

# CHEMICAL SCIENCES

## OPTIMIZATION OF INDOPHENOL COMPLEX FORMATION CONDITIONS FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF AMMONIUM IONS

**Raimkulova Ch.,**

*PhD student, Samarkand medical institute*

**Narbaev K.,**

*master's student, Samarkand State University*

**Aronbaev D.,**

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Samarkand State University*

**Aronbaev S.**

*Doctor of Chemical Sciences, Professor,*

*Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Samarkand State University*

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИНДОФЕНОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ

**Раимкулова Ч.А.**

*соискатель PhD степени, Самаркандский медицинский институт*

**Нарбаев К.М.**

*магистрант, Самаркандский государственный университет*

**Аронбаев Д.М.**

*кандидат химических наук, доцент, Самаркандский государственный университет*

**Аронбаев С.Д.**

*доктор химических наук, профессор, академик Российской академии естествознания,*

*Самаркандский государственный университет*

DOI: [10.24412/3453-9875-2021-77-1-3-9](https://doi.org/10.24412/3453-9875-2021-77-1-3-9)

### Abstract

The article presents the results of a study on optimizing the conditions for determining low concentrations of ammonium ions using the indophenol method proposed by Berlo. During the experiment, it was found that the optimal conditions for the formation of a colored complex ( $\lambda$  660 nm) are the concentrations of reacting substances - sodium salicylate - 0.05 M; sodium hypochlorite - 0.05 M and sodium nitroprusside, which is the catalyst for this reaction, - 0.05 M. The influence of pH, temperature and time of thermostating on the intensity of the colored complex has been established. The recommended pH is  $> 11$ , and the temperature of the thermostat is  $40^{\circ}\text{C}$  for 5 minutes. The calibration graph for the determination of ammonium ions is linear in the concentration range of 0.3 – 10 mg/l. The detection limit calculated according to criterion  $3\sigma$  is 0.1 mg/l. The relative error of determination in the specified range of concentrations of ammonium ions does not exceed 10%.

### Аннотация

В статье представлены результаты исследования по оптимизации условий определения низких концентраций ионов аммония с применением индофенольного метода, предложенного Берло. В ходе эксперимента было установлено, что оптимальными условиями образования окрашенного комплекса ( $\lambda$  660 нм) являются концентрации реагирующих веществ – салицилата натрия – 0,05 М; гипохлорита натрия – 0,05 М и нитропруссид натрия, являющегося катализатором этой реакции – 0,05 М. Установлено влияние pH, температуры и времени термостатирования на интенсивность окрашенного комплекса. Рекомендуемые pH  $> 11$ , а температура термостатирования  $40^{\circ}\text{C}$  в течение 5 минут. Градуировочный график для определения ионов аммония линеен в диапазоне концентраций 0,3 – 10 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по критерию  $3\sigma$ , составляет 0,1 мг/л. Относительная ошибка определения в указанном диапазоне концентраций ионов аммония не превышает 10%.

**Keywords:** ammonium ions, spectrophotometric determination, indophenolic method, sodium salicylate, sodium hypochlorite, sodium nitroprusside, optimal reaction conditions.

**Ключевые слова:** аммоний-ионы, спектрофотометрическое определение, индофенольный метод, салицилат натрия, гипохлорит натрия, нитропруссид натрия, оптимальные условия проведения реакции.

### 1. Введение

Аммиак внесен в список токсичных соединений в водной и газовой средах. Аммиак существует в воде в двух формах ( $\text{NH}_4^+$  - ион аммония и  $\text{NH}_3$  – объединенный аммиак), которые в сумме составляют общий аммонийный азот. Соотношение этих

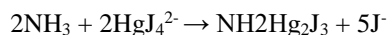
компонентов находится в зависимости от pH, температуры и наличия высоких концентраций солей. В природной воде общая концентрация аммиака уже в концентрации 0,25 мг/л может представлять опасность для рыб и других водных животных. Высокие концентрации аммиака в питьевой воде и

других водных ресурсах могут привести к неблагоприятным последствиям для человека и окружающей среды [1,2]. В связи с этим аммиак является веществом, которое обязательно контролируется в соответствии с экологическими стандартами. Диапазон допустимых концентраций ионов аммония в пресной и питьевой воде составляет 0,5 - 3,0 мг/л, в зависимости от установленных норм регулирования и определенных региональных особенностей.

