

## SPEKTROFOTOMETRICKÉ METÓDY STANOVENIA PRVKOV ZÁSADITÝMI FARBIVAMI – SÚČASNÝ STAV A TRENDY

YAROSLAV BAZEL a VASIL ANDRUCH

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 04154 Košice  
 yaroslav.bazel@upjs.sk, vasil.andruch@upjs.sk

Došlo 23.6.05, prepracované 13.2.06, prijaté 30.3.06.

**Kľúčové slová:** spektrofotometria, zásadité farbivá, metódy stanovenia prvkov

Pre extrakčno-spektrofotometrické stanovenie viacerých prvkov sa najčastejšie používajú zásadité farbivá. Metódy sú založené na vzniku iónových asociátov, ktoré sú zložené z kationu zásaditého farbivá a aniónového komplexu prvku<sup>1</sup>. Za použitia zásaditých farbív je možné priame spektrofotometrické stanovenie aj niektorých aniónových zlúčenín, ako sú napr. oxoanióny alebo organické kyseliny<sup>2,3</sup>. Niektorí autori nepovažujú podobné zlúčeniny za iónové asociáty ale za komplexy vo vonkajšej sfére, avšak neuvádzajú potrebné dôkazy<sup>4,5</sup>. Najdôležitejšie vlastnosti iónových asociátov v roztokoch sú: slabá rozpustnosť vo vode, dobrá rozpustnosť v niektorých organických rozpúšťadlách, vysoká hodnota molárneho absorpčného koeficientu. Efektívne využitie uvedených vlastností umožňuje vypracovať vysoko dôkazoschopné, selektívne a rýchle metódy analýzy, ktoré vyhovujú súčasným požiadavkám pre stanovenie viacerých prvkov v zložitých objektoch (často bez predbežného delenia alebo predkoncentrovania).

Pre extrakčno-spektrofotometrické stanovenia sa najčastejšie využívajú farbivá dvoch skupín: trifenylmetánové a rodaminové<sup>1,2</sup>. Uvedené farbivá však často nevyhovujú súčasným požiadavkám na metrologické parametre analýzy. Trifenylmetánové farbivá sa totiž protonujú už v slabokyslom prostredí, preto rozsah optimálnej kyslosti prostredia pri extrakcii prvkov je dosť úzky. V práci<sup>6</sup> sa poukazuje na to, že rozdeľovací koeficient Tl(III) pri extrakcii trifenylmetánovými farbivami z roztokov HCl závisí od doby pobytu farbív vo vodnej fáze. Autori<sup>6</sup> vysvetľujú zníženie hodnoty  $D_{Tl}$  hydrataciou farbív, ktoré spôsobuje zníženie koncentrácie ich reakcijschopných foriem. V rozsahu pH 5–14 prevláda bezfarebná karbinolová forma trifenylmetánových farbív, a v prípade rodaminových farbív – anión s otvorenou laktonovou formou<sup>7</sup>. Veľkou nevýhodou takýchto farbív je ich polymerizácia ako vo vodnej, tak aj v organickej fáze. Uvažuje sa<sup>8</sup>, že koncentračné efekty sú spôsobené vznikom asociovaných molekúl, ktoré sú spojené medzi sebou vodíkovými väzbami. Otázka, či vznikajú vodíkové väzby bezprostredne medzi

molekulami farbív alebo prechodným reťazcom medzi nimi sú molekuly vody, zostáva nevyriešenou.

Stabilita sfarbenia extraktov rôznych komplexných solí toho istého farbivá sa často líši<sup>1</sup>. Nestabilita sfarbenia extraktov často komplikuje možnosti analytického využitia iónových asociátov. Autori<sup>1–3</sup> spájajú stabilitu sfarbenia roztokov iónových asociátov so stabilitou väzby medzi ich kationom a aniónom. Kritické porovnanie vlastností rôznych trifenylmetánových a rodaminových farbív sa vykonalo len zriedka<sup>9,10</sup>. Vývoj extrakčno-spektrofotometrických metód išiel prevažne cestou vylepšenia metód stanovenia úzkeho okruhu prvkov (Sb, Tl, Hg, Au, Re). Metódy využívajúce uvedené farbivá pre také prvky ako Pb, Co, Ag, Cu, Pt, Mo, W prakticky nie sú známe<sup>1,2</sup>. Napriek tomu, trifenylmetánové a rodaminové farbivá ostávajú dostatočne efektívnymi činidlami pre extrakčno-spektrofotometrické stanovenia, aj keď konkurencia zo strany farbív iných skupín, predovšetkým polymetínových, narastá. V posledných rokoch sa objavili publikácie, ktoré potvrdzujú efektívnosť využitia polymetínových farbív pre extrakčno-spektrofotometrické stanovenie anorganických a organických analytov. Podľa týchto údajov, analytické postupy za použitia polymetínových farbív sú často podľa najdôležitejších analytických charakteristík lepšie než v prípade tradičných trifenylmetánových a rodaminových farbív.

