganan T., Wongchanapiboon T., Liawruangrath S. Reversed flow injection spectrophotometric determination of chlorate. *Talanta*, 2009, vol. 79, no. 4, pp. 1181-1187.
- Nosseini S.G., Pourmortazavi S.M., Grolivand Kh. Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water. *Desalination*, 2009, vol. 245, no. 1-3, pp. 298-305.
- Busev A.I. *Kolorimetricheskie (fotometricheskie) metody opredeleniia nemetallov* [Colorimetric (fotometric) methods for the determination of non-metals]. Moscow, Foreign literature, 1963. 467 p. (in Russian).
- Butler R., Lytton L., Godley A.R., Ibtisam E., Tothilla I.E., Cartmell E. Bromate analysis in groundwater and wastewater samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, vol. 7, no. 10, pp. 999-1006.
- Elipasheva E.V., Naianova E.V., Kulikov P.N., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. [Theoretical assumptions and research selectivity of photometric selective determination of chlorine oxoanions using redox indicator]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2012, vol.16, no. 1, pp. 75-83 (in Russian).
- Singhal G.S., Rabinowitch E. Changes in the absorption spectrum of methylene blue with pH. *Journal of Physical Chemistry*, 1967, vol. 71, no. 10, pp. 3347-3349.
- Cenens J., Schoonheydt R.A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, 1988, vol. 36, no. 3, pp. 214-224.
- Gosudarstvennyi kontrol' kachestva vody. Spravochnik tekhnicheskogo komiteta po standartizatsii* [State water quality control. Directory technical committee for standardization]. Moscow, IPK Standartov Publ., 2003. 776 p. (in Russian).
- Elipasheva E.V., Naianova E.V., Kulikov P.N., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. [Ion chromatography determination of some toxic anions in potable water systems and natural waters]. *Voda: khimiia i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2011, no. 1, pp. 61-65 (in Russian).
- Sergeev G.M., Sergeeva V.P., Elipasheva E.V., Maksimova T.V., Kulikov P.N. [Selectivity of anion exchange. A study of sorbents with different matrices for separating oxoanions chlorine and chloroacetic acid]. *Zhurn. prikladn. Khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, no. 3, pp. 375-382 (in Russian).