В научной литературе представлено большое количество методов определения  $\text{NH}_4^+$ -ионов в различных природных и техногенных объектах: спектрофотометрические [3-7], электрохимические [8-12], хроматографические [13,14], капиллярный электрофорез [15,16], а также предложен ряд проточных методов анализа с различными типами детектирования аналитического сигнала: спектрофотометрическими [17], электрохимическими [18] хроматографическими [19,20] и флуориметрическими [21,22]. При выборе того, или другого метода определения ионов аммония, в первую очередь, необходимо обратить внимание на состав матрицы и влияние мешающих компонентов на результаты анализа.

Несмотря на большое разнообразие методов индикации аммиака и ионов аммония на сегодняшний день наиболее доступным остается спектрофотометрический метод.

Одним из первых спектрофотометрических методов определения содержания аммиака и ионов аммония считается метод Несслера [23,24], основанный на образовании окрашенного коллоидного раствора при взаимодействии аммиака со щелочным раствором тетраидомеркураата(II) калия -  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ :



Причем при малых концентрациях ионов аммония образуется светло-коричневый комплекс  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OJ}$ , при более высоких – коричневый  $\text{NHNHg}_2\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и при высоких – темно-коричневый  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3$ . Измерение оптической плотности раствора полученного комплексного соединения проводят при длине волны 400 - 425 нм (для количеств  $\leq 0,2$  мг  $\text{NH}_3$ ) и при 550 - 580 нм (для  $\sim 1$  мг). Для низких концентраций ионов аммония оптическая плотность растворов сохраняется постоянной длительное время. Колебания температуры практически не влияют на результаты определения [24].

В то же время, определению ионов аммония методом Несслера могут мешать алифатические и ароматические окрашенные соединения, амины, альдегиды и кетоны, частичное осаждение окрашенного комплекса, собственная окраска самого реактива Несслера. При всем этом, ртутьсодержащий реактив Несслера является высокотоксичным.

Бертло был предложен более чувствительный метод, основанный на образовании стойкого индофенольного комплекса, являющегося продуктом реакции взаимодействия фенола в присутствии гипохлорита натрия с аммиаком [25]. Реакция катализируется в присутствии нитропруссиды натрия [5,26]. Однако, литературные данные об условиях

образования индофенольного комплекса крайне противоречивы.

В связи с этим оптимизация условий образования этого комплексного соединений является необходимым этапом исследований, позволяющих повысить чувствительность спектрофотометрического определения низких концентраций ионов аммония.

Цель настоящего исследования заключается в изучении влияния концентраций реагирующих веществ и pH на величину оптической плотности, являющуюся аналитическим сигналом.

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Оборудование и реактивы

В работе использовали реактивы с квалификацией «чда» и «хч». Растворы готовили с применением бидистиллированной воды, полученной в стеклянном бидистилляторе БС-6.

Измерение оптической плотности растворов осуществляли с помощью спектрофотометра СФ-46 (ЛОМО, Россия, спектральный диапазон от 190 до 1100 нм) и спектрофотокориметра КФК-3 (спектральный диапазон от 350 до 850 нм) в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

Измерение pH проводили с использованием иономеров типов ЭВ-74 и И-130 со стеклянным электродом ЭСЛ-63Г и сравнительным хлорид-серебряным электродом ЭВЛ-1МЗ.

Взвешивание производили на аналитических весах ВЛР-20 г (дискретность 0,1 мг).

В работе также использовались автоматические одноканальные дозаторы (Ленпипет) постоянного объема: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1 мл (Thermo Fisher Scientific), шприцы медицинские одноразовые 1-10 мл и хроматографические на 10 мкл.

Были использованы химическая посуда II класса и другое общелабораторное оборудование.

### 2.2. Приготовление растворов и модельных образцов

**Приготовление 0,1 г/л раствора ионов аммония:** 0,0297 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем колбы до метки 0,1 М раствором соляной кислоты. Рабочие растворы готовили ежедневно последовательным разбавлением 0,1 г/л раствора ионов аммония.