Extrakty iónových asociátov za účasti zásaditých farbív majú vysoké hodnoty molárnych absorpčných koeficientov  $\epsilon$ , čo umožňuje stanovovať veľmi malé množstva zlúčenín. Zvlášť vysoké hodnoty  $\epsilon$  je možné dosiahnuť pre iónové asociáty vytvorené pridaním niekoľkých kationov farbiva ku iónu o vysokom náboji. V tomto prípade  $\epsilon$  môže dosahovať veľmi vysoké hodnoty rádo vo  $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Uvedený spôsob sa môže realizovať pri stanovení aniónov heteropolykyselín. Sú známe metódy extrakčno-spektrofotometrického stanovenia fosforu, kremíku, arzenu, ai., ktoré sú založené na využití zlúčenín príslušných heteropolykyselín s trifenylmetánovými, rodaminovými a niektorými inými farbivami<sup>11–14</sup>. Počet kationov na jeden heteropolyanión je podľa niektorých autorov tri a viac, je preto ťažké reprodukovať výťažok tohto iónového asociátu, čo spôsobuje nízku reprodukovateľnosť príslušných stanovení. Okrem toho, stupeň extrakcie iónových asociátov je často nízky, preto sa pri tejto metóde viac používa flotačná varianta<sup>15–19</sup>, ktorá však je v porovnaní s extrakčným postupom menej presná.

Vysokou dôkazoschopnosťou sa vyznačujú aj metódy založené na vzniku komplexov s rôznymi ligandami typu iónových asociátov, ktoré obsahujú dve chromoforné činidlá – ligand a zásadité farbivo. Kobalt tak vytvára s 5,7-dichlor-8-hydroxychinolinom komplex typu  $\text{CoA}_2 \times \text{HA}$  ( $\text{pK}_{\text{ex}} = 2,26$ ), ktorý vplyvom rodaminu 6G sa mení na iónový asociát  $[\text{CoA}_3] \text{R}^+$ , čo spôsobuje značný

nárast rozdeľovacieho koeficientu kovu<sup>2</sup>. K zlúčeninám podobného typu môžeme zaradiť i komplex kobaltu s 1-nitrozo-2-naftolom a astrafoxínom<sup>20</sup>. Vznikajúci iónový asociát je extrahovaný toluénom, molárny absorpčný koeficient je  $5,2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ako ligandy v uvedených sústavách sa môžu použiť aj iné organické kyseliny ako: benzoová, salicylová, antranilová a tiež dinitropyrokatechín, tenoyltrifluoracetón ai. Metóda sa dá použiť najmä na extrakčno-spektrofotometrické a flotačno-spektrofotometrické stanovenie iónov s vysokým nábojom: Sn(IV) (cit.<sup>21</sup>), W(VI) (cit.<sup>22</sup>), U(VI) (cit.<sup>23</sup>), Ge(IV) (cit.<sup>24</sup>), Mo(VI) (cit.<sup>25</sup>), Zr (cit.<sup>26</sup>), Al (cit.<sup>27</sup>) a niektorých iných. Nevýhodou podobných metód je nedostatočná selektivita stanovenia, preto je často treba uskutočňovať predbežnú separáciu alebo maskovanie. Porovnanie možnosti využitia uvedených sústav pre stanovenie Ge, Sn, Ti, As, Sb, V, Nb, Ta, Mo, W je uvedená v práci<sup>28</sup>.

V niektorých prípadoch je možné dôkazuschopnosť jednotlivých prvkov zvýšiť pomocou extrakčných sústav s využitím vysolovania. Taký efekt je zvlášť značný, ak halogenidové komplexy kovov sú silno hydratované. Na tomto princípe boli vypracované extrakčno-spektrofotometrické metódy stanovenia Fe, Ga, In vo forme chloridových komplexov so zásaditými trifenylnmetánovými, kyanínovými a azofarbivami<sup>29–32</sup>.

