

## РАЗРАБОТКА СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ПЕРВИЧНЫХ И ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

© 2021 г. Khaled F. Fawy<sup>1</sup>, Aisha I. Al-Sayed<sup>1,2</sup>, Abubakr M. Idris<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, College of Science, King Khalid University, Abha, 61413 Saudi Arabia

<sup>2</sup> Chemistry Department, Al-Qunfudhah University College, Umm Al Qura University, Makkah, 28821 Saudi Arabia

<sup>3</sup> Research Center for Advanced Materials Science (RCAMS), King Khalid University, Abha, 61413 Saudi Arabia

\*E-mail: abubakridris@hotmail.com

Поступила в редакцию 05 августа 2020 г.

После доработки 10 сентября 2020 г.

Принята к публикации 25 октября 2020 г.

Разработан сверхчувствительный модифицированный каталитический спектрофотометрический метод определения ванадия в смазочных маслах. Метод основан на каталитическом действии ванадия(V) на окисление N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина броматом. Окисленный продукт измеряли спектрофотометрически при 550 нм через 30 мин после начала реакции. Было исследовано тридцать активаторов в различных концентрациях для получения максимальной чувствительности. У 5-сульфосалициловой кислоты в присутствии лимонной кислоты зафиксирована сверхчувствительность с пределами обнаружения и количественного определения 5 и 17 пг/мл, соответственно. Такие значения позволяют напрямую определять ванадий без необходимости предварительного концентрирования. Оптимальные концентрации (ммоль/л) были следующими: 1.50 N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина; 40 бромата; 4.0 5-сульфосалициловой кислоты и 60 лимонной кислоты. Превосходная линейность с коэффициентом корреляции 0.9998 была получена в диапазоне 0.02–0.50 нг/мл. Метод был также точным при относительном стандартном отклонении точности в течение дня и межсуточной (1.6 и 2.6%, соответственно). Метод был применен к различным образцам смазочного масла. Средние значения концентраций (нг/мл) и стандартного отклонения ( $n = 3$ ) для первичных моторных, гидравлических и трансмиссионных масел составили  $19.7 \pm 0.27$ ;  $4.175 \pm 0.175$  и  $10.085 \pm 0.16$ , соответственно, в то время как для отработанных моторных и трансмиссионных масел они составили  $599.77 \pm 5.39$  и  $60.34 \pm 2.18$ , соответственно. Диапазон значений извлечения ванадия в пробах нефти, полученных при добавлении во все образцы, составлял 100.1–103.8%, что свидетельствует о хорошей точности.

**Ключевые слова:** ванадий, смазочное масло, спектрофотометрия, каталитический, аналитический метод, метод оптимизации, проверка метода

**DOI:** 10.31857/S0028242121020131

Как и большинство микроэлементов, ванадий играет важную роль в жизни на нашей планете. Ванадий является пятым по распространенности переходным элементом в земной коре и может попадать в окружающую среду в результате таких процессов, как вулканическая активность, выветривание горных пород, лесные пожары и образование морских аэрозолей [1]. Ванадий в следовых количествах необходим для нормального роста клеток; и наоборот, ванадий в больших количествах оказывает токсичное воздействие [2]. В промышленности ванадий используется в качестве антикоррозионно-

го медиатора, стабилизатора, красителя, а также в производстве батарей и на атомных электростанциях [3]. Неконтролируемый выброс ванадия может нанести вред окружающей среде. Таким образом, ванадий является элементом физиологического, промышленного и экологического значения [4].

Сырая нефть содержит несколько микроэлементов, включая ванадий. Соответственно, продукты, полученные из сырой нефти, такие как топливо, смазочные масла, парафины и асфальт, включают эти микроэлементы [5].

Смазочные масла используются в двигателях и турбинах для минимизации износа от трения их движущихся частей, а также для предотвращения коррозии [6]. В то время как некоторые микроэлементы присутствуют в смазочных маслах в виде загрязняющих веществ, другие микроэлементы добавляются в качестве металлоорганических присадок к смазочным маслам для улучшения их характеристик [6, 7]. Присутствие в смазочных маслах некоторых микроэлементов, таких как ванадий, нежелательно, поскольку они могут вызывать образование смол и снижать производительность двигателя. Во время нормальной работы двигателя и турбины изнашиваются, и, следовательно, образуются металлические и металлоорганические частицы, попадающие в смазочные масла [8]. Особое внимание уделяется определению ванадия в смазочных маслах, поскольку он очень агрессивен. Информация о содержании ванадия в смазочных маслах важна для профилактического обслуживания двигателей и турбин, диагностики двигателей и прогнозирования возможных механических отказов [7, 9–11], а также для мониторинга контроля качества масел. С другой стороны, выброс смазочных масел, включая микроэлементы, в окружающую среду создает угрозу для экосистемы [8]. Кроме того, отработанные смазочные масла широко используются в качестве альтернативного источника энергии после их обработки, то есть декантации и/или центрифугирования. Из-за своей неразлагаемости [12, 13], микроэлементы остаются после сгорания топлива и, следовательно, выбрасываются в атмосферу, нанося вред окружающей среде [8]. Поэтому определение содержания микроэлементов в отработанных маслах имеет большое значение для экологического мониторинга.

Среди других микроэлементов количественное определение ванадия в первичных и отработанных смазочных маслах вызывает особый интерес. Трудности этого определения связаны со сложностью масляной матрицы и сверхмалым содержанием ванадия. Для надежных измерений требуется разработка селективных и чувствительных аналитических методов. Доступные в литературе методы включают атомно-абсорбционную спектрометрию [7], атомно-эмиссионную спектрометрию [6], масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [14] и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [9]. Несмотря на

то, что все эти методы хорошо зарекомендовали себя с точки зрения селективных и чувствительных элементных измерений, они являются дорогостоящими и, следовательно, могут быть доступны не во всех лабораториях; кроме того, для них требуются газы высокой чистоты. Эти методы являются сложными и требуют постоянного обслуживания высококвалифицированными специалистами [15].

