

УДК 5431

**В. П. Антонович, И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева, А. О. Стоянов**  
Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины  
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина  
e-mail: antonovichvp@ukr.net

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

На основании данных многочисленных монографий и обзорных статей рассмотрены общие принципы и особенности вещественного анализа различных объектов, как одного из актуальных направлений современной аналитической химии. Отмечено, что повышение интереса к вещественному анализу в последние годы обусловлено преимущественно биомедицинскими и экологическими задачами. Сделан вывод о недостаточном внимании к проблемам определения химических форм компонентов различных неорганических функциональных материалов. Подчеркнуто, что при решении таких задач необходимо сохранение форм аналита в процессах переведения анализируемых образцов в раствор. Оптимальным признано сочетание процедуры растворения образца материала в присутствии реагентов, селективно и количественно реагирующих с определяемой химической формой элемента, и неразрушающего метода детектирования. В качестве последнего рекомендована спектроскопия диффузного отражения.

**Ключевые слова:** вещественный анализ, функциональные материалы, определение химических форм компонентов, неразрушающие методы анализа, оксиды, фториды, халькогениды.

Вещественный анализ (speciation analysis), направленный в общем случае на обнаружение и количественное определение химических форм компонентов анализируемого объекта, без преувеличения можно отнести к наиболее актуальным направлениям современной аналитической химии. Достаточно назвать ряд книг и сборников статей [1-12], обзоров [13-47], посвященных в целом проблеме вещественного анализа, а также вопросам определения химических форм ртути [36, 37], таллия [38], олова [39], мышьяка [40, 41], сурьмы [42, 43], хрома [44, 45], селена [46], железа [47] в разных объектах (преимущественно экологических и биомедицинских) разнообразными методами и их сочетаниями. Справедливости ради надо отметить, что и в русскоязычной химико-аналитической периодике опубликовано несколько обстоятельных и фундаментальных книг и обзорных статей по вопросам вещественного (фазового, рационального) анализа [48-64].

Вещественный анализ, согласно рекомендациям IUPAC, определяется как аналитическая активность (деятельность) по идентификации и (или) измерению количества одной или более индивидуальных химических форм в образце [65]. Термином «химическая форма» обозначают: изотопный состав; электронное состояние или степени окисления элемента; неорганические или органические соединения и комплексы; органометаллические формы; макромолекулярные соединения и комплексы [65].

Необходимо констатировать, что повышение интереса к вещественному анализу в последние годы обусловлено главным образом биомедицинскими, гигиеническими, токсикологическими, элементологическими, экологическими проблемами. Давно обсуждается в литературе (включая научно-популярную) разная токсичность химических форм (в том числе образованных элементами в разных

степенях окисления) ртути, хрома, селена, таллия и т.п. Известна высокая токсичность паров элементной ртути и ртутьорганических соединений. Все знают биологическую инертность металлического олова (что позволяет его использовать в пищевой промышленности) и высокую отравляющую способность оловоорганических производных (высокоэффективных добавок к антиобрастающим покрытиям), что послужило основанием запрета их применения для окраски морских судов. Давно во всем мире существует запрет на производство и применение тетраэтилсвинца, широко используемого в качестве добавок, повышающих октановое число моторных топлив. Много написано о вредном влиянии на биоту т.н. «тяжелых металлов» (ионов свинца, меди, кадмия, цинка и др.), об их детоксикации в природных водоемах в результате комплексообразования с гуминовыми и фульвокислотами, неорганическими анионами (гидроксидами, хлоридами, карбонатами, сульфатами).

Знание химических форм компонентов (фазового состава) руд и минералов помогает не только понимать условия их образования, но и оптимизировать технологии переработки горнометаллургического сырья.

Существенное влияние оказывают химические формы основных и примесных компонентов на функциональные свойства различных материалов.

Под функциональными материалами (ФМ) понимают полупроводники, диэлектрики, сверхпроводники, ферри- и ферромагнетики, оптические, электрооптические, нелинейно-оптические, люминесцентные и радиолюминесцентные среды, являющиеся основой электронной, лазерной, сцинтилляционной, информационной, медицинской и других новейших отраслей современной техники. Их характерной особенностью является способность быстро и обратимо изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий [55].

К современным материалам предъявляют повышенные требования как в части их качества, так и его контроля. Свойства ФМ (оптические, электрические, магнитные и др.) существенно зависят не только от общего содержания и кристаллической структуры основных и примесных компонентов, но и от соотношения их химических форм, в частности, образованных элементами в разных степенях окисления.

Но вопросы химико-аналитического контроля качества функциональных материалов в плане их вещественного анализа в настоящее время в лучшем случае только начинают осознавать и формулировать. Соответствующие решения, как в части неразрушающего обнаружения химических форм компонентов, так и их безэталоного количественного определения, крайне редкие, преимущественно эмпирические. Достоверность приводимых результатов, как правило, вызывает много вопросов, главным образом обусловленных отсутствием соответствующих стандартных образцов состава, аттестованных по содержанию целевых химических форм. Тем не менее, можно отметить ряд стандартных образцов (certified reference materials): метилртути в морских матрицах и донных отложениях, оловоорганических соединений в растворах, триметилсвинца в растворах и городской пыли, растворы, содержащие As(III), As(IV), Cr(III), Cr(VI), As(III,IV), Cr(III, VI), Se(IV,VI), Se(IV), Se(VI), выпускаемые NIST(USA), NIES(Japan), IAEA(Germany), NRCC(Canada), SMT(EU). Описаны стандартные образцы рыбы и донных отложений, аттестованных по содержанию токсичных химических форм ртути, олова и мышьяка [66]. Из приведенного перечня отчетливо видно отсутствие

сертифицированных образцов функциональных неорганических материалов, аттестованных на содержание химических форм компонентов.

В настоящее время ряд методик вещественного анализа с использованием соответствующей аппаратуры общеприняты и доступны для массовой аналитической практики. Формы мышьяка определяют в растворах, природных водах и донных отложениях, тканях растений и животных, продуктах питания методами индуктивно связанной плазмы с атомно-эмиссионным (ICP-OES) или масс-спектральным (ICP-MS) детектированием после предварительного разделения с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC). Методами HPLC-ICP-OES, HPLC-ICP-MS предложено определять химические формы сурьмы в твердых матрицах, хрома (III, VI) в природных водах и донных отложениях. Для определения форм ртути (в рыбе, осадках, пищевых продуктах) и селена (в объектах окружающей среды и продуктах питания) используют преимущественно метод HPLC-ICP-MS.

Основные проблемы вещественного анализа труднорастворимых неорганических ФМ, прошедших, как правило, высокотемпературную обработку, связаны с процедурой перевода анализируемых веществ в раствор и сохранением при этом исходных форм компонентов (в том числе степеней окисления аналитов). Остаются достаточно сложными вопросы выбора конечного метода определения сосуществующих химических форм (желательно абсолютного, не требующего применения градуировки с помощью стандартных образцов состава).