Spomenutia si zaslúži i spôsob zvýšenia dôkazuschopnosti a selektivity extrakčno-spektrofotometrickej analýzy substitúciou organických činidiel. Autori<sup>33–37</sup> navrhujú extrahovať iónové asociáty za účasti selektívnych farbív, a potom substituovať v organickej fáze citlivým činidlom. Metóda sa použila pri extrakčno-spektrofotometrickom stanovení Hg (cit.<sup>33</sup>), Au (cit.<sup>34,35</sup>), Te (cit.<sup>36</sup>), Ir (cit.<sup>37</sup>).

Malá pozornosť sa venovala vývoju bezextrakčných metód analýzy s použitím zásaditých farbív. Prakticky sa neskúmala otázka zrážania iónových asociátov, vytvorených aniónovými komplexmi prvkov a zásaditými farbivami. Spomedzi prác venovaných skúmaniu tejto otázky, môžeme upozorniť na sériu publikácií F. Mirzoiana a spol.<sup>38–41</sup>, ktoré sa zaoberajú skúmaním podmienok vzniku iónových asociátov vytvorených aniónmi heteropolykyselín a zásaditých farbív vo vodnej fáze. Boli navrhnuté metódy spektrofotometrického stanovenia Mo, As, Ge, Si, P. V 80. rokoch sa objavili publikácie, venované bezextrakčnému spektrofotometrickému stanoveniu Pd, Pt, Zn, Hg stabilizáciou príslušných sfarbených iónových asociátov za účasti trifenylnmetánových, antipyridinových a rodaminových farbív pridaním želatíny alebo poly(vinylalkoholu). Možnosti využitia roztokov povrchovo-aktívnych látok na stabilizáciu sfarbených iónových asociátov boli prvýkrát uvedené v prácach<sup>42,43</sup>. Teória uvedeného prístupu bola publikovaná v prácach<sup>44,45</sup>.

Zásadité farbivá je možné použiť aj pre spektrofotometrické stanovenia rôznych povrchovo-aktívnych látok prevažne aniónového typu<sup>3,46</sup>. Absorpčné spektrá iónových asociátov za účasti rôznych aniónových povrchovo-aktívnych látok sú veľmi podobné a sa líšia len intenzitou. To znamená, že stanovovať ich v zmesi je skoro nemožné.

Preto sa odporúča stanovovať celkovú koncentráciu aniónových povrchovo-aktívnych látok v prepočte na jednu z nich. Využitie opakovanej extrakcie v analýze viacložkových sústav umožňuje po príslušnej matematickej optimalizácii súčasne stanovenie niektorých aniónových povrchovo-aktívnych látok (alkylsulfáty, alkánsulfonáty, dialkylfosfáty) v ich zmesi s chybou 5–10 % (cit.<sup>47</sup>). Autori<sup>48</sup> poukazujú na efektívnosť zásaditých farbív (metylenová modrá) aj pre spektrofotometrické stanovenie katiónových povrchovo-aktívnych látok.

V posledných rokoch sa objavili publikácie o využití zásaditých farbív pre stanovenie prvkov a zlúčenín netradičných pre túto metódu. Boli vypracované extrakčno-spektrofotometrické metódy stanovenia Mn (cit.<sup>49,50</sup>), Cr (cit.<sup>51,52</sup>), Mo (cit.<sup>53,54</sup>), Cd (cit.<sup>55</sup>), jodidčanových a jodistanových iónov<sup>56,57</sup>. V práci<sup>58</sup> sa opisuje metóda extrakčno-spektrofotometrického stanovenia telúru o vysokej dôkazuschopnosti. Autori<sup>59</sup> navrhujú spektrofotometrickú metódu stanovenia selénu, založenú na katalytickej reakcii metylviolete so sulfidom. Katalytické odfarbenie malachitovej zelene trojmocným titanovým iónom je základom spektrofotometrickej metódy stanovenia volfrámu<sup>60</sup> vykazujúcej vysokú dôkazuschopnosť.