Аппаратура спектрофотометрических методов отличается простотой, экономичностью и доступностью. Тем не менее, предел обнаружения (ПО) прямых измерений на обычном уровне составляет г/л. С помощью развивающихся реакций спектрофотометрия может предложить чувствительные методы, при которых ПО достигает мг/л. Более того, каталитическая реакция может улучшить чувствительность ПО до нг/л, если проведена критическая оптимизация [16]. Было предложено несколько методов определения ванадия с использованием каталитических спектрофотометрических методов ПО от мг/л до нг/л. В этих методах были рассмотрены различные области применения, включая анализ пищевых продуктов [17–19], воды [20–30] и сплавов [21, 31], а также анализ мочи и фармацевтических препаратов [32]. Однако, в литературе не было найдено метода количественного определения ванадия в смазочном масле. Поэтому данное исследование направлено на разработку селективного и сверхчувствительного каталитического спектрофотометрического метода определения ванадия в первичных и отработанных смазочных маслах. Новизна этого метода заключается в достижении уровней пг/л для определения ванадия с помощью спектрофотометрии. Гипотеза, стоящая за этой целью, заключается в использовании максимальных потенциалов активаторов и оптимизации всех параметров, контролирующих чувствительность предлагаемого метода. Несмотря на то, что исследование было направлено на измерение ванадия, эта работа окажет глобальное влияние на разработку дополнительных сверхчувствительных каталитических спектрофотометрических методов для определения содержания и некоторых других микроэлементов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Отбор проб.** Три образца первичного смазочного масла, а также два образца отработанного

смазочного масла были отобраны в мастерских по техническому обслуживанию автомобилей в городе Абха, регион Асир, Саудовская Аравия. Все образцы были произведены в Саудовской Аравии. Образец первичного смазочного масла для дизельных двигателей транспортных средств, который имеет коммерческое название SAMA Super Plus 1®, был изготовлен на заводе смазочных масел SAMA Аль-Хурия. Два образца первичного смазочного масла для трансмиссий (TITAN SUPERGEAR S®) и гидравлики (Titan Superhydraulic S®) дизельных автомобилей были изготовлены компанией Alhamrani-Fuchs Petroleum Saudi Arabia Ltd. по лицензии FUCHS®, Германия. В настоящей работе были исследованы два образца отработанного смазочного масла, которые были произведены компанией Sunny-Nissan. Образцы включали моторное масло для дизельных автомобилей, которое отработало 3000 км за 3 месяца, и смазочное масло для трансмиссий дизельных автомобилей, которое отработало 100000 км за 4 года.

**Приготовление реагентов.** Бидистиллированная деионизированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см использовалась для приготовления реагентов и образцов. Стандартный раствор ванадия 1 мкг/мл ежедневно готовили путем разбавления 1000 мкг/мл исходного стандартного раствора, поставляемого Fluka, Швейцария. Соответственно ежедневно готовили стандартный раствор ванадия с концентрацией 1 нг/мл. Все стандартные растворы были сохранены в тefлоновых бутылках Nalgene™, чтобы избежать потери или изменения концентраций. Ежедневный свежий раствор 0.01 моль/л N,N-диэтил-*n*-фенилендиаминсульфата (N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина) был приготовлен из первичного материала, поставляемого Fluka, Швейцария. Из-за чувствительности реагента к аэробному окислению приготовленный раствор хранили в бутылке из желтого стекла при 4°C. Броматный раствор 0.2 моль/л готовили из соли бромата натрия, поставляемой Sigma-Aldrich, США. Смесь 0.2 моль/л раствора лимонной кислоты и 0.04 моль/л раствора 5-сульфосалициловой кислоты получали из исходных материалов, поставляемых Fluka, Швейцария и BDH, Poole, Великобритания, соответственно. pH доводили до оптимального значения  $3.2 \pm 0.02$ , используя 0.01 моль/л раствора гидроксида натрия, приготовленного из исходного

материала, поставляемого Fluka, Швейцария. Рабочие растворы исследуемых чужеродных ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Au}^{3+}$ ) получали разбавлением их исходных растворов (концентрация 1000 мг/л), поставляемых компанией Fluka, Швейцария.

**Приборы и инструменты.** В данном исследовании использовался откалиброванный двухлучевой УФ-видимый спектрофотометр (Shimadzu UV-1601, Киото, Япония). Система оснащена термоэлектрическим регулятором температуры (CPS 240A) и согласованными кварцевыми ячейками объемом 3 мл и длиной 10 мм. Для точной доставки реагентов использовали калиброванные пипетки объемом 10–100 мкл и 100–1000 мкл (Eppendorf, Германия). Калиброванный pH-метр (HANNA 211, Италия), совмещенный со стеклянным электродом и датчиком температурной компенсации, использовали для измерения pH. Буферный раствор регулировали с точностью  $\pm 0.02$ . Для озоления проб смазочного масла использовали программируемую муфельную печь (Lenton, Англия), оснащенную фарфоровыми тиглями Ø 60 мм (Marienfeld, Чехия). Для подачи сверхчистой воды использовалась система очистки воды, состоящая из дистиллятора двойной дистилляции (GFL 2012, Германия) и деионизатора (Barnstead NanoPure Diamond, США). Всю стеклянную посуду и бутылки для хранения замачивали в 10% растворе азотной кислоты на ночь с последующей промывкой водой перед использованием.

**Обработка и растворение образцов.** Метод мокрого озоления, описанный в [33], применялся для обработки первичных и отработанных образцов смазочного масла. В сухом фарфоровом тигле 750 мкл серной кислоты (чистота 95–98%, фармацевтическая, Panreac, Испания) добавляли к точно взвешенному образцу, т.е. к 1.5 г образцов первичного смазочного масла и 0.5 г образцов использованного смазочного масла. Все образцы осторожно нагревали на горячей плите почти до высыхания, избегая потери содержимого образца из-за разбрызгивания. Затем температуру повышали до полного высыхания образцов. Образцы подвергали озолению в программируемой муфельной печи при

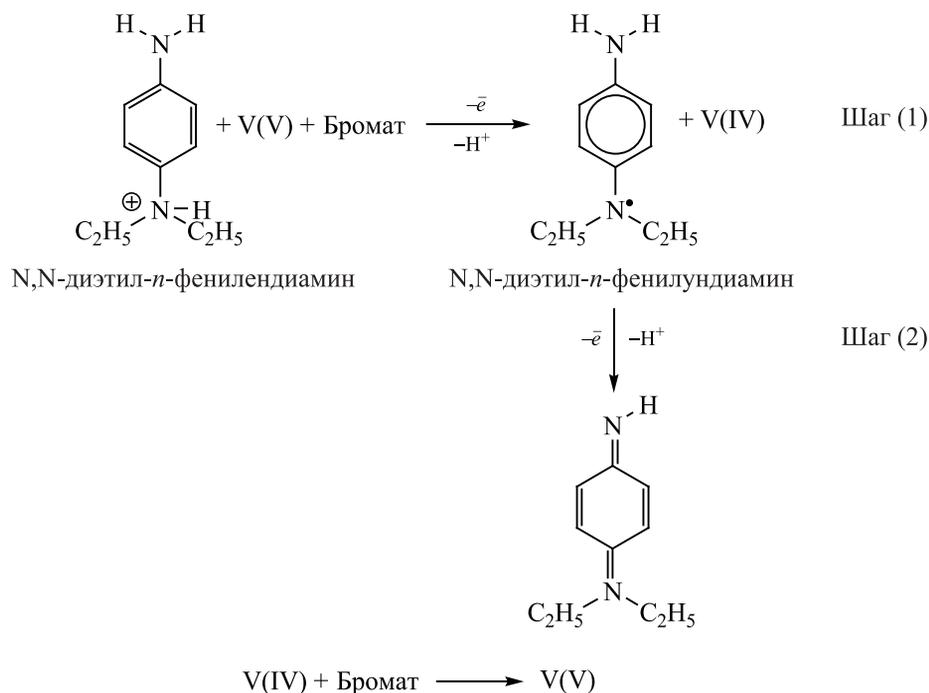


Рис. 1. Предлагаемый механизм окисления N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин.