Сегодня уже не вызывает сомнений тот факт, что наиболее востребована информация о содержаниях химических форм элементов в биологических и экологических образцах [56, 60, 61]. Именно для таких объектов, представляющих особый интерес для биомедицины, химии окружающей среды, металломики (биоэлементологии), предприняты попытки сформулировать общеметодологические принципы вещественного анализа. Признавая принципиально возможным (но практически труднореализуемым) подход, основанный на прямом определении химических форм элементов с помощью специфических биосенсоров, аналитики в большей степени склоняются к гибридным методам анализа [60], в которых рационально сочетается предварительное разделение (а в ряде случаев и концентрирование) химических форм компонентов с последующим высокочувствительным детектированием индивидуальных форм [56]. В качестве методов разделения широко используют различные виды хроматографии (чаще всего, HPLC), капиллярный электрофорез, иногда мембранную фильтрацию, электродиализ. В случае необходимости предварительного концентрирования аналитов применяют выпаривание, вымораживание, сорбцию, ионообменную хроматографию, экстракцию [56]. Для конечного детектирования применяют чаще всего спектроскопические методы: атомную абсорбцию, атомную флуоресценцию, атомно-эмиссионный анализ. Наиболее перспективным и широко используемым детектором химических форм элементов считается (и вполне заслуженно) метод ICP-MS. При анализе природных вод на содержания химических форм меди, ртути, свинца, кадмия, цинка, железа эффективны приемы инверсионной вольтамперометрии [56]. В некоторых случаях для задач вещественного анализа природных вод и других объектов окружающей среды пригодны радиохимические (нейтронно-активационный анализ, изотопное развлечение) и каталитические методы [56].

Принципиально важен тот факт, что при выборе сочетаний методов предварительного разделения химических форм компонентов и их количественного детек-

тирования главным критерием остается требование о сохранении в процессе анализа неизменными формы аналитов.

Можно полагать, что для труднорастворимых неорганических соединений, выступающих основой различных функциональных материалов, оптимальным для их вещественного анализа является подход, основанный на процедуре растворения анализируемого образца в присутствии реagens, селективно и количественно взаимодействующих с определяемой химической формой элемента [67-70]. При этом необходимо использовать среду (преимущественно кислую), компоненты которой не склонны к окислительно-восстановительным реакциям. В этом плане перспективна фосфорная кислота, которая в результате комплексообразования способна стабилизировать в растворе ряд ионов металлов, в том числе в необычных степенях окисления.

ФМ на основе неорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, европия и церия, находят широкое применение в электронике и оптическом приборостроении, медицине. Для определения макро и микросодержания лантанидов (практически только их валового содержания) используют широкий арсенал методов анализа: гравиметрию [71,72], титриметрию (преимущественно комплексометрию) [71, 72], спектрофотометрию [71-75], люминесценцию [71-77], электрохимические методы [71, 72, 78], ААС (атомную абсорбцию) с пламенной и электротермической атомизацией [73, 74, 76], АЭС (атомно-эмиссионную спектроскопию) с возбуждением спектров в пламени (пламенную спектроскопию), дуге, высоковольтной искре, ИСП (индуктивно связанной плазме) [72-74, 76, 79], РФА (рентгенофлуоресцентный анализ) [73, 74, 76], ВЭЖХ (высокоэффективную жидкостную хроматографию) [73], ионную хроматографию [73], МС (масс-спектрометрию) с искровым и ИСП-возбуждением, включая масс-спектрометрию вторичных ионов и изотопным разбавлением [73], НАА (нейтронно-активационный анализ) [73, 74].

В настоящее время подавляющее большинство задач высокочувствительного и селективного определения микроколичеств лантанидов в оксидах РЗЭ высокой чистоты, объектах геохимии и окружающей среды решают атомно-эмиссионным методом с ИСП (ИСП-АЭС и ИСП-МС). Ограничениями этих многоэлементных, автоматизированных и экспрессных методов являются: необходимость переведения анализируемых образцов в раствор (желательно с небольшой минерализацией) и высокая стоимость соответствующих приборов.

При использовании ИСП-АЭС достигнуты следующие пределы обнаружения (мкг/л): 1-2 (Lu, Yb), 3-5 (Eu, Tm), 6-10 (Ho, La, Dy), 14-20 (Gd, Tb), 40 (Pr, Sm), 50 (Ce, Nd). Чувствительность ИСП-МС на 2-3 порядка лучше. Для моно- или малоизотопных лантанидов (La, Pr, Tb, Ho, Tm), а также для Ce и Lu пределы детектирования составляют 0,01 мкг/л и только для Nd и Gd они равны 0,05 мкг/л [76].

Авторы [80] сообщают, что при использовании ИСП-АЭС в сочетании с экстракционным концентрированием возможно определение лантанидов в геологических объектах при их содержаниях от 200 до 3.2нг/мл.

Анализ публикаций, посвященных аналитической химии РЗЭ, позволяет сделать некоторые промежуточные выводы:

– в настоящее время принципиальные вопросы методов определения валового содержания лантанидов (как макро-, так и микроколичеств) в различных объектах в основном решены;

– в аналитических целях практически не используют специфические свойства разновалентных форм лантанидов. В частности, известно, что способность Ce(III) к переходу в Ce(IV) используют для экстракционной очистки церия от других РЗЭ. Восстановление Eu(III) до Eu(II) в растворах хлоридов лантанидов амальгамами металлов с последующим осаждением труднорастворимого  $\text{EuSO}_4$  применяют для выделения европия из суммы РЗЭ. Однако в обзорах о методах разделения лантанидов для целей анализа [81, 82] вопросы возможностей применения соединений Eu(II) и Ce(IV) не обсуждены;

– для определения разновалентных форм лантанидов, в частности, церия и европия, наиболее перспективны редокс-методы, спектрофотометрия и люминесценция.

При анализе пленкообразующих оптических материалов на основе фторидов и халькогенидов металлов II-IV групп Периодической системы элементов давно осознана необходимость обнаружения и количественного определения в них кислородсодержащих примесей. Эта проблема наряду с вопросами определения других форм рассмотрена в ряде публикаций [63, 64, 68-70, 83-101]. Показаны возможности спектроскопии диффузного отражения для неразрушающего обнаружения (а в ряде случаев и для полуколичественного определения) химических форм компонентов оптических материалов, прежде всего на основе соединений лантанидов, а также безэталоного прецизионного определения катионов и анионов основы методами титриметрии, ионометрии, спектрофотометрии.

## ВЫВОДЫ

Из приведенных в этой статье данных следует, что в последние годы актуальное научное направление вещественного анализа наиболее активно развивается в плане исследования биомедицинских и экологических объектов.

Вопросы обнаружения, идентификации и количественного определения химических форм компонентов неорганических функциональных материалов связан с поиском новых приемов пробоподготовки твердых (часто кристаллических) веществ, способов детектирования различных аналитических сигналов. Сделан вывод о перспективности для разложения твердофазных ФМ подхода, основанного на процедуре растворения анализируемого образца в присутствии реагентов, селективно и количественно взаимодействующих с определяемой химической формой компонента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Patterson J.W., Passino R.* Metals Speciation Separation and Recovery. Vol.1. CRC Press. – 1987. – 800 p.
2. *Patterson G.T.* Metals Speciation, Separation, and Recovery. Vol.2. CRC Press.– 1990. – 654 p.
3. *Metals Speciation in the Environment. Eds.: J.A.C.Broekaert, S.Gucer, F.Adams.* Springer-Verlag, Heidelberg. – 1990. – 655 p.
4. *Metals Speciation and Contamination of Soil. Eds.: H.E.Allen, C.P.Huang, G.W.Bailej, A.R.Bowers.* CRC Press. – 1994. – 384 p.
5. *Kopplungstechniken zur Elementspeziosanalytik. Eds.: L.Dunemann, J.Begerow.* VCH-Verlag, Weinheim, 1995. – 222 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624324>
6. *Caroli S.* Element Speciation in Bioinorganic Chemistry. Wiley, New York.– 1996. – 474 p.
7. *Method Performance Studies for Speciation Analysis. Ed.: P.Quevauviller.* Royal Soc.Chem., Cambridge. – 1998. – 298 p.