V literatúre nie sú údaje o možnostiach extrakcie iónových asociátov z vodno-organického prostredia aj keď je známe, že takýto postup v spektrofotometrii môže byť dosť účinný. Zvlášť výrazný analytický efekt sa pozoruje pri extrakcii tiokyanátovými komplexmi prvkov alebo viacnásobne nabitými oxoaniónmi a polymetínovými farbivami. Pokusy extrakcie takýchto zlúčenín rôznymi individuálnymi rozpúšťadlami alebo ich zmesami nie sú účinné. Predbežné pridanie do vodnej fázy donorovo-aktívnych rozpúšťadiel (DAR), ktoré sa miešajú s vodou, však spôsobuje značné zvýšenie extrakčnej schopnosti iónových asociátov (synergický účinok) a zároveň zníženie vylúčenia jednoduchej soli farbiva (antagonistický účinok). Maximálne vylúčenie iónových asociátov sa pritom dosahuje práve pri pridaní DAR do vodnej fázy pred extrakciou aromatickými uhl'ovodíkmi alebo esterami, a nie pri ich použití v zmesi s uvedenými extraktantmi. Na príklade iónových asociátov Co, Zn a Pd bolo ukázané, že koncentrácia DAR, ktorá je potrebná pre dosiahnutie maximálnej extrakcie iónových asociátov, koreluje so znížením aktivity vody v DAR (cit.<sup>61–64</sup>) a tiež so zvýšením ich donorových čísel podľa Gutmanna. Získané hodnoty molárneho absorpčného koeficientu extraktov rôznych iónových asociátov Ag(I), Hg(II), Co(II), Pd(II), Pt(II), Zn:  $\varepsilon = (6,0–26,0) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  svedčia o vysokej citlivosti reakcií a perspektíve využitia takýchto analytických foriem v spektrofotometrii.

Využitím extrakcie z vodno-organických prostredí sa podarilo extrahovať vo forme iónových asociátov s polymetínovými farbivami tiež oxoanióny s vysokým nábojom: W(VI) a Mo(VI) (cit.<sup>65,66</sup>). Osobitne cenným je to, že pridanie do vodnej fázy DAR spôsobuje výrazný rast extrakcie iónových asociátov volfrámu a zároveň potláča extrakciu jednonábojových iónov  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ . Toto umožnilo vypracovať metódy extrakčno-

Tabuľka I

Charakteristiky vybraných spektrofotometrických metód stanovenia prvkov zásaditými polymetínovými farbivami

Prvok	Činidlo	Podmienky stanovenia	Rozpúšťadlo	$\lambda$ [nm]	$\epsilon \times 10^4$ , [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Rozsah stanovenia, [mg L <sup>-1</sup> ]
Ga <sup>32</sup>	DTVTI <sup>a</sup>	4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 2,2 M LiCl	toluén:MEK (4:1)	566	8,9	0,05–1,80
W <sup>57</sup>	DIC <sup>b</sup>	pH 4; 16% DMF	benzén	560	2,8	0,2–7,0
Co <sup>61</sup>	NDIC <sup>c</sup>	pH 5; 2,0 M NaSCN; 10% DMF	toluén	552	24,4	0,11–1,80
Zn <sup>62</sup>	SBR <sup>d</sup>	pH 5; 0,06 M NaSCN; 18% DMF	toluén	571	18,2	0,05–1,50
Pd <sup>63</sup>	BIC <sup>e</sup>	pH 0; 0,0005 M NaSCN; 28% acetón	toluén	553	13,3	0,02–8,00
Cu <sup>71</sup>	CV <sup>f</sup>	pH 5; 0,0005 M NaSCN	toluén	587	–	0,002–2,000
Fe <sup>72</sup>	CV	6 M HCl	benzén	588	12,0	0,02–4,00
Tl <sup>73</sup>	CR <sup>g</sup>	pH 1; 0,01 M NaCl	toluén	550	8,5	–
Pb <sup>74</sup>	CRV <sup>h</sup>	8 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; 0,15 M NaBr	benzén	554	6,5	0,05–6,00

<sup>a</sup> DTVTI – 2-{2-[5-(dimetylamo)-2-tienyl]vinyl}-1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium,<sup>b</sup> DIC – [1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium-2-yl][1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium-2]trimetínycyanín,<sup>c</sup> NDIC – [1,3,3-trimetyl-6-nitro-3*H*-indol-1-ium-2-yl][1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium-2-yl]-trimetínycyanín,<sup>d</sup> SBR – 2-[4-(dietylamo)-2-metylstyryl]-1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium,<sup>e</sup> BIC – [1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium-2-yl][1-metylbenzotiazol-3-ium-2-yl]trimetínycyanín,<sup>f</sup> CV – 2-{4-[(4-etoxyfenylyl)metylamo]styryl}-5-(karboxymetyl)-1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium,<sup>g</sup> CR – 2-{4-[(2-chloroetyl)metylamo]styryl}-1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium,<sup>h</sup> CRV – 2-{4-[(4-etoxyfenylyl)metylamo]styryl}-1,3,3-trimetyl-3*H*-indol-1-ium

spektrofotometrického stanovenia volfrámu za prítomnosti uvedených iónov a tiež Mo(VI), V(V) ai.<sup>65,66</sup> Niektoré vybrané spektrofotometrické metódy stanovenia prvkov polymetínovými farbivami sú zhrnuté v tabuľke I.