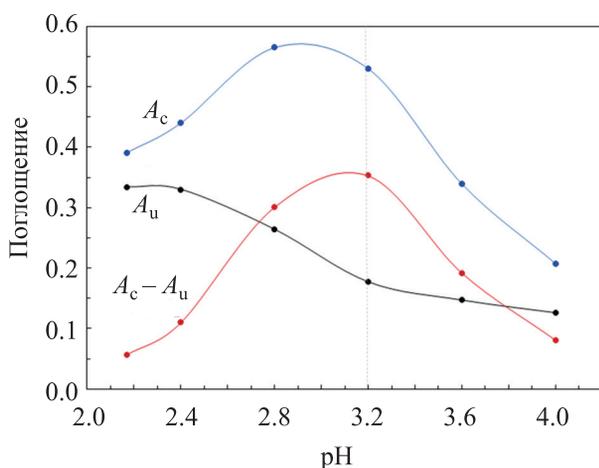
425°C в течение 6 ч, а затем при 550°C в течение 2 ч со скоростью нагрева 3°C/мин. После охлаждения остаток золы растворяли 500 мкл азотной кислоты (чистота  $\geq 69\%$ , ACS reagent, Sigma-Aldrich, Германия) при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения. Растворенный остаток разбавляли до объема менее 25 мл или 100 мл первичного и использованного смазочного масла, соответственно, при нагревании и перемешивании в течение 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры разбавленный образец фильтровали с использованием промытой фильтровальной бумаги (Whatman® № 42). pH фильтрата доводили до рекомендуемого pH гидроксидом натрия. После этого раствор доливали до отметки калиброванной мерной колбы. Концентрация ванадия была окончательно измерена согласно предложенной аналитической методике, как описано ниже.

**Аналитическая процедура.** Каждый рабочий стандартный раствор, раствор образца и реагент помещали в виалу и позволяли термически уравновеситься на цифровой водяной бане в течение 10 мин при 35°C  $\pm$  0.1°C. Объем раствора образца, содержащий количество ванадия равное или меньшее 0.15 нг, был доставлен в ячейку, отрегулиро-

ванную на 35°C  $\pm$  0.1°C. Добавляли воду для доведения объема до 1050 мкл. После этого добавляли 900 мкл 0.2 моль/л буфера с последующим добавлением 450 мкл 0.01 моль/л N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин. Смесь оставляли на 2 мин для достижения теплового равновесия. Затем добавляли 600 мкл 0.2 моль/л бромата. Наконец, через 30 мин измеряли оптическую плотность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Предварительные исследования.** Ванадиевый каталитический механизм реакции ариламинов, таких как N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин, с галатами, такими как бромат, ранее предлагался в два этапа (рис. 1) [34]. На первом этапе N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин окисляется с образованием *n*-полухинондиимина, а ванадий(V) восстанавливается до ванадия(IV). На второй стадии *n*-полухинондиимин дополнительно окисляется до *n*-хинондиимина броматом, а ванадий(IV) окисляется до ванадия(V). *n*-Полухинондиимин представляет собой красный свободный радикал-катион с максимальными пиками поглощения при 510 и 550 нм [35]. В текущем исследовании длина волны 550 нм, на которой регистрируется немного боль-

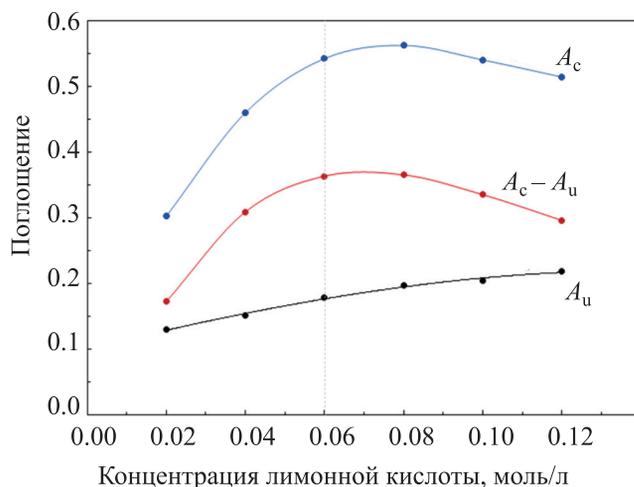


**Рис. 2.** Влияние pH на реакцию окисления;  $A_c$ : поглощение катализируемой реакции и  $A_u$ : поглощение некаталитической реакции.

шее поглощение, чем при 510 нм, была установлена в качестве оптимальной. Максимальное поглощение было получено через 30 мин.

Предложенный метод оптимизирован на основе одномерного метода. Оптимизацию проводили для получения максимального поглощения каталитической реакции ( $A_c$ ), то есть в присутствии ванадия, и минимального поглощения некаталитической реакции ( $A_u$ ), то есть в отсутствие ванадия (контрольный образец). Соответственно,  $A_c$  выражает выявляемость ванадия, тогда как  $A_u$  выражает холостой эффект. Был проведен экспериментальный анализ воздействия параметров, которые, как предполагается, контролируют эти две реакции оптимизации, включая pH, температуру, концентрацию N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина и концентрацию брома, а также наличие активаторов и их концентраций. Чувствительность измерений ванадия выражалась вычитанием  $A_c - A_u$ .

**Влияние pH и лимонной кислоты.** Предварительные эксперименты по изучению pH показали, что изучаемая реакция протекает в сильноокислой среде. В частности, наиболее подходящий диапазон pH для окисления N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина составлял 2–4. Следовательно, для буферизации реакционной среды использовали лимонную кислоту. Примечательно, что лимонная кислота, как было обнаружено, повышает селективность предложенного метода, что объясняется ее ролью в качестве маскирующего агента для нескольких



**Рис. 3.** Влияние концентрации лимонной кислоты на реакцию окисления;  $A_c$ : поглощение катализируемой реакции и  $A_u$ : поглощение некаталитической реакции.