**Приготовление 0,005 – 0,1 М щелочного раствора салицилата натрия:** 0,04 – 0,8 г салицилата натрия помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяли в 30 мл деионизованной воды, добавляли 5 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение 2 - 3 недель при температуре 5-10 °С.

**Приготовление 0,08 М раствора нитропруссиды натрия:** 0,596 г  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение 2 - 3 недель при температуре 5-10 °С.

**Приготовление смешанного щелочного раствора салицилата натрия и нитропруссиды**

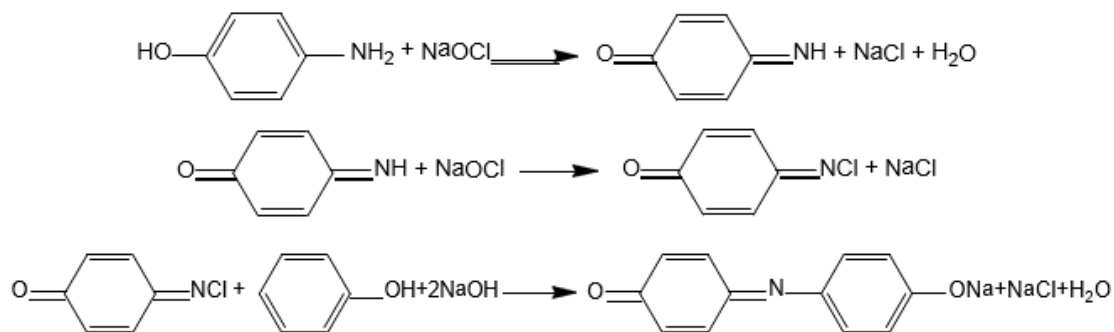
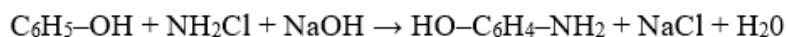
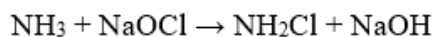
**натрия:** 0,04 г салицилата натрия и 0,005 г нитропрусида натрия помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяли в 30 мл деионизованной воды, добавляли 5 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение 2 - 3 недель при температуре 5-10 °С.

**Приготовление 0,05 М раствора гипохлорита натрия:** 0,05 М раствор гипохлорита натрия

готовили последовательным разбавлением исходного коммерческого препарата гипохлорита натрия. Содержание активного хлора в исходном растворе гипохлорите натрия устанавливали йодометрическим методом в соответствии с ГОСТ 11086-76.

## 2. Результаты и обсуждение

Фенол в присутствии гипохлорита и аммиака образует индофенольный комплекс:



В качестве катализатора этой реакции предложен нитропруssid натрия [5,26].

Известно большое количество модификаций метода, когда вместо фенола применяют 1-нафтол, 2-метил-8-гидроксихинолин, гваякол, крезолы, 8-гидроксихинолин, тимол и салицилат [27-30]. Модифицированные методы отличаются избирательностью и высокой чувствительностью. Не мешают определению меламина, дицианамид, карбамид, циануровая кислота и другие азотсодержащие соединения. Мешают сульфид-ионы и сероводород, восстановители, способные реагировать с гипохлорит-ионами.

На основании анализа литературных источников для спектрофотометрического определения ионов аммония была выбрана наиболее высокочувствительная реакция образования индофенольного комплекса ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ нм}$ ,  $\varepsilon_{705} = 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ),

которая протекает при добавлении к ионам аммония гипохлорит-ионов и салицилат-ионов. Введение в реакционную смесь нитропрусида натрия ускоряет протекание реакции образования индофенольного комплекса.

Для изучения влияния концентрации реагирующих веществ к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония добавляли 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация соли от 0,005 до 0,1 М; 0,05 М NaOH), 50 мкл раствора нитропрусида натрия (концентрация от 0,005 до 0,08 М) и 50 мкл раствора гипохлорита натрия (концентрация 0,005 до 0,15 М). Смешанный раствор нагревали при температуре 60 °С в течение 5 мин, охлаждали и измеряли оптическую плотность при  $\lambda = 660 \text{ нм}$ .

На рисунках 1 и 2 представлены результаты эксперимента по установлению зависимости оптической плотности раствора от концентраций салицилата натрия и нитропрусида натрия.