8. Chemical Speciation in the Environment. Eds.: *A.M.Ure, C.M.Davidson*. Blackwell Sci., London. – 2001. – 480 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470988312>
9. Trace Element Speciation for Environmental, Food and Health. Eds.: *L.Ebdon, L.Pitts, R.Cornelis, O.F.X.Donard, P.Quevauviller*. Royal Soc. Chem., London. – 2001. – 391 p.
10. Hyphenated Techniques in Speciation Analysis. Eds.: *J.Szpunar, R.Lobinski*. Royal Soc.Chem., London. – 2003. – 234 p. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847551092>
11. Handbook of Elemental Speciation I: Techniques and Methodology. Eds.: *R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman*. Wiley, Chichester. – 2003. – 670 p.
12. Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. Eds.: *R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman*. Wiley, Chichester. – 2005. – 768 p. <http://dx.doi.org/10.1002/0470856009>
13. *Donard O.F.X., Caruso J.A.* Trace metal and metalloid species determination: evolution and trends. // *Spectrochim.acta Part B*. – 1998. – Vol. 53, N 2. – P.157-163. [http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(98\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(98)00092-5)
14. *Fytianos K.* Speciation Analysis of Heavy Metals in Natural Waters: A Review. // *J. AOAC Internat.* – 2001. – Vol. 84, N 6. – P. 1763-1769.
15. *Byrn R.H.* Inorganic-speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. // *Geochem.Transactions.* – 2002. – Vol. 3. – 11 p. <http://dx.doi.org/10.1186/1467-4866-3-11>
16. *Kannamkumarath S.S., Wrobel K., Wrobel K., B-Hymer C., Caruso J.A.* Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis. // *J. Chromatography A*. – 2002. – Vol. 975, N 2. – P. 245-266. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)01218-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(02)01218-9)
17. *Linnik R.P., Zaporozhets O.A.* Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – Vol. 375, N 8. – P. 1083-1088.
18. *Hirose K.* Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review. // *Anal. Sci.* – 2006. – Vol. 22, N 8. – P. 1055-1063. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.22.1055>
19. *Li Y.F., Chen C., Qu Y., Gao Y., Li B., Zhao Y., Chai Z.* Metallomics, elementomics, and analytical techniques. // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80, N 12. – P. 2577-2594. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200880122577>
20. *Gonzalvez, Cervera M.L., Armenta S., de la Guardia M.* A review of non-chromatographic methods for speciation analysis. // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 636. – P. 129-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.065>
21. *Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.* Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. // *Spectrochim. Acta Part B*. – 2009. – Vol. 64, N 1. – P. 1-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.042>
22. *Zimmermann A.J., Weindorf D.C.* Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. // *Internat. J. Anal. Chem.* – Vol. 2010. – Article ID 387803 (7 p.). <http://dx.doi.org/10.1155/2010/387803>
23. *Namiesnik J., Rabajczyk A.* The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. // *Chemical Speciation and Bioavailability*. – 2010. – Vol. 22, N 1. – P. 1-24. <http://dx.doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>
24. *Zhang Hua, He Pinjing, Lu Fanm Shao Liming.* A Review on the Methods for Investigating Heavy Metal Speciation in Environmental Chemistry. // *Environmental Chem.* – 2011. – Vol. 30, N 1. – P. 130-137.
25. *Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I.* Speciation of heavy metals in the sediments of former tin mining catchment. // *Iranian J. Science Technology*. – 2012. – Vol. A2. – P. 163-180.
26. *Khouzam R.B., Szpunar J., Holeman M., Lobinski R.* Trace element speciation in food: State of the art of analytical techniques and methods. // *Pure Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 84, N 2. – P. 169-179. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-08-14>
27. *Timerbaev A.R.* Element Speciation Analysis Using Capillary Electrophoresis: Twenty Years of Development and Applications. // *Chem. Reviews*. – 2013. – Vol. 113, N 1. – P. 778-812. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300199v>
28. *Adamu H., Luter L., Lawan M.M., Umar B.A.* Chemical Speciation: A Strategic Pathway for Insightful Risk Assessment and Decision Making for Remediation of Toxic Metal Contamination. // *Environm. and Pollution*. – 2013. – Vol. 2, N 3. – P. 92-99. <http://dx.doi.org/10.5539/ep.v2n3p92>
29. *Benson N.U., Anake W.U., Olanrewaju I.O.* Analytical Relevance of Trace Metal Speciation in Environmental and Biophysicochemical Systems. // *Amer. J. Anal. Chem.* – 2013. – Vol. 4, N 11. – P. 633-641. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.411075>
30. *Hein C., Sander J.M., Kautenburger R.* Speciation via Hyphenation-Metal Speciation in Geological and Environmental Samples by CE-ICP-MS. // *J. Anal. Bioanal. Tech.* – 2014. – Vol. 5, N 6. – Article ID 1000225. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9872.1000225>
31. *Grotti M., Terol A., Todoli J.L.* Speciation analysis by small-bore HPLC coupled to ICP-MS. // *Trend in Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 61. – P. 92-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j/trac.2014.06.009>