чужеродных ионов [36]. Как показано на рис. 2, влияние pH на  $A_c$  увеличилось с 2.2 до 2.8, а затем снизилось до 4.0. Было обнаружено, что влияние pH на  $A_u$  непрерывно снижалось с 2.2 до 4.0. Это означает, что pH = 2.8 обеспечивает максимальную выявляемость ванадия, а pH = 4.0 дает минимальный холостой эффект. В результате кривая  $A_c - A_u$  (рис. 2) имеет форму колокола. Чтобы охватить два противоречивых ответа, оптимальным был установлен pH = 3.2.

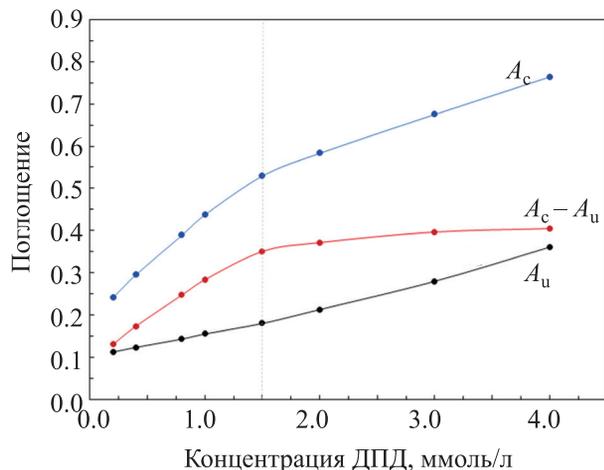
С другой стороны, влияние концентрации лимонной кислоты исследовали в диапазоне 0.02–0.12 моль/л (рис. 3). Было обнаружено, что концентрация лимонной кислоты с 0.02 до 0.08 моль/л с последующим снижением до 0.012 моль/л резко увеличивала  $A_c$ . Для  $A_u$  наблюдалось плавное непрерывное увеличение под действием концентрации лимонной кислоты. Следовательно, 0.06 моль/л лимонной кислоты была принята в качестве оптимальной концентрации для поддержания наивысшего значения чувствительности и умеренного холостого опыта, в дополнение к разумному буферному действию.

**Действие активаторов.** Известно, что использование активаторов при разработке реакций перспективно для повышения чувствительности и селективности каталитических аналитических методов. В настоящем исследовании были изучены 28 активаторов, включая поверхностно-активные и неповерхностно-активные вещества. Исследуемые

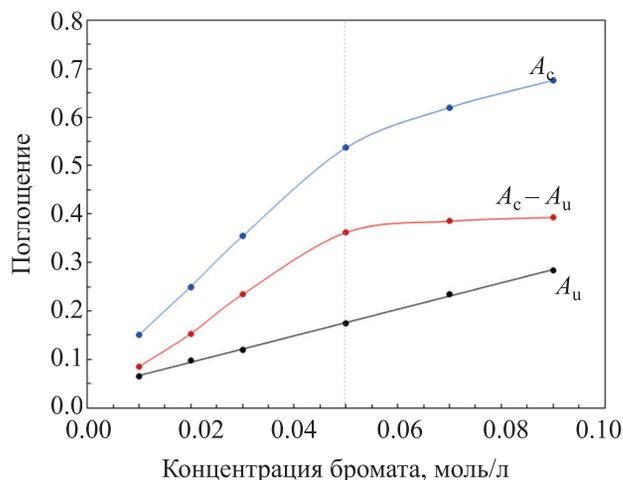
Таблица 1. Влияние различных активаторов на реакционную систему

Активатор	Концентрация, ммоль/л	Поглощение ( $A_{30}$ )		
		$A_c$	$A_u$	$A_c - A_u$
—	—	0.287	0.100	0.187
Твин 20 <sup>а</sup>	1.0	0.280	0.096	0.184
	2.5	0.286	0.113	0.173
Твин 40 <sup>а</sup>	0.2	0.437	0.178	0.259
	0.5	0.639	0.353	0.286
	1.0	0.973	0.725	0.248
Твин 60 <sup>а</sup>	1.0	0.348	0.125	0.223
	2.5	0.420	0.172	0.248
Твин 80 <sup>а</sup>	1.0	0.473	0.202	0.271
	2.5	0.658	0.477	0.181
Тритон X-100 <sup>а</sup>	1.0	0.277	0.087	0.190
	2.5	0.277	0.103	0.174
Тритон X- 305 <sup>а</sup>	1.0	0.268	0.101	0.167
	2.5	0.264	0.098	0.166
Тритон X – 405 <sup>а</sup>	1.0	0.275	0.092	0.183
	2.5	0.263	0.102	0.161
Додecilсульфат натрия <sup>б</sup>	1.0	0.247	0.091	0.156
	2.5	0.090	0.062	0.028
Терадецилтриметиламмоний гидросульфат <sup>в</sup>	1.0	0.269	0.121	0.148
	2.5	0.321	0.126	0.195
Гексадецилтриметиламмоний гидросульфат <sup>в</sup>	1.0	0.337	0.127	0.210
	2.5	0.394	0.187	0.207
Бензилдиметилгексадециламмония хлорид <sup>в</sup>	1.0	0.300	0.119	0.181
	2.5	0.318	0.127	0.191
Бензилдиметилтетрадециламмония хлорид <sup>в</sup>	1.0	0.284	0.098	0.186
	2.5	0.260	0.111	0.149
Бензилдиметилдодecilламмония хлорид <sup>в</sup>	1.0	0.282	0.111	0.171
	2.5	0.288	0.106	0.182
Тетрадецилтриметиламмоний хлорид <sup>в</sup>	1.0	0.315	0.111	0.204
	2.5	0.337	0.125	0.212
Цетилтриметиламмоний хлорид <sup>в</sup>	1.0	0.243	0.095	0.148
	2.5	0.240	0.101	0.139
Гексадецилпиридиния хлорид <sup>в</sup>	1.0	0.294	0.111	0.183
	2.5	0.289	0.140	0.149
Тетрадецилтриметиламмония бромид (ГТАБ) <sup>в</sup>	0.5	0.488	0.170	0.318
	1.0	0.650	0.273	0.377
	2.5	0.745	0.447	0.298
Гексадецилтриметиламмония бромид (СТАБ) <sup>в</sup>	0.2	0.404	0.118	0.286
	0.5	0.512	0.169	0.343
	1.0	0.651	0.295	0.356
	2.5	0.764	0.485	0.279
5-Сульфосалициловая кислота	1.0	0.368	0.115	0.253
	2.0	0.425	0.137	0.288
	4.0	0.538	0.176	0.362
	6.0	0.590	0.208	0.382
	8.0	0.608	0.235	0.373
Салициловая кислота	1.0	0.375	0.103	0.272
	2.5	0.455	0.157	0.298
Винная кислота	1.0	0.310	0.103	0.207
	2.5	0.330	0.137	0.193
Янтарная кислота	1.0	0.275	0.091	0.184
	2.5	0.273	0.095	0.178
Ортоборная кислота	1.0	0.273	0.089	0.184
	2.5	0.268	0.102	0.166
Мочевина	1.0	0.335	0.126	0.209
	2.5	0.360	0.129	0.231
Тиомочевина	1.0	0.255	0.198	0.057
	2.5	0.200	0.191	0.009
Никотиновая кислота	1.0	0.199	0.074	0.125
	2.5	0.207	0.082	0.125
Глицин	1.0	0.196	0.075	0.121
	2.5	0.169	0.080	0.089
Аланин	1.0	0.216	0.089	0.127
	2.5	0.204	0.080	0.124