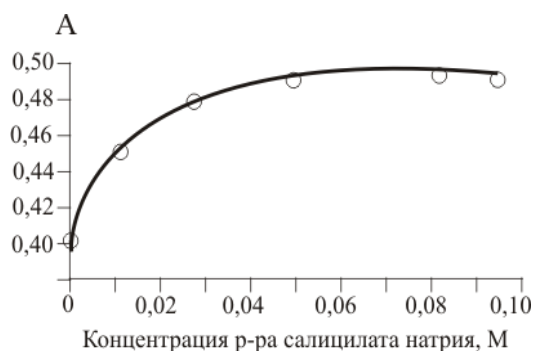


Рис.1. Влияние концентраций раствора салицилата натрия на величину оптической плотности ( $C \text{ NH}_4^+ = 0,05 \text{ мМ}$ ,  $\lambda = 660 \text{ нм}$ ).

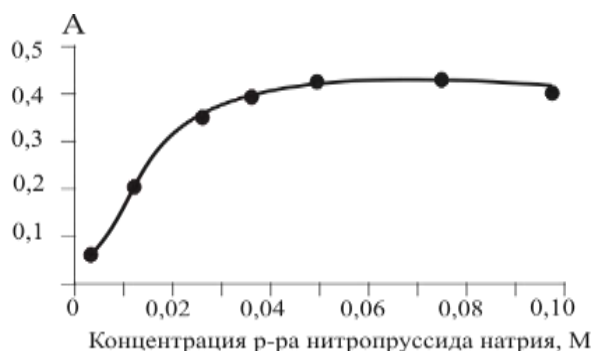


Рис.2 Влияние концентраций раствора нитропрусида натрия на величину оптической плотности ( $C \text{ NH}_4^+ = 0,05 \text{ мМ}$ ,  $\lambda = 660 \text{ нм}$ ).

Из графических зависимостей, представленных на этих рисунках, следует, что оптимальными концентрациями салицилата и нитропруссид натрия являются 0,05 и 0,04 М, соответственно.

При увеличении концентрации гипохлорита натрия больше 0,05 М наблюдается разрушение индофенольного комплекса (Рис. 3). Поэтому для

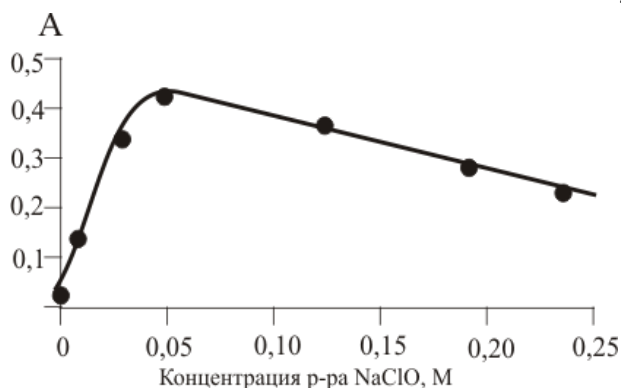


Рис. 3 Влияние концентраций раствора гипохлорита натрия на величину оптической плотности ( $CNH_4^+ = 0,05$  мМ,  $\lambda = 660$  нм)

Было установлено, что эффективное образование индофенольного комплекса протекает при  $pH > 10$ . (Рис.4).

С целью оптимизации условий образования аналитической формы было изучено влияние температуры на величину аналитического сигнала в диапазоне температур от 20 °С до 60 °С на стандартных растворах ионов аммония. Для этого к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония прибавляли 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация

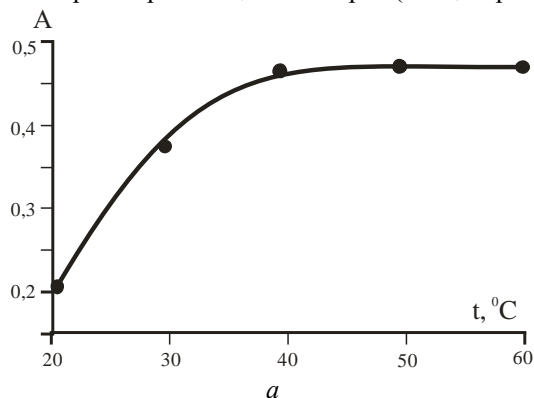


Рис. 5. Влияние температуры (а) и времени термостатирования (б) ( $t = 40^\circ C$ ) на величину оптической плотности ( $CNH_4^+ = 0,04$  мМ,  $\lambda = 660$  нм).