32. Roman M., Jitaru P., Barbante C. Selenium biochemistry and its role for human health. // *Metallomics*. – 2014. – Vol. 6, N 1. – P. 25-54. <http://dx.doi.org/10.1039/c3mt00185g>
33. Clough R., Harrington C., Hill S.J., Madrid Y., Tyson J. Atomic spectrometry updates. Review of advances in elemental speciation. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. – Vol. 29. – P. 1158-1196. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ja90029d>
34. Jablonska-Czapla M. Arsenic, Antimony, Chromium, and Thallium Speciation in Water and Sediment Samples with the LC-ICP-MS Technique. // *Int. J. Anal. Chem.* – 2015. – Vol. 2015. Article ID 171478. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/171478>
35. Hanyong Peng, Nan Zhang, Man He, Beibei Chen, Bin Hu. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. // *Talanta*. – 2015. – Vol. 131. – P. 266-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.054>
36. Ramalhosa E.C.D., Rio-Segade S. Analytical methods for mercury speciation in several matrices: A review. // *Trends in Chromatography*. – 2008. – Vol. 4. – P. 43-77.
37. Lima A.F., Da Costa M.C., Ferreira D.C., Richter E.M., Munoz R.A.A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. // *Microchem. J.* – 2015. – Vol. 118. – P. 40-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.012>
38. Biadun E., Sadowska M., Ospina-Alvarez N., Krasnodebska-Ostrega B. Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl(III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate. // *Microchim Acta*. – 2016. – Vol. 183. – P. 177-183. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-015-1624-3>
39. Oliveira R.C., Santelli R.E. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. // *Talanta*. – Vol. 82, N 1. – P. 9-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.046>
40. Tyson J. The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review. // *ISRN Anal.Chem.* – 2013. – Vol. 2013. – Article ID 835371. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/835371>
41. Chen M.L., Ma L.Y., Chen X.W. New procedures for arsenic speciation: A review. // *Talanta*. – 2014. – Vol. 125. – P. 78-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>
42. Dorjee P., Amarasiriwardena D., Xing B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study. // *Microchem.J.* – 2014. – Vol. 116. – P. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.03.010>
43. Portugal L.A., Ferrer L., Serra A.M., Silva D.G., Ferreira S.L.C., Cerda VOL. A non-chromatographic automated system for antimony speciation in natural water exploiting multisyringe flow injection analysis coupled with online hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2015. – Vol. 30. – P. 1133-1141. <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00476K>
44. Jumean F.H., Khamis M.I., Sara Z.A., Abourich M.S. Concurrent Removal and Reduction of Cr(VI) by Wool: Short and Long Term Equilibration Studies. // *Amer. J. Anal. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 47-57. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2015.61005>
45. Berton P., Vera-Candioti L., Goicoechea H.C., Wuilloud R.G. A microextraction procedure based on an ionic liquid as an ion-pairing agent optimized using a design of experiments for chromium species separation and determination in water samples. // *Anal. Methods*. – 2013. – Vol. 5. – P. 5065-5073. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY40617B>
46. Anan Y., Nakajima G., Ogra Y. Complementary Use of LC-ICP-MS and LC-ESI-Q-TOF-MS for Selenium Speciation. // *Anal.Sci.* – 2015. – Vol. 31. – P. 561-564.
47. Youngvises N., Thanurak P., Chaida T., Jukmunee J., Alsuhaime A. Double-sided Microfluidic Device for Speciation Analysis of Iron in Water Samples: Towards Greener Analytical Chemistry. // *Anal. Sci.* – 2015. – Vol. 31. – P. 365-370
48. Фазовый химический анализ руд и минералов. Сборник статей. Изд-во Ленинград. ун-та, 1962. – 202 с.
49. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. - М.: Химия, 1975. – 280 с.
50. Филиппова Н.А., Шкробот Э.П., Васильева Л.Н. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М.: Металлургия, 1980. – 224 с.
51. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды. // *Журн. аналит. химии*. – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 116-123.
52. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Пресняк И.С. Методы определения форм ванадия в разных степенях окисления при совместном присутствии. // *Журн.аналит.химии*. – 1997. – Т. 52, № 6. – С. 566-571.
53. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Ласовская О.Н., Голик Н.Н. Определение марганца в разных степенях окисления. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2001. – Т. 6, № 5. – С. 50-54.

54. Малахов В.В. Стехиографические методы в анализе веществ неизвестного состава. // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1029-1035.
55. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков. Институт монокристаллов, 2005. – 352 с.
56. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор). // Методы и объекты хим. анализа. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 4-26.
57. Колотилина Н.К., Прудковский А.Г., Долгонос А.М. Расширение возможностей и повышение правильности вещественного анализа методом ионной хроматографии. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 6. – С. 5-9.
58. Малахов В.В., Васильева И.Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ и материалов. // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 370-392.
59. Малахов В.В., Довлитова Л.С. Обнаружение, идентификация и количественное определение малых фаз в твердых многоэлементных многофазовых веществах и материалах. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 3-11.
60. Иваненко Н.Б., Соловьев Н.Д., Иваненко А.А., Москвин Л.Н. Определение химических форм микроэлементов в биологических объектах. // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С. 108-133.
61. Тимербаев А.Р. Определение химических форм металлов в биологических объектах: от вещественного анализа к металломике. // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 2. – С. 214-221.
62. Гайдук О.В. Селективное определение оксида свинца(II) во фториде свинца(II). // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 118-120.
63. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов. // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 149-158.
64. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (Обзор). // Методы и объекты хим. анализа. – 2013. – Т. 8, №3. – С. 104-118.
65. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Lobinski R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, N 8. – P. 1453-1470. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200072081453>
66. Cornelis R., Crews H., Donard O.F.X., Ebdon L., Quevauviller Ph. Trend in certified reference materials for the speciation of trace elements. // Fresenius J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 370, N 2-3. – P. 120-125. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100709>
67. Blank A.B., Zolotovitskaya E.S., Pantaler R.P., Pulyaeva I.V., Sumarokov S.Yu., Shevtsov N.I. Using Chemical Analysis Results in the Materials of High-Temperature Superconductors. // Functional Materials. – 1994. – N 1. – P. 86-96.
68. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V. F., Efrushina N. P., Lasovskaya O. N., Golik N.N. Rational Combination of the Dissolution of Some Inorganic Compounds of Rare-Earth Elements with the Determination of Chemical Forms of Major Constituents in These Compounds. // J. Anal. Chem. – 2003. – Vol. 58, N 11. – P. 1042-1048.
69. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. Indirect photometric determination of europium(II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species. // J. Anal. Chem. – 2011. – Vol. 66, N 5. – P. 470-475. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934811030178>
70. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efrushina N.P. Titrimetric determination of Eu(III,III) in some luminescent materials. // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, N 2. – P. 404-406.
71. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М. : Наука, 1966. – 380 с.
72. O'Laughlin J.W. Chemical spectrophotometric and polarographic methods. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1979. – Vol. 4. – P. 341-358.
73. Rao T.P.; Biju V.M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental and Geological Samples. // Critic. Rev. Analyt. Chem. – 2000. – Vol. 30, N2-3. – P. 179-220. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340091164234>
74. Bhagavathy V., Rao T.P., Damodaran A.D. Trace Determination of Lanthanides in High-Purity Rare-Earth Oxides. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1995. – Vol. 21. – P. 367-383.
75. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрушина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
76. DeKalb E.L., Fassel V.A. Optical atomic emission and absorption methods. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979. – Vol. 4. – P. 405-440.



77. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантанидов по люминесценции кристаллофосфоров. К.: Наукова думка, 1976. – 215с.
78. Schumacher P.D., Doyle J.L., Schenk J.O., Clark S.B. Electroanalytical chemistry of lanthanides and actinides. // Review. *Analyt. Chem.* – 2013. – Vol. 32, N 2. – P. 159-171. <http://dx.doi.org/10.1515/revac-2012-0032>
79. Houk R.S. Elemental analysis by atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasmas. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 1990. – Vol. 13. – P. 385-421.
80. Xu Zhifang, Liu Congqiang, Zhang Hongxiang, Ma Yingjun, Lin Soulin. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Flow Injection Liquid-Liquid Extraction. // *Analyt. Sci.* – 2003. – Vol. 19. – P. 1625-1629. <http://dx.doi.org/10.2116/analysis.19.1625>
81. Nash K.L. Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 1994. – Vol. 18. – P. 197-238.
82. Nash K.L.; Jensen M.P. Analytical separations of the Lanthanides: basic chemistry and methods. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 2000. – Vol. 28. – P. 311-371.
83. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И., Кочерба Г.И., Иванова Е.С. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge. // *Журн. аналит. химии.* – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 764-768.
84. Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Антонович В.П., Єрьомін О.Г., Стамікосто О.В., Ковалевська І.П. Синтез та оптичні властивості сульфторидів РЗМ. // *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т. 66, № 3. – С. 16-18.
85. Білявіна Н.М., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Чивирьова Н.О., Марків В.Я., Антонович В.П., Мозкова О.В., Стамікосто О.В. Умови утворення та кристалічна структура сульфторидів  $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ) в продуктах синтезу ПУМ  $\text{LnSF}_3$ . // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 625-632.
86. Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Єрьомін О.Г., Марків В.Я., Стоянова І.В., Антонович В.П., Мозкова О.В., Білявіна Н.М. Структура і оптичні властивості фаз у системі  $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ . // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 525-532.
87. Чивирева Н.А., Голик Н.Н., Антонович В.П., Зинченко В.Ф., Стоянова І.В. Определение разновалентных форм компонентов в сульфидах и сульфторидах лантанидов по соотношению содержаний общей серы и суммы восстановителей. // *Укр. хім. журн.* – 2005. – Т. 71, № 1. – С. 67-70.
88. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Мешкова С.Б., Стоянова І.В. Приведенная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов. // *Укр. хім. журн.* – 2007. – Т. 73, № 6. – С. 67-71.
89. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Efyushina N.P. Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy. // *J. Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 62, N 3. – P. 238-244. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807030070>
90. Стоянова І.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Левшиов С.М., Стоянов А.О. Возможности спектроскопии диффузного отражения для количественного определения некоторых лантанидов в оксидных и фторидных материалах. // *Вісник Харків. націонал. ун-ту.* № 820. – 2008. – Хімія., Вип. 16(39). – С. 131-135.
91. Мешкова С.Б., Антонович В.П., Тарасенко С.А., Топилова З.М., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Чивирева Н.А., Деярых Н.Н. Определение содержания  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  во фторидах  $\text{EuF}_{3-x}$ . // *Методы и объекты хим. анализа.* – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 153-158
92. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П., Стоянова І.В., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Топоров С.В. Ионметрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами. // *Укр. хім. журн.* – 2011. – Т. 76, № 1. – С. 53-58.
93. Стоянов А.О., Антонович В.П., Щербаков А.Б., Стоянова І.В., Чивирева Н.А. Определение разновалентных форм церия в золях нанокристаллического диоксида церия. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 15-20. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4\(44\).31726](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4(44).31726)
94. Чивирева Н.А., Стоянова І.В., Магунов И.Р., Антонович В.П., Зинченко В.Ф., Стоянов А.О. Определение химических форм компонентов в сульфторидах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка. // *Укр. хім. журн.* – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 120-124.
95. Стоянов А.О., Стоянова І.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Использование производной спектрофотометрии для обнаружения и определения церия(III) в присутствии церия (IV). // *Укр. хім. журн.* – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 98-101.

96. Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Антонович В.П., Стоянов А.О. Определение химических форм компонентов в продуктах взаимодействия сульфотриоксидов лантанидов с оксидом магния. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 106-110.
97. Стоянов А.О., Хоменко Е.В., Ефреюшина Н.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Определение разновалентных форм церия в наноразмерном кальциевом гидроксипатите. // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 2. – С. 83-87.
98. Стоянова И.В., Стоянов А.О., Чивирева Н.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Идентификация валентных форм церия во фторидных материалах методом спектроскопии диффузного отражения. // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 105-108.
99. Stoianov O.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. Determination of cerium(III) and cerium(IV) in nanodisperse ceria by chemical methods. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 59, N 2. – P. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023614020181>
100. Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Стоянов А.О., Магунов И.Р., Мазур О.С., Антонович В.П. Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах ZnS(ZnO)-Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. // Методы и объекты хим. анализа. – 2015. – Т. 10, № 1. – С. 11-17.
101. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Еремин О.Г., Зинченко В.Ф., Антонович В.П. Оценка содержания оксидных примесей во фториде свинца(II) методом спектроскопии диффузного отражения. // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, № 1. – С. 6-10.

Стаття надійшла до редакції 24.10.2016

**В. П. Антонович, І. В. Стоянова, Н. О. Чівірьова, О. О. Стоянов**

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України

Люстдорфська дорога, 86, г. Одеса, 65080, Україна

e-mail: antonovichvp@ukr.net

## ДЕЯКІ ПИТАННЯ РЕЧОВИНОГО АНАЛІЗУ

На підставі даних численних монографій і оглядових статей розглянуто загальні принципи і особливості речовинного аналізу різних об'єктів, як одного з актуальних напрямків сучасної аналітичної хімії. Відзначено, що підвищення інтересу до речовинного аналізу в останні роки зумовлено переважно біомедичними і екологічними завданнями. Зроблено висновок про недостатню увагу до проблем визначення хімічних форм компонентів різних неорганічних функціональних матеріалів. Підкреслено те, що при вирішенні таких завдань необхідно збереження форм аналіту в процесах переведення зразків, що аналізують, у розчин. Оптимальним визнано поєднання процедури розчинення зразку матеріалу у присутності реагентів, що селективно і кількісно реагують з відповідною хімічною формою елемента, та неруйнівного методу детектування. У якості останнього рекомендовано спектроскопію дифузного відбиття.

**Ключові слова:** речовинний аналіз, функціональні матеріали, визначення хімічних форм компонентів, неруйнівні методи аналізу, оксиди, фториди, халькогеніди.

**V. P. Antonovich, I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, A. O. Stoyanov**

A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Lustdorfskaya doroga. 86, Odessa. 65080. Ukraine

e-mail: antonovichvp@ukr.net

## SOME QUESTIONS OF THE SPECIATION ANALYSIS

Speciation analysis is considered to be one of actual trends of modern analytical chemistry. Based on the numerous monographs and reviews its general principles and features are

reviewed. It was noticed that increasing of the interest in the speciation analysis in the last years is connected with mainly biomedical and ecological tasks. Conclusion about insufficient attention to the problems of determination of chemical forms of the components of different inorganic functional materials is drawn. Such tasks require maintenance of initial forms of the analyte during transferring sample into the solution. Combination of procedure of dissolution of the sample in presence of reagents that selectively and quantitatively react with the determined chemical form of element is confessed to be optimal. As well as non-destructive methods of forms detection. For this purpose, spectroscopy of diffuse reflection can be recommended.

**Keywords:** speciation analysis, functional materials, determination of chemical forms of components, non-destructive methods of analysis, oxides, fluorides, chalcogenides.