<sup>а</sup> Неионные ПАВ.<sup>б</sup> Анионные ПАВ.<sup>в</sup> Катионные ПАВ.



**Рис. 4.** Влияние концентрации  $N,N$ -диэтил- $n$ -фенилендиамина на реакцию окисления;  $A_c$ : поглощение катализируемой реакции и  $A_u$ : поглощение некаталитической реакции.



**Рис. 5.** Влияние концентрации бромата на реакцию окисления;  $A_c$ : поглощение катализируемой реакции и  $A_u$ : поглощение некаталитической реакции.

активаторы были классифицированы, как описано в табл. 1. Были исследованы различные концентрации каждого активатора для получения максимального значения  $A_c$  с учетом  $A_u$ . Полученные результаты представлены в табл. 1.

Результаты показывают, что 5-сульфосалициловая кислота проявляет наивысший эффект активации, за ней следуют бромидные соли тетрадецилтриметиламмонийбромида (ТТАБ) и гексадецилтриметиламмонийбромида (СТАБ). Таким образом, активатор 5-сульфосалициловая кислота считалась лучшим активатором при концентрации 4 ммоль/л.

Высокий активирующий эффект катионных поверхностно-активных веществ ТТАБ и СТАБ можно объяснить организованной средой мицелл, которая образована агрегацией заряженных органических молекул поверхностно-активного вещества при концентрации, превышающей критическую концентрацию мицелл. Электростатические и гидрофобные взаимодействия между некоторыми или всеми реагентами и зарядами внешней сферы мицеллярной поверхности (псевдофаза) усиливают столкновения между молекулами реагентов, что приводит к увеличению скорости реакции [24, 37, 38]. Несмотря на значительное улучшение чувствительности, ТТАБ и СТАБ вызывают образование пены, что отрицательно сказывается на точности метода.

С другой стороны, помимо своей роли в буферизации реакционной среды и улучшении селективности метода, лимонная кислота также улучшает чувствительность метода. Основываясь на вышеупомянутом механизме реакции  $N,N$ -диэтил- $n$ -фенилендиамина, лимонная кислота активирует выбранную реакцию на своей первой стадии, а 5-сульфосалициловая кислота активирует выбранную реакцию на второй стадии посредством образования комплекса с переносом заряда с  $V(V)$  и бромата [34]. В результате скорость общей каталитической реакции контролируется комбинацией 5-сульфосалициловой кислоты с лимонной кислотой, что обеспечивает сверхчувствительность метода.

**Влияние концентрации  $N,N$ -диэтил- $n$ -фенилендиамина.** На рис. 4 показано, что  $A_c$  увеличивается с увеличением концентрации  $N,N$ -диэтил- $n$ -фенилендиамина. Для  $A_c$  наблюдалось резкое увеличение с 0.25 до 1.50 ммоль/л с последующим плавным увеличением до 4.00 ммоль/л. В отличие от  $A_c$ , наблюдалось плавное увеличение содержания  $A_u$  с 0.25 до 4.00 ммоль/л. Для получения максимального  $A_c$ , помимо умеренного содержания  $A_u$ , которое обеспечивает хорошую точность, оптимальной считалась концентрация  $N,N$ -диэтил- $n$ -фенилендиамина 1.5 ммоль/л. Для получения максимального  $A_c$ , помимо умеренного содержания  $A_u$ , обеспечивающего хорошую

точность, оптимальной считалась концентрация *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамина 1.5 ммоль/л.

**Влияние концентрации бромата.** Тенденции влияния концентрации бромата на  $A_c$ ,  $A_u$  и  $A_c - A_u$  (рис. 5) были в значительной степени аналогичны таковой для концентрации *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамина (рис. 4). Следовательно, концентрация бромата 0.05 моль/л является подходящей как для  $A_c$ , так и  $A_u$ .

**Влияние температуры.** На рис. 6 видно, что  $A_c$  резко увеличилось при увеличении температуры с 25 до 40°C с небольшим увеличением при повышении температуры до 45°C. Напротив,  $A_u$  плавно и непрерывно увеличивалось при повышении температуры от 25 до 45°C. В результате  $A_c - A_u$  постепенно увеличивался при повышении температуры от 25 до 40°C, а затем плавно уменьшалось при повышении температуры до 45°C. Поэтому, чтобы избежать испарения, которое может отрицательно повлиять на точность метода при сохранении приемлемой чувствительности, рекомендуемая температура составила 35°C.

**Влияние чужеродных ионов.** Влияние чужеродных ионов на ванадий(V), которые обычно присутствуют в смазочных маслах, было изучено с использованием 0.1 нг/мл ванадия(V). В табл. 2 приведены допустимые пределы для более чем 35 чужеродных ионов. Допустимый предел определяется как максимальная концентрация чужеродного иона, которая изменяет поглощение катализируемой реакции на 5% или меньше. Результаты измерений показали, что самая высокая концентрация чужеродных ионов превышала концентрацию ванадия(V) в 200 раз. Этот результат отражает высокую избирательность предложенного метода.