Как видно из полученных результатов (Рис.5а), начиная с температуры 40°С, максимальная величина оптической плотности практически не изменяется. Поэтому температура 40 °С была выбрана в качестве оптимальной.

Для определения минимального времени образования индофенольного комплекса проводили серию экспериментов при различных временах термостатирования растворов при фиксированной температуре 40 °С. Для этого к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония прибавляли 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация соли

дальнейших экспериментов в качестве оптимальной была выбрана концентрация гипохлорита натрия 0,05 М, обеспечивающая максимальную оптическую плотность.

Влияние рН на образование комплекса устанавливали путем введения в раствор едкого натрия. Результаты эксперимента представлены на рисунке 4.

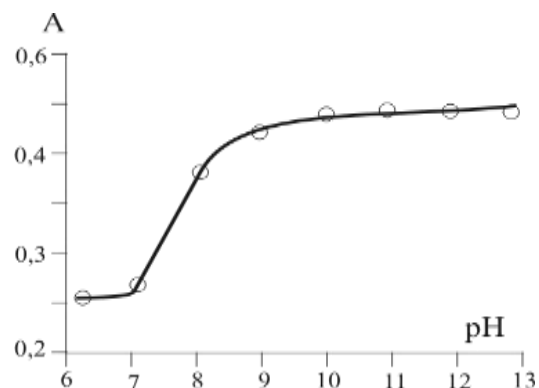
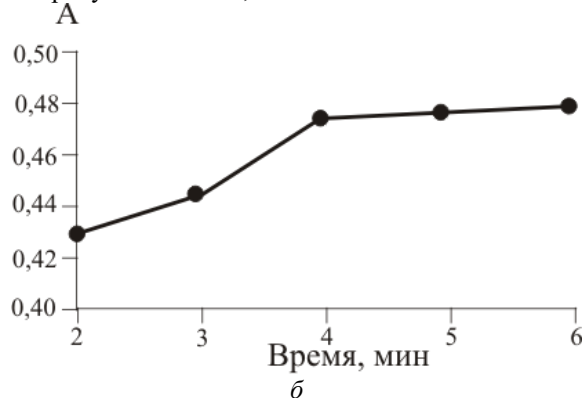


Рис. 4. Влияние рН на величину оптической плотности ( $CNH_4^+ = 0,05$  мМ,  $\lambda = 660$  нм).

соли 0,05 М), 50 мкл 0,04 М раствора нитропруссид натрия и 50 мкл 0,05 М раствора гипохлорита натрия.

Полученные растворы нагревали в термостате в диапазоне температур от 20 °С до 60 °С в течение 5 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры. Оптические плотности полученных растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46.

Результаты этих экспериментов представлены на рисунках 5а и 5б, соответственно.



0,05 М), 50 мкл 0,04 М раствора нитропруссид натрия и 50 мкл 0,05 М раствора гипохлорита натрия. Полученные растворы нагревали в термостате при 40 °С в течение 2 – 6 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры и измеряли их оптические плотности.

Также было установлено, что время, необходимое для полного протекания фотометрической реакции не превышает 5 минут (Рис.5б)

Найденные оптимальные условия проведения хромогенной реакции позволили сократить время реакции в 5-10 раз по сравнению с описанными в

литературе, что позволило использовать эту реакцию для экспрессного определения ионов аммония в природных и техногенных объектах во внелабораторных условиях, а также создание тест-системы для обнаружения микроконцентраций аммиака в воздушной среде.

В ходе испытаний было установлено, что определению ионов аммония разработанным методом практически не мешают фторид-, хлорид-, сульфат-, нитрат-, карбонат- ионы, а влияние ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  можно устранить добавлением в реакционную смесь ЭДТА (Трилон Б).

Для перевода газообразного аммиака в ионную форму в качестве поглотительного раствора можно использовать бидистиллированную воду, соляную,

серную и ортофосфорную кислоты различной концентрации.