## REFERENCES

1. Patterson J.W., Passino R. *Metals Speciation Separation and Recovery*. Vol.1. CRC Press, 1987, 800 p.
2. Patterson G.T. *Metals Speciation, Separation, and Recovery*. Vol.2. CRC Press, 1990, 654 p.
3. *Metals Speciation in the Environment*. Eds.: J.A.C. Broekaert, S. Gucer, F. Adams. Springer-Verlag, Heidelberg, 1990, 655 p.
4. *Metals Speciation and Contamination of Soil*. Eds.: H.E. Allen, C.P. Huang, G.W. Bailej, A.R. Bowers. CRC Press, 1994, 384 p.
5. *Kopplungstechniken zur Elementspeziosanalytik*. Eds.: L. Dunemann, J. Begerow. VCH-Verlag, Weinheim, 1995, 222 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624324>
6. *Caroli S. Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1996, 474 p.
7. *Method Performance Studies for Speciation Analysis*. Ed.: P. Quevauviller. Royal Soc. Chem., Cambridge, 1998, 298 p.
8. *Chemical Speciation in the Environment*. Eds.: A.M. Ure, C.M. Davidson. Blackwell Sci., London, 2001, 480 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470988312>
9. *Trace Element Speciation for Environmental, Food and Health*. Eds.: L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, O.F.X. Donard, P. Quevauviller. Royal Soc. Chem., London, 2001, 391 p.
10. *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*. Eds.: J. Szpunar, R. Lobinski. Royal Soc. Chem., London, 2003, 234 p. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847551092>
11. *Handbook of Elemental Speciation I: Techniques and Methodology*. Eds.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman. Wiley, Chichester, 2003, 670 p.
12. *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicini and Occupationae Health*. Eds.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman. Wiley, Chichester, 2005, 768 p. <http://dx.doi.org/10.1002/0470856009>
13. Donard O.F.X., Caruso J.A. *Trace metal and metalloid species determination: evolution and trends*. Spectrochim. Acta Part B. 1998, vol. 53, no 2, pp. 157-163. [http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(98\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(98)00092-5)
14. Fytianos K. *Speciation Analysis of Heavy Metals in Natural Waters: A Review*. J. AOAC Internat. 2001, vol. 84, no 6, pp. 1763-1769.
15. Byrn R.H. *Inorgaic-speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios*. Geochem. Transactions, 2002, vol. 3, 11 p. <http://dx.doi.org/10.1186/1467-4866-3-11>
16. Kannamkumarath S.S., Wrobel K., Wrobel K., B-Hymer C., Caruso J.A. *Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis*. J. Chromatography A, 2002, vol. 975, no 2, pp. 245-266. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)01218-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(02)01218-9)
17. Linnik R.P., Zaporozhets O.A. *Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water*. Anal. Bioanal. Chem, 2003, vol. 375, no 8, pp. 1083-1088.
18. Hirose K. *Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review*. Anal. Sci, 2006, vol. 22, no 8, pp. 1055-1063. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.22.1055>
19. Li Y.F., Chen C., Qu Y., Gao Y., Li B., Zhao Y., Chai Z. *Metallomics, elementomics, and analytical techniques*. Pure Appl. Chem., 2008, vol. 80, no 12, pp. 2577-2594. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200880122577>
20. Gonzalez, Cervera M.L., Armenta S., de la Guardia M. *A review of non-chromatographic methods for speciation analysis*. Anal. Chim. Acta, 2009, vol. 636, pp. 129-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.065>

21. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. *Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review*. Spectrochim. Acta Part B, 2009, vol. 64, no 1, pp. 1-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.042>
22. Zimmermann A.J., Weindorf D.C. *Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures*. International J. Anal. Chem., 2010, vol. 2010. Article ID 387803 (7 p.). <http://dx.doi.org/10.1155/2010/387803>
23. Namiesnik J., Rabajczyk A. *The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments*. Chemical Speciation and Bioavailability, 2010, vol. 22, no 1, pp. 1-24. <http://dx.doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>
24. Zhang Hua, He Pinjing, Lu Fanm Shao Liming. *A Review on the Methods for Investigating Heavy Metal Speciation in Environmental Chemistry*. Environmental Chem., 2011, vol. 30, no 1, pp. 130-137.
25. Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I. *Speciation of heavy metals in the sediments of former tin mining catchment*. Iranian J. Science Technology, 2012, vol. A2, pp. 163-180.
26. Khouzam R.B., Szpunar J., Holeman M., Lobinski R. *Trace element speciation in food: State of the art of analytical techniques and methods*. Pure Appl. Chem., 2012, vol. 84, no 2, pp. 169-179. [dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-08-14](http://dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-08-14)
27. Timerbaev A.R. *Element Speciation Analysis Using Capillary Electrophoresis: Twenty Years of Development and Applications*. Chem. Reviews, 2013, vol. 113, no 1, pp. 778-812. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300199v>
28. Adamu H., Luter L., Lawan M.M., Umar B.A. *Chemical Speciation: A Strategic Pathway for Insightful Risk Assessment and Decision Making for Remediation of Toxic Metal Contamination*. Environm. Pollution, 2013, vol. 2, no 3, pp. 92-99. <http://dx.doi.org/10.5539/ep.v2n3p92>
29. Benson N.U., Anake W.U., Olanrewaju I.O. *Analytical Relevance of Trace Metal Speciation in Environmental and Biophysicochemical Systems*. Amer. J. Anal. Chem., 2013, vol. 4, no 1, pp. 633-641. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.411075>
30. Hein C., Sander J.M., Kautenburger R. *Speciation via Hyphenation-Metal Speciation in Geological and Environmental Samples by CE-ICP-MS*. J. Anal. Bioanal. Tech., 2014, vol. 5, no 6, Article ID 1000225. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9872.1000225>
31. Grotti M., Terol A., Todoli J.L. *Speciation analysis by small-bore HPLC coupled to ICP-MS*. Trend Anal. Chem., 2014, vol. 61, pp. 92-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.009>
32. Roman M., Jitaru P., Barbante C. *Selenium biochemistry and its role for human health*. Metallomics., 2014, vol. 6, no 1, pp. 25-54. <http://dx.doi.org/10.1039/c3mt00185g>
33. Clough R., Harrington C., Hill S.J., Madrid Y., Tyson J. *Atomic spectrometry updates. Review of advances in elemental speciation*. J. Anal. At. Spectrom., 2014, vol. 29, pp. 1158-1196. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ja90029d>
34. Jablonska-Czapla M. *Arsenic, Antimony, Chromium, and Thallium Speciation in Water and Sediment Samples with the LC-ICP-MS Technique*. Int. J. Anal. Chem., 2015, vol. 2015, Article ID 171478. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/171478>
35. Hanyong Peng, Nan Zhang, Man He, Beibei Chen, Bin Hu. *Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS*. Talanta, 2015, vol. 131, pp. 266-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.054>
36. Ramalhosa E.C.D., Rio-Segade S. *Analytical methods for mercury speciation in several matrixes: A review*. Trends in Chromatography, 2008, vol. 4, pp. 43-77.
37. Lima A.F., Da Costa M.C., Ferreira D.C., Richter E.M., Munoz R.A.A. *Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique*. Microchem. J., 2015, vol. 118, pp. 40-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.012>
38. Biadun E., Sadowska M., Ospina-Alvarez N., Krasnodebska-Ostrega B. *Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl(III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate*. Microchim Acta, 2016, vol. 183, pp. 177-183. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-015-1624-3>
39. Oliveira R.C., Santelli R.E. *Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review*. Talanta, vol. 82, no 1, pp. 9-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.046>
40. Tyson J. *The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review*. ISRN Anal. Chem., 2013, vol. 2013, Article ID 835371. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/835371>
41. Chen M.L., Ma L.Y., Chen X.W. *New procedures for arsenic speciation: A review*. Talanta, 2014, vol. 125, pp. 78-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>