**Аналитические показатели.** Предложенный метод был апробирован в соответствии с рекомен-

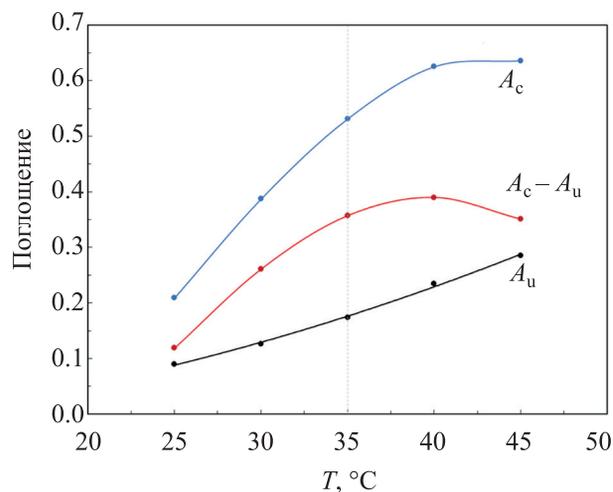


Рис. 6. Влияние температуры на реакцию окисления;  $A_c$ : поглощение катализируемой реакции и  $A_u$ : поглощение некаталитической реакции.

дациями Международного союза теоретической и прикладной химии [39]. Относительно широкий диапазон (0.02–0.5 нг/мл) был получен с использованием восьми калибраторов, т.е. 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30, 0.40 и 0.50 нг/мл. Калибровочное уравнение, основанное на линейном регрессионном анализе данных о концентрации-поглощении методом наименьших квадратов, было следующим: « $A = 1.1223C + 0.1833$ », где  $A$  – оптическая плотность окисленной формы *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамина, а  $C$  – концентрация ванадия(V) (нг/л). Коэффициент корреляции калибровочного уравнения составил 0.9998, что указывает на превосходную линейность.

Предел обнаружения (ПО) был рассчитан на основе ( $3 \times SD/m$ ), в то время как предел количественного определения (ПКО) был рассчитан на основе ( $10 \times SD/m$ ); где  $SD$  – стандартное отклонение на пересечении аналитической кривой, а  $m$  – наклон

Таблица 2. Допустимые пределы чужеродных ионов при определении 0.1 нг/мл ванадия(V)

Допустимый предел, мг/л	Чужеродные ионы
> 500	$Na^+$ , $K^+$ , $Ba^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$
$\geq 100$	$Mg^{2+}$ , $Cl^-$ , $PO_4^{3-}$
> 50	$Ca^{2+}$
> 10	$I^-$
$\geq 1$	$Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $As^{3+}$ , $Se^{4+}$ , $Br^-$ , $NO_2^-$
$\geq 0.1$	$Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$
$\geq 0.02$	$Ag^+$ , $S_2O_3^{2-}$ , $HSO_4^-$ , $Sr^{2+}$ , $S^{2-}$ , $Cr^{3+}$ , $Cr^{6+}$ , $Co^{2+}$ , $Mo^{6+}$ , $Sn^{2+}$ , $Au^{3+}$

**Таблица 3.** Применение каталитического спектрофотометрического метода определения ванадия(V) в смазочных маслах

Тип образца		Средняя концентрация ванадия(V), нг/г			
		добавленная сумма	найденная <sup>a</sup> ± SD (n = 3)	RSD, %	восстановление, %
Первичное смазочное масло	Гидравлическое	–	4.17 ± 0.17	4.18	–
		16.58	20.97 ± 0.29	1.38	101.3
	Моторное	–	19.70 ± 0.16	0.83	–
		16.6	36.35 ± 0.25	0.68	100.3
Трансмиссионное	–	10.08 ± 0.16	1.61	–	
	16.66	27.19 ± 0.23	0.83	102.7	
Отработанное смазочное масло	Моторное	–	599.77 ± 5.39	0.90	–
		195	791.64 ± 4.81	0.61	98.4
	Трансмиссионное	–	60.34 ± 2.18	3.61	–
		194.8	262.37 ± 6.67	2.54	103.7

<sup>a</sup> Средняя концентрация ванадия для анализа 3 повторных проб в 2 различных объемах, взятых из экстракта.

калибровочной кривой. Полученные ПО и ПКО составили 0.005 и 0.016 нг/мл, что свидетельствует о сверхчувствительности предложенного метода.

Также была оценена суточная и межсуточная точность метода. В то время как первая проверялась путем анализа семи растворов образцов в течение дня, вторая проверялась путем анализа пяти растворов образцов за пять последовательных дней. Точность выражалась в относительном стандартном отклонении (RSD %). Предлагаемый метод показал хорошую точность на обоих уровнях, то есть (RSD 1.2%) и (RSD 2.6%) соответственно. Возможная погрешность метода оценивалась с использованием подхода, основанном на всплеске и восстановлении, как описано в разделе о применении метода ниже.

**Применение метода.** Предлагаемый метод был применен к трем различным типам исходных смазочных масел и двум различным отработанным смазочным маслам. Содержание ванадия(V), а также значения извлечения с использованием подхода, основанного на всплеске, представлены в табл. 3. Результаты показывают, что концентрации ванадия(V) следовали в порядке убывания: отработанное моторное масло > отработанное трансмиссионное масло >> исходное моторное масло > исходное трансмиссионное масло > исходное гидравлическое масло. Высокая концентрация ванадия(V) в образцах отработанного масла объясняется выщелачиванием ионов через смазочные масла, образуемые при фракционировании с металлическим оборудованием в условиях высокой температуры и давления. Также получены низкие значения стандартного отклонения относительно средних значений, что указывает на хорошую воспроизводимость, и согласуется с результатами точности метода.

Сравнительное исследование. Новый метод, предложенный в данном исследовании, сравнивали с другими каталитическими спектрофотометрическими методами определения ванадия. В обзоре перечислено 18 методов [17–19, 20–32, 40], табл. 4. Видно, что для определения ванадия был предложен широкий спектр субстратов. Можно заметить, что за исключением N,N-диэтил-*n*-фенилендиаминна, предложенного в данном исследовании, а также 2,3,4-тригидроксibenзойной кислоты [28] и N-метил-коричной гидроксамовой кислоты [32], все субстраты были красителями [17–19, 20–27, 29–31, 40] (например, азо-красители, триарилметаны, оксазины, фенотиазины и т.д.), которые считаются более токсичными и потенциально опасными для окружающей среды, по сравнению с другими субстратами. Кроме того, методы на основе красителей более чувствительны к pH, что облегчает протонирование/депротонирование и вызывает сдвиг длины волны поглощения и, следовательно, влияет на точность метода. Примечательно, что аминный

**Таблица 4.** Сравнительное исследование некоторых параметров текущего метода с другими методами, описанными в литературе