Для построения градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации ионов аммония использовали стандартные водные растворы ионов аммония с концентрациями 0,3; 1,0; 2; 4; 6 мг/л. Типичная градуировочная зависимость представлена на рисунке 6.

Правильность результатов разработанной методики проверялась методом «введено-найденно». Добавки раствора ионов аммония вводили непосредственно в анализируемый раствор, после чего их тщательно перемешивали и проводили анализ.

Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения  $NH_4^+$ - ионов удовлетворительно совпадают (Таблица 1).

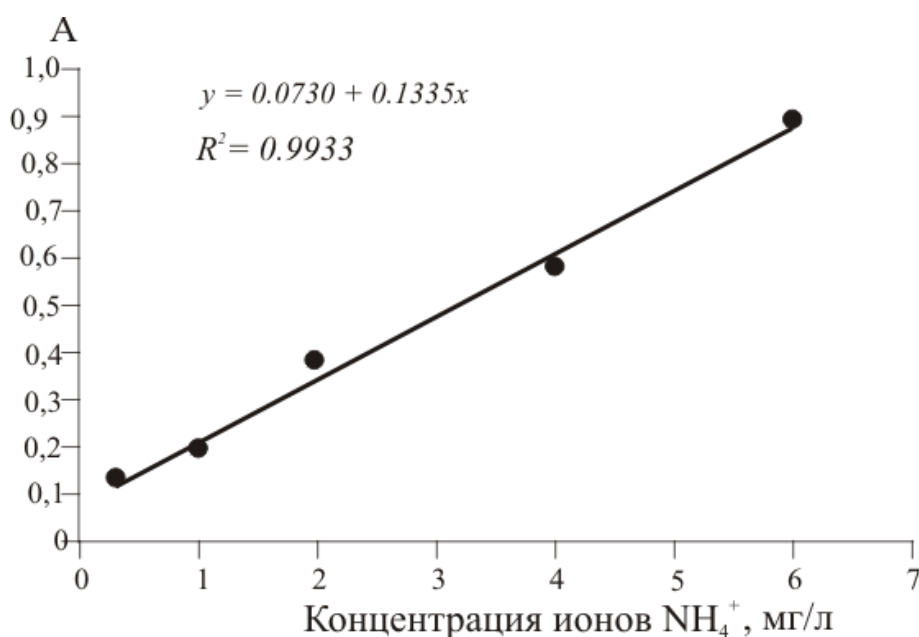


Рис. 6. Градуировочная зависимость для определения ионов аммония в водных растворах

Таблица 1

Результаты определения  $NH_4^+$ - ионов в модельных растворах ( $n = 5, P = 0,95$ ).

Образец	Введено $NH_4^+$ мг/л	Найдено $NH_4^+$ мг/л	s	$s_r, \%$
№1 (0,25 мг/л $NH_4^+$ )	0	$0,262 \pm 0,020$	0,017	6,272
	0,5	$0,764 \pm 0,021$	0,017	2,190
№2 (0,50 мг/л $NH_4^+$ )	0	$0,506 \pm 0,017$	0,013	2,65
	0,5	$1,04 \pm 0,068$	0,055	5,267
№3 (1,0 мг/л $NH_4^+$ )	0	$1,036 \pm 0,079$	0,063	6,128
	1,0	$2,038 \pm 0,084$	0,067	3,298

Разработанная спектрофотометрическая методика обеспечивает диапазон определяемых концентраций от 0,5 до 10 мг/л. Предел обнаружения составляет 0,1 мг/л ( $3\sigma$ ). Время анализа – не более 10 мин. Измерение аналитического сигнала в видимой области спектра при  $\lambda = 660$  нм позволяет исполь-

зовать более простое оборудование, например фотоэлектроколориметр КФК-3 с кюветами с большей длиной оптического пути (до 50 мм), что, в свою очередь, обеспечивает большую чувствительность определения аммиака.

В таблице 2 приведены метрологические характеристики разработанной методики.

Результаты спектрофотометрического определения  $\text{NH}_4^+$ - ионов в дождевой воде  
( $n = 5, P = 0,95$ ).