Netradičným smerom využitia zásaditých farbív je spektrofotometria tuhej fázy. Podobné práce sa objavili v literatúre nedávno<sup>67,68</sup> a zasluhujú pozornosť. Perspektívnym môže byť využitie farbív zachytených na povrchu nosičov rôznej povahy. Takéto modifikované sorbenty umožňujú spájať vylúčenie a koncentrovanie s detekciou analytického signálu bezprostredne na fáze nosiča<sup>48,68</sup>. Sú známe prípady využitia iónových asociátov v prietokovej spektrofotometrii<sup>69</sup>, a tiež ako testovacie metódy<sup>70</sup>.

Selektivita extrakčno-spektrofotometrických metód stanovenia prvkov je bezpochyby vyššia než selektivita bezextrakčných metód. Výhodou posledných, okrem jednoduchosti a rýchlosti, je možnosť analýzy za prítomnosti veľkých nadbytkov dusičnanových a chloristanových iónov, ktoré bežne rušia extrakčno-spektrofotometrické stanovenie. Najdôležitejšie spôsoby zvýšenia selektivity metód stanovenia prvkov s použitím zásaditých farbív sú: voľba optimálneho činidla, voľba a regulovanie koncentrácie ligandu, extrakcia z kyslého alebo zásaditého prostredia, extrakcia z vodno-organického prostredia, predbežná extrakcia prvku bez farbiva, zrážanie rušivých iónov na

kolektore, zmena oxidačného stavu prvku, re-extrakcia, využitie maskovania a pod. Pri optimálnom využití uvedených faktorov selektivita extrakčno-spektrofotometrického stanovenia niektorých prvkov môže byť veľmi vysoká. Ako príklad uvádzame selektivitu extrakčno-spektrofotometrického stanovenia Tl(III) vo forme halogenidových komplexov farbivom kationovou ružovou 2C a niektorých prvkov vo forme tiokyanátových komplexov polymetínovými farbivami (tabuľka II).

Z uvedeného vyplýva, že zásadité farbivá ostávajú jedným z najefektívnejších analytických činidiel obzvlášť pre extrakčno-spektrofotometrické stanovenie mikromnožstiev prvkov. Spojenie vysokej dôkazuschopnosti a optimálnej selektivity a tiež relatívna jednoduchosť a rýchlosť robia tieto metódy nenahraditeľnými pri analýze vysokočistých látok, zložiek životného prostredia, polovodičových a supravodičových látok, zliatin ap. Najdôležitejšie trendy ďalšieho výskumu uvedených sústav sú:

- syntéza nových farbív s optimálnymi analytickými vlastnosťami, s využitím možností súčasných kvantovo-chemických metód a tiež veľkého empirického materiálu,
- výskum v oblasti teórie iónových asociátov s využitím zásaditých farbív, získanie kvantitatívnych charakteristik (konštanty extrakcie, asociácie, rozdelenia ióno-

Tabuľka II  
Faktory selektivity extrakčno-spektrofotometrického stanovenia prvkov polymetínovými farbivami

Rušivý ión	Použitý systém					
	[TiCl <sub>4</sub> ]/CR	[TiBr <sub>4</sub> ]/CR	[TiI <sub>4</sub> ]/CR	[Cu(SCN) <sub>2</sub> ]/CV	[Pd(SCN) <sub>3</sub> ]/DIC	[Co(NCS) <sub>4</sub> ]/(NDIC) <sub>2</sub>
Ga(III)	100	200	100	1000	1000	–
In(III)	500	200	10	1000	800	–
Hg(II)	5	R	R	100	2	20*
Co(II)	1000	1000	1000	10000	1000	–
Cd(II)	200	10	R	20000	6000	100
Fe(II)	500	50	50	5000	1000	200
Al(III)	1000	1000	500	10000	10000	1000
Zn(II)	1000	1000	1000	30000	2000	R
Cr(III)	1000	1000	1000	40000	10000	1000
Cu(II)	800	100	R	–	1000	50*
Sn(II)	1000	100	R	100	–	–
Pb(II)	1000	150	R	30000	500	10
Mn(II)	1000	1000	1000	50000	30000	7000
Sb(III)	50	R	R	1000	–	–
Ni(II)	1000	1000	1000	50000	10000	50000
Fe(III)	500	10	R	2000	1000	20*
Ag(I)	50	R	R	100	10	15*
Bi(III)	500	500	R	1000	200	8
Au(III)	R	R	R	3*	5*	10*