Виды ванадия	Индикатор реакции	Активатор	CR <sup>a</sup>	ПО <sup>b</sup>	RSD% <sup>b</sup>	Чужеродные ионы	Применение	Ссылка
V(IV), V(V)	Метилтимоловый синий и бромат	–	1.0–150 5.0–100	0.5, 3.8	2.80	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Сухое молоко, рис и вода	[27]
V(IV), V(V)	SPADNS и бромат	–	1.0–200 5.0–150	0.7, 3.5	2.80	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Сухое молоко, рис и вода	[27]
V(V)	Тионин и бромат	–	0–500	10	2.00	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Стали	[40]
V(IV)	Щелочной синий и бромат	–	100–6000	40	3.47	I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Речная вода, сплавы, синтетические образцы	[31]
V(V)	Понсо С и перекись водорода	–	2–400	0.4	2.00	Al <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Водопроводная вода и сточные воды	[20]
V(V)	DBM-Arsenazo и бромат	Лимонная кислота	0–20	0.003	0.28	Cu <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , I <sup>-</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup>	Сталь и разные продукты питания	[28]
V(V)	Понсо Ксилидин и бромат	SSA	1–15	0.46	3.70	Cr <sup>6+</sup> и Hg <sup>2+</sup>	Водопроводная вода и вода в бутылках	[32]
V(V)	Виктория голубой В и бромат	ТритонХ-100	1–250	0.42	2.40	I <sup>-</sup>	Пресная вода	[33]
V(V)	оксалат малахитового зеленого и бромат	ТритонХ-100	1–100	0.71	2.60	Rh <sup>3+</sup> , Ru <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup>	Пресная вода	[34]
V(V)	Кумассив фиолетовый R150 и бромат	–	20–300	8	2.80	Ru <sup>3+</sup> , I <sup>-</sup>	Пресная вода	[35]
V(V)	RAWL и бромат	Лимонная кислота	0–70	0.407	1.25	Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Пресная вода и морская вода	[36]
V(V)	Янус зеленый и бромат	–	0.5–150	0.11	1.22	Ca <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	разные продукты питания	[29]
V(V)	Целестин синий и бромат	Лимонная кислота	25–1250	6.8	3.75	Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Речная вода, озерная вода и водопроводная вода	[37]
V(IV), V(V)	2,3,4-тригидроксibenзойная кислота и бромат	–	0–0.60	0.011	2.49	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Дождевая вода, рис и пшеница	[38]
V(V)	ТНАРРН и перекись водорода	–	20–120	–	0.56	Br <sup>-</sup> ; цитрат; EDTA; оксалат; фосфат, тартрат	Почва, вода, листья табака и сплав	[20]
V(V)	Азорубин S и бромат	–	2.0×10 <sup>3</sup> – 1.05×10 <sup>3</sup>	0.013	6.87	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Грунтовая вода	[39]
V(IV)	Кумасси бриллиантовый синий R 250 (CBV +) и бромат	СТАБ	10–1.600	3.8	3.40	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Пресная вода	[40]

Таблица 4. (продолжение)

Виды ванадия	Индикатор реакции	Активатор	CR <sup>a</sup>	ПО <sup>b</sup>	RSD% <sup>b</sup>	Чужеродные ионы	Применение	Ссылка
V(V)	N-метил-коричная гидроксамовая кислота (N-MCHA)	–	200–10000	100	0.76	Sn <sup>2+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Пресная вода, почва, моча, фармацевтика и стали	[41]
V(V)	N,N-диэтил- <i>n</i> -фенилендиамин	5-сульфосалициловая кислота	0.02–0.50	0.005	1.60	–	Первичные и отработанные смазочные масла	Настоящая работа

<sup>a</sup> Диапазон калибровки (нг/мл).

<sup>b</sup> Предел обнаружения (нг/мл).

<sup>b</sup> Относительное стандартное отклонение (%) суточной точности.

субстрат, предложенный в настоящем исследовании, легко окисляется (потенциал восстановления  $E_0 = -0,764$ ) в необратимой реакции, образуя стабильное соединение, приводящее к хорошей точности. Кроме того, использование в качестве субстрата N-метилциннамогидроксамовой кислоты отличается хорошей селективностью, поскольку она считается хорошим хелатирующим агентом с металлами [32]. В нескольких методах лимонная кислота была почти обычным активатором. За исключением текущего метода, ни в одном из методов не использовали 5-сульфосалициловую кислоту в качестве активатора. Низкий диапазон калибровки предлагаемого метода (0.02–0.50 нг/мл) оказался сопоставимым только с одним – 0–0.60 нг/мл [28], в то время как в других методах говорилось о большом диапазоне калибровки. Примечательно, что в предлагаемом методе зарегистрирован самый низкий ПО, за исключением одного метода [18], что подтверждает его сверхчувствительность. С другой стороны, суточная точность всех методов, включая предлагаемый, имеет значения RSD <5%. Этот результат говорит о том, что все методы являются точными, что объясняется простотой спектрофотометрических методов. Что касается селективности метода, все описанные методы показали влияние нескольких катионов и анионов, включая металлы, неметаллы и группы. Большинство из этих мешающих факторов были исследованы с использованием предлагаемого метода, и сообщений о влиянии ванадия(V) не было. Этот результат указывает на то, что предлагаемый метод более избирательный, чем другие.

Таким образом, в этой статье описывается оп-

тимизация, проверка и применение нового каталитического спектрофотометрического метода для определения ультра-следового количества ванадия в смазочных маслах. Исследование показало, что среди 28 активаторов 5-сульфосалициловая кислота имеет самую высокую чувствительность, что приводит к пределу обнаружения на уровне нг/мл. Кроме того, использование 5-сульфосалициловой кислоты повысило селективность предложенного метода, поскольку не было зарегистрировано значительного влияния 35 ионов. Примечательно, что лимонная кислота играет первостепенную роль в буферизации среды реакции, способствуя повышению как активации, так и селективности метода. Удовлетворительное восстановление по предлагаемому методу было получено для количественного определения ванадия(V) в исходных и отработанных смазочных маслах. Поскольку предлагаемый метод отличается сверхчувствительностью и хорошей селективностью, его можно рекомендовать для анализа окружающей среды, пищевых продуктов и в промышленности.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Исследовательскому центру перспективных материалов Университета Короля Халида, Саудовская Аравия, за поддержку (номер премии 001/20).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Khaled F. Fawy, Dr. ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-7880-9438>

Aisha I. Al-Sayed, Ms. ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-7076-604X>