Проба	Введено $\text{NH}_4^+$ , мг/л	Найдено $\text{NH}_4^+$ , мг/л		F-значение	t-значение
		СФ-46	КФК-3		
№1	0	$0,53 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,04$	1,64	1,97
	1	$1,58 \pm 0,07$	$1,50 \pm 0,07$	1,83	2,22
№2	0	$0,39 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$	1,18	0,72
	1	$1,36 \pm 0,07$	$1,39 \pm 0,07$	1,50	0,82
№3	0	$1,10 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,05$	1,41	1,38
	1	$2,05 \pm 0,08$	$2,11 \pm 0,09$	1,99	1,44

Разработанная методика была апробирована на реальных объектах с проверкой правильности результатов методом «введено-найденно» (Таблица 3).

Таблица 3

Результаты определения ионов аммония в питьевой воде ( $n = 3, P = 0,95$ ).

Проба	Введено $\text{NH}_4^+$ , мг/л	Найдено $\text{NH}_4^+$ , мг/л
№1	0	<ПО
	0,50	$0,50 \pm 0,04$
	1,50	$1,51 \pm 0,09$
№2	0	$0,23 \pm 0,03$
	0,50	$0,70 \pm 0,07$
	1,50	$1,65 \pm 0,08$
№3	0	$0,16 \pm 0,02$
	0,50	$0,65 \pm 0,06$
	1,50	$1,61 \pm 0,08$
№4	0	<ПО
	0,50	$0,51 \pm 0,04$
	1,50	$1,50 \pm 0,07$
№5	0	<ПО
	0,50	$0,50 \pm 0,04$
	1,50	$1,49 \pm 0,07$

### Заключение

Проведенные исследования по оптимизации условий проведения индофенольного способа определения ионов аммония спектрофотометрическим методом привели к следующим заключениям:

1. Оптимальными концентрациями реагирующих веществ являются:

Салицилат натрия  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$  - 0,05 М

Нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  - 0,05 М

Гипохлорит натрия  $\text{NaClO}$  - 0,05 М

2. Температура термостатирования  $40^\circ\text{C}$

3. Время термостатирования - 5 минут.

4. Линейность градуировочного графика на ионы аммония: 0,3 - 10 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по критерию  $3\sigma$ , составляет 0,1 мг/л.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Петровский, Г.В. Краткая медицинская энциклопедия / Под ред. Г.В. Петровского. - 3-е изд. - М.: Советская энциклопедия, 1989. - 1 т. - 624 с.

2. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной. - 7-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1977. - 3 т. - 608 с.

3. Crosby, N. T. Determination of ammonia by the Nessler method in waters containing hydrazine / N. T. Crosby // *Analyst*. - 1968. - № 93. - P. 406-408.

4. Bolleter, W.T. On-line flow-injection monitoring of ammonium / W.T. Bolleter, C.J. Bushman, P.W. Tidwell // *Analytical Chemistry*. - 1995. - № 33. - P. 592-594.

5. Kempers, A.J. Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate / A.J. Kempers, C.J. Kok // *Analytica Chimica Acta*. - 1989. - № 221. - P. 147-155.

6. Kempers, A.J. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method / A.J. Kempers, A. Zweers // *Soil Science Plant Analysis*. - 1986. - № 17. - P. 715-723.

7. Stratis, J. A. A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content / J. A. Stratis // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. - 2010. - № 90. - P. 115-126.

8. Hamalainen, J.P. Determination of  $\text{NH}_3$  in pyrolysis gases by ammonia selective electrode / J.P. Hamalainen, J.L. Tummavuori, M.J. Aho // *Talanta*. - 1993. - № 40. - P. 1575-1577.

9. Valentini, F. The electrochemical detection of ammonia in drinking water based on multi-walled carbon nanotube copper nanoparticle composite paste electrodes / F. Valentini, V. Biagiotti, C. Lete, G. Pallechi, J. Wang // *Sensors and Actuators B*. - 2007. - № 128. - P. 326-333.