\* – za prítomnosti maskujúcich činidiel, R – ruší stanovenie, chyba viac ako 5 %, faktor selektivity  $F = C_x/C$ , kde  $C_x$  je koncentrácia rušivého prvku,  $C$  je koncentrácia analytu

vých asociátov ap.). Databáza údajov umožňuje predpokladať extrakčnú schopnosť a analytický význam rôznych iónových asociátov,

- vyhľadávanie nových analytických foriem, ktoré sú vhodné pre analýzu organických látok (organické kyseliny, fenoly, povrchovo-aktívne látky ai.),
- využitie zásaditých farbív v iných analytických metódach, napr. v fluorescenčnej analýze, potenciometrii, voltamperometrii, chromatografii,
- vývoj vizuálnych testovacích sústav na základe rôznych iónových asociátov, vrátane sústav na nosičoch modifikovaných farbivami.

*Autori sú povďační prof. Eduardovi Plškovi za pomoc a užitočné rady pri príprave rukopisu.*

#### LITERATÚRA

1. Bľum I. A.: *Ekstrakcionno-fotometričeskije metody analiza s ispolzovanijem osnovnyh krasitelej (in Russian)*. Nauka, Moskva 1970.
2. Pilipenko A. T., Tananajko M. M.: *Raznoligandnyje*

*i raznometalnyje komplekxy i ich primenenije v analitičeskoj chimiji (in Russian)*. Chimija, Moskva 1983.

3. Korenman I. M.: *Ekstrakcia v analize organičeskich veščestv (in Russian)*. Chimija, Moskva 1977.
4. Kuznecov V. V.: *Usp. Chim.* 40, 1409 (1986).
5. Grigorjan A. A., Musa S., Tazarjan K. G., Markarjan Š. A.: *Ž. Neorg. Chim.* 38, 1704 (1993).
6. Vdovenko V. M., Aleksejeva N. A., Buľanica L. S.: *Ž. Anal. Chim.* 27, 2363 (1972).
7. Poluektov N. S., Drobjazko V. N., Meškova S. B.: *Ž. Anal. Chim.* 28, 1408 (1973).
8. Baranova E. G., Levšin L. V.: *Opt. Spektrosk.* 10, 362 (1981).
9. Dobkina B. M., Kučmistaja G. I., Nadeždina G. B., Davidova N. M.: *Zavod. Lab.* 39, 671 (1973).
10. Babko A. K., Ivaškovič E. M.: *Ž. Anal. Chim.* 27, 120 (1972).
11. Alimarin I. P., Doročova E. P., Živopiscev V. P., Bondareva E. G., Kazmin P. G.: *Ž. Anal. Chim.* 39, 965 (1984).
12. Motomizu Shoji, Wakimoto Toshiaki, Toei Kyoui.:

- Talanta 31, 235 (1984).
13. Vakulič A. N., Ciganok L. P., Višnikin A. B.: Ukr. Chim. Ž. 64, 53 (1988).
  14. Minczewski J., Chwastowska J., Lachowicz E.: Chem. Anal. (Warsaw) 24, 301 (1979).
  15. Ivanova I. F., Ganago L. I.: Ž. Anal. Chim. 30, 1395 (1975).
  16. Skripčuk V. G.: Ž. Anal. Chim. 36, 1362 (1981).
  17. Marczenko Z., Jarosz M.: Analyst 106, 751 (1981).
  18. Golubcova Z. G., Lebedeva L. I., Dudko L. M.: Ž. Anal. Chim. 38, 841 (1983).
  19. Lobinski R., Marczenko Z.: Anal. Sci. 4, 629 (1988).
  20. Balogh J., Molnar J.: ACH-Models Chem. 136, 415 (1999).
  21. Nazarenko V. A., Vinarova L. I., Lebedeva N. V.: Ž. Anal. Chim. 30, 617 (1975).
  22. Nazarenko V. A., Poluektova E. N., Šitareva G. G.: Ž. Anal. Chim. 28, 1966 (1973).
  23. Kovalenko P. N., Ščemeleva G. G., Stepanenko Ju. V.: Ž. Anal. Chim. 26, 1979 (1971).
  24. Flantikova G. V., Korolenko L. I.: Ž. Anal. Chim. 30, 1349 (1975).
  25. Sato S., Iwamoto M., Uchikawa S.: Talanta 34, 419 (1987).
  26. Bel'ukova S. V., Poluektov N. S., Meškova S. B.: Ž. Anal. Chim. 27, 191 (1971).
  27. Čundak S. Ju., Sucharev S. N.: Ž. Anal. Chim. 52, 609 (1997).
  28. Antonovič V. P., Vinarova L. I., Stojanova I. V.: Ukr. Chim. Ž. 62, 136 (1996).
  29. Balog I. S., Kiš P. P., Bagrejev V. V.: Ž. Anal. Chim. 43, 1750 (1988).
  30. Balog I. S., Kiš P. P., Bagrejev V. V.: Ž. Anal. Chim. 44, 1213 (1989).
  31. Balog I. S., Kiš P. P., Bagrejev V. V., Pohojda I. I.: Ž. Anal. Chim. 45, 289 (1990).
  32. Bazel' Ja. R., Kiš P. P., Ševčuk L. I.: Ž. Anal. Chim. 46, 1520 (1991).
  33. Bľum I. A., Brunštejn I. A., Oparina L. I.: Ž. Anal. Chim. 26, 48 (1971).
  34. Bľum I. A., Pavlova N. N., Kalugina F. P.: Ž. Anal. Chim. 26, 55 (1971).
  35. Gantchev N., Dimitrova A.: Talanta 19, 821 (1972).
  36. Skripčuk V. G., Bormotova L. V., Lukojanova L. P., Tretjakova M. I.: Zavod. Lab. 49, 1 (1983).
  37. Marczenko Z., Kalinowski K.: Anal. Chim. Acta 144, 173 (1982).
  38. Mirzojan F. V., Sarkisjan N. P., Petrosjan A. A.: Ukr. Chim. Ž. 53, 391 (1987).
  39. Mirzojan F. V., Tarajan V. M., Ajrian E. Ch.: Ž. Anal. Chim. 39, 2010 (1984).
  40. Mirzojan F. V., Sarkisjan N. P.: Zavod. Lab. 52, 14 (1986).
  41. Mirzojan F. V., Tarajan V. M.: Ž. Anal. Chim. 35, 1293 (1980).
  42. Kiš P. P., Bazel' Ja. R., Zikaň K. I.: Ž. Anal. Chim. 41, 1061 (1986).
  43. Kiš P. P., Bazel' Ja. R.: Ž. Anal. Chim. 44, 413 (1989).
  44. Dolenko S. A., Kuličenko S. A., Suchan V. V.: Ukr. Chim. Ž. 62, 126 (1996).
  45. Lyčnikov D. S., Kazmin P. G., Dorochova E. N., Gračeva N. A.: Ž. Anal. Chim. 41, 2215 (1986).
  46. Volkov A. Z., Živopisec V. P.: Ž. Anal. Chim. 44, 1126 (1989).
  47. Drozd A. V., Klimov V. G.: Ž. Anal. Chim. 53, 811 (1998).
  48. Nikolenko N. V., Masjuta Z. V., Plaksijenko I. L., Tul'upa F. M.: Ž. Anal. Chim. 54, 268 (1999).
  49. Balogh I. S., Andruch V., Kovacs M.: Anal. Bioanal. Chem. 377, 709 (2003).
  50. Kamburova M. A., Nikitova D. D.: Ž. Anal. Chim. 53, 970 (1998).
  51. Kamburova M.: Microchim. Acta 58, 1 (1998).
  52. Andruch V., Telepcakova M., Balogh I. S., Urbanova N.: Microchim. Acta 142, 109 (2003).
  53. Bazel' Ja. R.: Ukr. Chim. Ž. 64, 122 (1998).
  54. Kamburova M. A., Alexandrov A.: Ž. Anal. Chim. 53, 589 (1998).
  55. Shaopu Liu, Zhongfang Liu, Ming Liu, Nianbing Li, Hongqun Luo.: Fresenius' J. Anal. Chem. 368, 848 (2000).
  56. Kamburova M. A.: Ž. Anal. Chim. 53, 140 (1998).
  57. Kormosh Z. O., Bazel' Ya. R., Balog J. S.: ACH-Models Chem. 136, 421 (1999).
  58. Balogh I. S., Andruch V.: Anal. Chim. Acta. 386, 161 (1999).
  59. Afkhami A., Mosad F.: Ž. Anal. Chim. 54, 1268 (1999).
  60. Pourreza N., Mohammadi-Sedehe I.: Talanta 56, 435 (2002).
  61. Bazel' Ya. R., Kushnir L. N., Korzhova E. P., Studenyak Y. I., Tolmachev A. A.: Ž. Anal. Chim. 49, 686 (1994).
  62. Kiš P. P., Bazel' Ja. R., Studeňak Ja. I.: Ž. Anal. Chim. 47, 1233 (1992).
  63. Bazel' Ja. R., Studeňak Ja. I., Tolmačev A. A.: Ž. Anal. Chim. 52, 603 (1997).
  64. Kuznecov V. V.: Ž. Anal. Chim. 45, 1704 (1990).
  65. Bazel' Ja. R., Kormoš Ž. A., Studeňak Ja. I.: Ukr. Chim. Ž. 62, 50 (1996).
  66. Kormoš Ž. A., Bazel' Ja. R.: Ž. Anal. Chim. 54, 690 (1999).
  67. Ostrovskaya V. M., Zaporozhets O. A., Budnikov G. K., Chernavskaya N. M.: Voda. Indikatornyje sistemy (in Russian). Moskva 2002.
  68. Zaporožec O. A., Žukova K. M., Borjak A. K., Tabenska T. V., Iščenko V. B., Suchan V. V.: Ukr. Chim. Ž. 64, 114 (1998).
  69. Burns D. T., Chimpalec N., Harriott M.: Anal. Chim. Acta. 217, 177 (1989).
  70. Marčenko D. Ju., Morosanova E. M., Kuzmin N. M., Zolotov Ju. A.: Ž. Anal. Chim. 54, 519 (1999).
  71. Kish P. P., Studenyak Y. I., Bazel' Ya. R.: Ind. Lab. 58, 1120 (1992).
  72. Balog I. S., Bazel' Ya. R., Voronich O. G., Kushnir L. N., Kish P. P.: Ind. Lab. 54, 1240 (1988).