42. Dorjee P., Amarasiriwardena D., Xing B. *Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study*. Microchem. J., 2014, vol. 116, pp. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.03.010>
43. Portugal L.A., Ferrer L., Serra A.M., Silva D.G., Ferreira S.L.C., Cerda V. *A non-chromatographic automated system for antimony speciation in natural water exploiting multisyringe flow injection analysis coupled with online hydride generation-atomic fluorescence spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2015, vol. 30, pp. 1133-1141. <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00476K>
44. Jumean F.H., Khamis M.I., Sara Z.A., Abourich M.S. *Concurrent Removal and Reduction of Cr(VI) by Wool: Short and Long Term Equilibration Studies*. Amer. J. Anal. Chem., 2015, vol. 6, pp. 47-57. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2015.61005>
45. Berton P., Vera-Candioti L., Goicoechea H.C., Wuilloud R.G. *A microextraction procedure based on an ionic liquid as an ion-pairing agent optimized using a design of experiments for chromium species separation and determination in water samples*. Anal. Methods. 2013, vol. 5, pp. 5065-5073. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY40617B>
46. Anan Y., Nakajima G., Ogra Y. *Complementary Use of LC-ICP-MS and LC-ESI-Q-TOF-MS for Selenium Speciation*. Anal. Sci., 2015, vol. 31, pp. 561-564.
47. Youngvives N., Thanurak P., Chaida T., Jukmunee J., Alsuhaimi A. *Double-sided Microfluidic Device for Speciation Analysis of Iron in Water Samples: Towards Greener Analytical Chemistry*. Anal. Sci., 2015, vol. 31, pp. 365-370.
48. *Fazovyi khimicheskii analiz rud i mineralov*. Sbornik statei. Izd-vo Leningrad. un-ta, 1962, 202 p. (in Russian)
49. Filippova N.A. *Fazovyi analiz rud i produktov ikh pererabotki*. Moscow, Khimiya, 1975, 280 p. (in Russian)
50. Filippova N.A., Shkrobot E.P., Vasil'eva L.N. *Analiz rud tsvetnykh metallov i produktov ikh pererabotki*. Moscow, Metallurgiya, 1980, 224 p. (in Russian)
51. Antonovich V.P., Bezlutskaya I.V. *Opreделение razlichnykh form rtuti v ob'ektakh okruzhayushchei sredy*. Zhurn. analit. khimii, 1996, vol. 51, no 1, pp. 116-123. (in Russian)
52. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Presnyak I.S. *Metody opredeleniya form vanadiya v raznykh stepenyakh oksileniya pri sovmestnom prisutstvi*. Zhurn. analit. khimii, 1997, vol. 52, no 6, pp. 566-571. (in Russian)
53. Chivireva N.A., Antonovich V.P., Lasovskaya O.N., Golik N.N. *Opreделение margantsa v raznykh stepenyakh oksileniya*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2001, vol. 6, no 5, pp. 50-54. (in Russian)
54. Malakhov V.V. *Stekhiograficheskie metody v analize veshchestv neizvestnogo sostava*. Zhurn. analit. khimii, 2002, vol. 57, no 10, pp. 1029-1035. (in Russian)
55. Blank A.B. *Analiticheskaya khimiya v issledovanii i proizvodstve neorga-nicheskikh funktsional'nykh materialov*. Khar'kov. Institut monokristallov, 2005, 352 p. (in Russian)
56. Linnik R.P., Linnik P.N., Zaporozhets O.A. *Metody issledovaniya sosushchestvuyushchikh form metallov v prirodnykh vodakh (Obzor)*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2006, vol. 1, no 1, pp. 4-26. (in Russian)
57. Kolotilina N.K., Prudkovskii A.G., Dolgonosov A.M. *Rasshirenie vozmozhnostei i povyshenie pravil'nosti veshchestvennogo analiza metodom ionnoi khromatografii*. Zavod. laboratoriya. Diagnostika materialov, 2008, vol. 74, no 6, pp. 5-9.
58. Malakhov V.V., Vasil'eva I.G. *Stoichiography and chemical methods of phase analysis of multielement multiphase substances and materials*. Russ. Chem. Rev., 2008, vol. 77, no 4, pp. 351-372. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003737>
59. Malakhov V.V., Dovlitova L.S. *Obnaruzhenie, identifikatsiya i kolichestvennoe opredelenie malykh faz v tverdyykh mnogoelementnykh mnogofazovykh veshchestvakh i materialakh*. Zavod. laboratoriya. Diagnostika materialov, 2008, vol. 74, no 7, pp. 3-11. (in Russian)
60. Ivanenko N.B., Solov'ev N.D., Ivanenko A.A., Moskvina L.N. *Opreделение khimicheskikh form mikroelementov v biologicheskikh ob'ektakh*. Analitika i kontrol', 2012, vol. 16, no 2, pp. 108-133. (in Russian)
61. Timerbaev A.R. *Determination of metal species in biological samples: From speciation analysis to metallomics*. J. Anal. Chem., 2012, vol. 67, no 2, pp. 179-185. <http://dx.doi.org/10.1134/S106193481202013X>
62. Gaiduk O.V. *Selektivnoe opredelenie oksida svintsya(II) vo ftoride svintsya(II)*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2014, vol. 9, no 3, pp. 118-120. (in Russian)
63. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Stoyanov A.O., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Nekotorye vozmozhnosti veshchestvennogo analiza funktsional'nykh materialov na osnove ftoridov redkozemel'nykh elementov*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2011, vol. 6, no 3, pp. 149-158. (in Russian)
64. Stoyanov A.O., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Metody opredeleniya raznovalentnykh form tseriya i evropiya (Obzor)*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2013, vol. 8, no 3, pp. 104-118. (in Russian)
65. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson Lars-Göran, Muntau Herbert, van Leeuwen Herman P., Lobinski R. *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions*,



- structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). Pure Appl. Chem., 2000, vol. 72, no 8, pp. 1453-1470. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200072081453>
66. Cornelis R., Crews H., Donard O.F.X., Ebdon L., Quevauviller Ph. *Trend in certified reference materials for the speciation of trace elements*. Fresenius J. Anal. Chem., 2001, vol. 370, no 2-3, pp. 120-125. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100709>
67. Blank A.B., Zolotovitskaya E.S., Pantaler R.P., Pulyaeva I.V., Sumarokov S.Yu., Shevtsov N.I. *Using Chemical Analysis Results in the Materials of High-Temperature Superconductors*. Functional Materials, 1994, no 1, pp. 86-96.
68. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V. F., Efyushina N. P., Lasovskaya O. N., Golik N.N. *Rational Combination of the Dissolution of Some Inorganic Compounds of Rare-Earth Elements with the Determination of Chemical Forms of Major Constituents in These Compounds*. J. Anal. Chem. 2003, vol. 58, no 11, pp. 1042-1048.
69. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Indirect photometric determination of europium(II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species*. J. Anal. Chem., 2011, vol. 66, no 5, pp. 470-475. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934811030178>
70. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efyushina N.P. *Titrimetric determination of Eu(III,III) in some luminescent materials*. Functional Materials, 2001, vol. 8, no 2, pp. 404-406.
71. Ryabchikov D.I., Ryabukhin V.A. *Analiticheskaya khimiya redkozemel'nykh elementov i ittriya*, Moscow, Nauka, 1966, 380 p. (in Russian)
72. O'Laughlin J.W. *Chemical spectrophotometric and polarographic methods*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979, vol. 4, pp. 341-358.
73. Rao T.P., Biju V.M. *Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental and Geological Samples*. Critic. Rev. Analyt. Chem., 2000, vol. 30, pp. 179-220.
74. Bhagavathy V., Rao T.P., Damodaran A.D. *Trace Determination of Lanthanides in High-Purity Rare-Earth Oxides*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1995, vol. 21, pp. 367-383.
75. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efyushina N.P., Bel'tyukova S.V. *Spektrofotometricheskie i lyuminestsentnyye metody opredeleniya lantanoidov*. Kiev, Naukova dumka, 1989, 256 p. (in Russian)
76. DeKalb E.L., Fassel V.A. *Optical atomic emission and absorption methods*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979, vol. 4, pp. 405-440.
77. Poluektov N.S., Efyushina N.P., Gava S.A. *Opreделение mikrokolichestv lantanidov po lyuminestsentsii kristallofosforov*. Kiev, Naukova dumka, 1976, 215 p. (in Russian)
78. Schumacher P.D., Doyle J.L., Schenk J.O., Clark S.B. *Electroanalytical chemistry of lanthanides and actinides*. Rev. Anal. Chem., 2013, vol. 32, no 2, pp. 159-171. <http://dx.doi.org/10.1515/revac-2012-0032>
79. Houk R.S. *Elemental analysis by atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasmas*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1990, vol. 13, pp. 385-421.
80. Xu Zhifang, Liu Congqiang, Zhang Hongxiang, Ma Yingjun, Lin Soulin. *Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Flow Injection Liquid-Liquid Extraction*. Analytical Science, 2003, vol. 19, pp. 1625-1629.
81. Nash K.L. *Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1994, vol. 18, pp. 197-238.
82. Nash K.L.; Jensen M.P. *Analytical separations of the Lanthanides: basic chemistry and methods*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2000, vol. 28, pp. 311-371.
83. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Vinarova L.I., Kocherba G.I., Ivanova E.S. *Opreделение sodержaniya khimicheskikh form komponentov opticheskogo materiala na osnove ZnS-Ge*. Zhurn. analit. khimii, 1994, vol. 49, no 7, pp. 764-768. (in Russian)
84. Zinchenko V.F., Efyushina N.P., Antonovich V.P., Er'omin O.G., Stamikosto O.V., Kovalevs'ka I.P. *Sintez ta optichni vlastivosti sul'foforidiv RZM*. Ukr. khim. zhurn., 2000, vol. 66, no 3, pp. 16-18. (in Uranian)
85. Bilyavina N.M., Zinchenko V.F., Efyushina N.P., Chivir'ova N.O., Markiv V.Ya., Antonovich V.P., Mozkova O.V., Stamikosto O.V. *Umovi utvorenniya ta kristalichna struktura sul'foforidiv Ln<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) v produktakh sintezu PUM LnSF*. Fizika i khimiya tverdogo tila, 2002, vol. 3, no 4, pp. 625-632. (in Uranian)
86. Zinchenko V.F., Efyushina N.P., Er'omin O.G., Markiv V.Ya., Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Mozkova O.V., Bilyavina N.M. *Struktura i optichni vlastivosti faz u sistemi EuF<sub>3</sub>-CeF<sub>3</sub>*. Fizika i khimiya tverdogo tila, 2004, vol. 5, no 3, pp. 525-532. (in Uranian)
87. Chivireva N.A., Golik N.N., Antonovich V.P., Zinchenko V.F., Stoyanova I.V. *Opreделение raznovalentnykh form komponentov v sul'fidakh i sul'foforidakh lantanidov po sootnosheniyu sodержanii obshchei sery i summy vosstanovitelei*. Ukr. khim. zhurn., 2005, vol. 71, no 1, pp. 67-70. (in Russian)

88. Chivireva N.A., Antonovich V.P., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Meshkova S.B., Stoyanova I.V. *Privedennaya elektronnyaya polarizuemost' anionov kak faktor, kharakterizuyushchii smeshchenie polos v 4f-spektrakh diffuznogo otrazheniya neorganicheskikh soedinenii lantanidov*. Ukr. khim. zhurn., 2007, vol. 73, no 6, pp. 67-71. (in Russian)
89. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Efyushina N.P. *Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy*. J. Anal. Chem., 2007, vol. 62, no 3, pp. 238-244. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807030070>
90. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P., Timukhin E.V., Levshov S.M., Stoyanov A.O. *Vozmozhnosti spektroskopii diffuznogo otrazheniya dlya kolichestvennogo opredeleniya nekotorykh lantanidov v oksidnykh i fluoridnykh materialakh*. Visnik Kharkiv. natsional. un-tu, 2008, no 820. Khimiya.Vip. 16(39), pp. 131-135. (in Russian)
91. Meshkova S.B., Antonovich V.P., Tarasenko S.A., Topilova Z.M., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Chivireva N.A., Devyatykh N.N. *Opredelenie so-derzhaniya  $Eu^{2+}$  i  $Eu^{3+}$  vo fluoridakh  $EuF_{3x}$* . Metody i ob'ekty khim. analiza, 2009, vol. 4, no 2, pp. 153-158. (in Russian)
92. Chivireva N.A., Sakharova O.A., Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Stoyanov A.O., Zinchenko V.F., Toporov S.V. *Ionometricheskoe opredelenie flora v trudnorastvorimyykh funktsional'nykh materialakh na osnove fluoridov redkozemel'nykh elementov posle vskrytiya kompleksobrazuyushchimi reagentami*. Ukr. khim. zhurn., 2011, vol. 76, no 1, pp. 53-58. (in Russian)
93. Stoyanov A.O., Antonovich V.P., Shcherbakov A.B., Stoyanova I.V., Chivireva N.A. *Determination of the aviovalent forms of the cerium in nanocrystalline ceria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 4, pp. 15-20. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4\(44\).31726](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4(44).31726) (in Russian)
94. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Magunov I.R., Antonovich V.P., Zinchenko V.F., Stoyanov A.O. *Opredelenie khimicheskikh form komponentov v sul'fofluoridakh lantanidov i produktakh ikh vzaimodeistviya s oksidom tsinka*. Ukr. khim. zhurn., 2012, vol. 78, no 4, pp. 120-124. (in Russian)
95. Stoyanov A.O., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Ispol'zovanie proizvodnoi spektrofotometrii dlya obnaruzheniya i opredeleniya tseriya(III) v prisutstvii tseriya (IV)*. Ukr. khim. zhurn., 2013, vol. 79, no 2, pp. 98-101. (in Russian)
96. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Magunov I.R., Antonovich V.P., Stoyanov A.O. *Opredelenie khimicheskikh form komponentov v produktakh vzaimodeistviya sul'fofluoridov lantanidov s oksidom magniya*. Ukr. khim. zhurn., 2013, vol. 79, no 8, pp. 106-110. (in Russian)
97. Stoyanov A.O., Khomenko E.V., Efyushina N.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Opredelenie raznovalentnykh form tseriya v nanorazmernom kal'tsievom gidroksiapatite*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2014, vol. 9, no 2, pp. 83-87. (in Russian)
98. Stoyanova I.V., Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Identifikatsiya valentnykh form tseriya vo fluoridnykh materialakh metodom spektroskopii diffuznogo otrazheniya*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2014, vol. 9, no 3, pp. 105-108. (in Russian)
99. Stoianov O.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Determination of cerium(III) and cerium(IV) in nanodisperse ceria by chemical methods*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 2, pp. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023614020181>
100. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Stoyanov A.O., Magunov I.R., Mazur O.S., Antonovich V.P. *Vybor parametrov spektrov diffuznogo otrazheniya dlya identifikatsii kislorodsoderzhashchikh primesei i stepeni vzaimodeistviya v sistemakh  $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$* . Metody i ob'ekty khim. analiza, 2015, vol. 10, no 1, pp. 11-17. (in Russian)
101. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Eremin O.G., Zinchenko V.F., Antonovich V.P. *Otsenka sodержaniya oksidnykh primesei vo fluoride svintsa(II) metodom spektroskopii diffuznogo otrazheniya*. Ukr. khim. zhurn., 2016, vol. 82, no 1, pp. 6-10. (in Russian)