10. Giovanelli, D. Determination of ammonia based on the electro-oxidation of hydroquinone in dimethylformamide or in the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / D. Giovanelli, M.C. Buzzeo, N.S. Lawrence, C. Hardacre, K.R. Seddon, R.G. Compton // *Talanta*. – 2004. – № 62. – P. 904–911.
11. Tan, L.L. Determination of ammonium ion using a reagentless amperometric biosensor based on immobilized alanine dehydrogenase / L.L. Tan, A. Musa, Y.H. Lee // *Sensors*. – 2011. – № 11. – P. 9344–9360.
12. Bulatov, A.V. Stepwise injection potentiometric determination of ammonium-ions in water / A.V. Bulatov, P.A. Ivasenko, A.L. Moskvina, L.N. Moskvina // *Journal of Flow Injection Analysis*. – 2009. – № 26. – P. 49–52.
13. Coulson, D.M. Selective detection of nitrogen compounds in electrolytic conductivity gas chromatography / D.M. Coulson // *Journal of Gas Chromatography*. – 1966. – № 4. – P. 285–287.
14. Kashiwara, N. Chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography and its application to measurement of atmospheric ammonia and amines / N. Kashiwara, K. Makino, K. Kirita, Y. Watanabe // *Journal of Chromatography A*. – 1982. – № 239. – P. 617–624.
15. Pranaityte, B. Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction / B. Pranaityte, S. Jermak, E. Naujalis, A. Padaruskas // *Microchemical Journal*. – 2007. – № 86. – P. 48–52.
16. Padaruskas, A. Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater / A. Padaruskas, V. Paliulionyte, B. Pranaityte // *Analytical Chemistry*. – 2001. – № 73. – P. 267–271.
17. Wang, L. Determination of ammonia in beers by pervaporation flow injection analysis and spectrophotometric detection / L. Wang, T.J. Cardwell, M.D. Luque de Castro, R.W. Cattrall, S.D. Kolev // *Talanta*. – 2003. – № 60. – P. 1269–1275.
18. Meyerhoff, M.E. Flow injection determination of ammonia-N using polymer membrane electrode-based gas sensing system / M.E. Meyerhoff, Y.M. Fraticelli // *Analytical Letters*. – 1981. – № 14. – P. 415–432.
19. Gibb, S.W. Analysis of ammonia and methylamines in natural waters by flow-injection gas-diffusion coupled to ion chromatography / S.W. Gibb, R.F.C. Mantoura, P.S. Liss // *Analytical Chimica Acta*. – 1995. – № 316. – P. 291–304.
20. Gibb, S.W. Automation of flow injection gas diffusion ion chromatography for the nanomolar determination of methylamines and ammonia in seawater and atmospheric samples / S.W. Gibb, J.W. Wood, R. Fauzi, R.F.C. Mantoura // *Journal of Automatic Chemistry*. – 1995. – № 17. – P. 205–212.
21. Kerouel, R. Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis / R. Kerouel, A. Aminot // *Marine Chemistry*. – 1997. – № 57. – P. 267–275.
22. Aminot, A.A. A flow injection-fluorometric method for the determination of ammonium in fresh and saline waters with a view to in situ analyses / A.A. Aminot, R. Kerouel, D. A. Birot // *Water Research*. – 2001. – № 35. – P. 1777–1785.
23. Вольнец, В.Ф. Аналитическая химия азота / В.Ф. Вольнец, М.П. Вольнец. – М.: Наука, 1977. – 80 с.
24. Krug, F.G. Determination of ammonium ion in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis / F.G. Krug, J. Ruzicka, E.H. Hansen // *Analyst*. – 1979. – № 104. – P. 47–54.
25. van Staden J.F. Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis / J.F. van Staden, R.E. Taljaard // *Analytical Chimica Acta*. – 1997. – № 344. – P. 281–289.
26. Гривдель, И.М. Фотометрические методы в почвенном анализе / И.М. Гривдель. – М.: МГУ, 1982. – 248 с.
27. Park, G. Improvement of the ammonia analysis by the phenate method in water and wastewater / G. Park, H. Oh, S. Ahn // *Bulletin of Korean Chemical Society*. – 2009. – № 30. – P. 2032–2038.
28. Nelson, D.W. Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method / D.W. Nelson // *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. – 1983. – № 14. – P. 1051–1062.
29. Nkonge, C. A sensitive colorimetric procedure for nitrogen determination in micro-Kjeldahl digests / C. Nkonge, G.M. Balance // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. – 1982. – № 30. – P. 416–420.
30. Verdouw, H. Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate / H. Verdouw, C.J.A. Echteld, E.M.J. Dekkers // *Water Research*. – 1978. – № 12. – P. 399–402.