73. Kish P. P., Bazel Ya. R., Tartsii V. Y., Troyanov I. A., Blyumberg M. Yu.: *Ž. Anal. Chim.* 43, 1636 (1988).  
 74. Kish P. P., Bazel Ya. R., Balog I. S.: *Ž. Anal. Chim.* 40, 1640 (1985).

**J. Bazel' and V. Andruch** (*Department of Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice*): **Spectrophotometric Determination of Elements Using Basic Dye Reagents – The Present State and Trends**

The review discusses the current state of application of basic dyes in analytical chemistry and the most important trends for further research. Basic dyes remain one of the most effective analytical reagents, especially for extractive spectrophotometric determination of micro-amounts of elements. High sensitivity, selectivity as well as simplicity and speed make the methods indispensable in analysis of high-purity materials, environmental samples, semi- and superconductor materials, and others.



**Located in Northern Ireland**, Almac provides world-class, integrated research, development and manufacturing services to over 600 companies worldwide, including all the market leaders within the pharmaceutical and biotechnology sectors. For more information see [www.almacgroup.com](http://www.almacgroup.com).

Tim Lewis Recruitment on behalf of Almac wishes to recruit additional analytical chemists and microbiologists and would welcome applications for the following positions:

<b>Analytical Chemists</b>	<b>£17,000 - £23,000 / p.a.</b>
<b>Senior Analytical Chemists</b>	<b>£23,000 - £27,000 / p.a.</b>
<b>Analytical Team Leaders</b>	<b>£27,000 - £35,000 / p.a.</b>
<b>Microbiologists</b>	<b>£17,000 - £27,000 / p.a.</b>

#### Requirements

All candidates for Analytical positions

- Degree in chemistry, analytical chemistry or a related subject
- Familiar with modern analytical methods e.g. HPLC and GC
- Ability to develop new methods, frequently within short timescales
- Strong verbal and written communication skills
- Ability to demonstrate competence in the use of written and spoken English

#### Microbiologists should possess

- Science degree, preferably in a biological discipline and at least 1 year's relevant experience. Experience of working in a pharmaceutical or quality control environment is desirable.

#### We offer

- Work in Almac's state-of-the-art analytical laboratories which are equipped with a wide range of modern instrumentation
- An attractive remuneration package and exciting opportunities for learning and development

**If you are interested in working abroad and the above positions please contact us**  
**TLR (Europe) s. r. o., nám. I. P. Pavlova 1785/3, 120 00 Praha 2**  
**Tel.: 224 941 040, Fax: 224 941 038, E-mail: [pslastna@timlewisrecruitment.com](mailto:pslastna@timlewisrecruitment.com)**  
**[www.timlewisrecruitment.com](http://www.timlewisrecruitment.com)**