Abubakr M. Idris, Prof. Dr., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-4038-4769>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Genç F., Milcheva N.P., Hristov D.G., Gavazov K.B.* A simple cloud point extraction-spectrophotometric method for total vanadium determination using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Chem. Pap.* 2020. V. 74. P. 1891–1901. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01038-8>
2. *Maraschi F., Rivagli E., Sturini M., Speltini A., Profumo A., Caratto V.* Solid-phase extraction of vanadium(v) from tea in fusions and wines on immobilized nanometer titanium dioxide followed by ICP-OES analysis // *Arabian J. Chem.* 2019. V. 12. № 8. P. 1902–1907. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.005>
3. *Ali J., Tuzen M., Kazi T.G.* Green and innovative technique develop for the determination of vanadium in different types of water and food samples by eutectic solvent extraction method // *Food Chem.* 2020. V. 306. P. 125638. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125638>
4. *Stefanova-Bahchevanska T., Milcheva N., Zaruba S., Andruch V., Delchev V., Simitchiev K.* A green cloud-point extraction-chromogenic system for vanadium determination // *J. Molec. Liquids.* 2017. V. 248. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.046>
5. *Souza V.S., Teixeira L.S., Korn M.G.A., Cerqueira U.M., Bezerra M.A.* Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion-breaking // *Fuel.* 2019. V. 242. P. 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.129>
6. *Virgilio A., Nóbrega J.A., Jones B.T., Donati G.L.* Chemical modification in atomic emission: determination of V in lubricant oils by tungsten coil atomic emission spectrometry // *Microchem. J.* 2014. V. 115. P. 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.02.011>
7. *Filho V.R.A., Neto J.a.G.* Evaluation of lubricating oil preparation procedures for the determination of Al, Ba, Mo, Si and V by high-resolution continuum source faas // *Anal. Sci.* 2009. V. 25. № 1. P. 95–100. <https://doi.org/10.2116/ANALSCI.25.95>
8. *Carballo S., Terán J., Soto R., Carlosena A., Andrade J., Prada D.* Green Approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) // *Microchem. J.* 2013. V. 108. P. 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.002>
9. *Souza R.M., da Silveira C.L.P., Aucelio R.Q.* Determination of refractory elements in used lubricating oil by icpoes employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards // *Anal. Sci.* 2004. V. 20. № 2. P. 351–355. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.351>
10. *Amorim F.A., Welz B., Costa a.C., Lepri F.G., Vale M.G.R., Ferreira S.L.* Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques // *Talanta.* 2007. V. 72. № 2. P. 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.015>
11. *He W-y., Wang K-p., Yang J-y.* Spectrophotometric methods for determination of vanadium: a review spectrophotometric methods for determination of vanadium: a review // *Toxicol. Environ. Chem.* 2018. V. 100. № 1. P. 20–31. <https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1428325>
12. *Idris A.M., Said T.O., Brima E.I., Sahlabji T., Alghamdi M.M., El-Zahhar A.A., Arshad M., El Nemr A.M.* Assessment of contents of selected heavy metals in street dust from khamees-mushait city, saudi arabia, using multivariate statistical analysis, cis mapping, geochemical indices and health risk // *Fresen. Environ. Bull.* 2019. V. 28. № 8. P. 6059–6069.
13. *Ali A.Y., Idris A.M., Eltayeb M.A., El-Zahhar A.A., Ashrafi I.* Bioaccumulation and health risk assessment of toxic metals in red algae in sudanese red sea coast // *Tox. Rev.* 2020, in press. <https://doi.org/10.1080/15569543.2019.1697886>
14. *Giusti P., Ordóñez Y.N., Lienemann C.P., Schaumlöffel D., Bouyssiere B., Łobiński R.*  $\mu$ Flow-injection-ICP collision cell ms determination of molybdenum, nickel and vanadium in petroleum samples using a modified total consumption micronebulizer // *J. Anal. Atom. Spectr.* 2007. V. 22. № 1. P. 88–92. <https://doi.org/10.1039/B611542J>
15. *Idris A.M., Alnajjar A.O., Alkhuraiji T.S., Fawy K.F.* Long-term stability test of elemental content in new environmental certified reference material candidates using ICP OES and ICP-SFMS // *Tox. Rev.* 2020, in press. <https://doi.org/10.1080/15569543.2019.1617315>
16. *Chen M., Dong X., Yao L., Song Z., Zhu L.* Sensitive spectrophotometric determination of trace-level Co<sup>2+</sup> in water based on acetate enhanced catalysis of Co<sup>2+</sup> // *Microchem. J.* 2019. V. 146. P. 327–331. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.026>

17. *Pouretedal H., Keshavarz M.* Determination of trace amounts of vanadium by kinetic-catalytic spectrophotometric methods // *Chinese J. Chem.* 2006. V. 24. № 4. P. 557–562. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.864337>
18. *Zhai Q.-z., Zhang X.-x., Huang C.* Kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(V) based on its catalytic effect on the reaction of dbm-arsenazo and potassium bromate // *Spectrochim. Acta Part a: Molec. Biomolec. Spectr.* 2008. V. 69. № 3. P. 911–916. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.05.054>
19. *Shishehbore M.R., Jokar R.* A Kinetic spectrophotometric method for vanadium(V) determination in food samples using a janus green-bromate system // *Anal. Methods.* 2011. V. 3. № 12. P. 2815–2821. <https://doi.org/10.1039/C1AY05369H>
20. *Mastoi G.M., Khuhawar M.Y.* Kinetic spectrophotometric determination of vanadium(V) using Ponceau S // *Eurasian J. Anal. Chem.* 2007. V. 2. № 2. P. 68–77.
21. *Abbaspour A., Mousavi S., Mirza J.R.* Catalytic spectrophotometric determination of vanadium(IV) based on the oxidation of alkali blue by potassium bromate // *Iran. J. Sci. Technol. A.* 2007. V. 31. № 3. P. 231–239. <https://doi.org/10.22099/ijsts.2007.2339>
22. *Ulusoy H.I., Gürkan R.* A novel indicator reaction for the catalytic determination of V(V) at ppb levels by the kinetic spectrophotometric method // *Eclética Química.* 2009. V. 34. № 4. P. 49–64. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702009000400005>
23. *Keyvanfard M.* Kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(V) based on its catalytic effect on the oxidation of victoria blue b by potassium bromate in micellar medium // *World Appl. Sci. J.* 2009. V. 6. № 5. P. 624–629.
24. *Keyvanfard M., Abedi N.* The development of a new kinetic spectrophotometric method for the determination of vanadium(V) based on its catalytic effect on the oxidation of malachite green oxalate by bromate in acidic and micellar medium // *J. Chem.* 2010. V. 7. № 4. P. 1612–1620. <https://doi.org/10.1155/2010/683069>
25. *Keyvanfard M.* Determination of vanadium(v) by kinetic-catalytic spectrophotometric method using the oxidation of commassive violet R 150 by Bromate // *Asian J. Chem.* 2010. V.22. № 3. P. 1729–1735.
26. *Ji H., Sha Y., Xin H., Li S.* Determination of trace vanadium(V) in seawater and fresh water by the catalytic kinetic spectrophotometric method // *J. Ocean Univ. China.* 2010. V. 9. № 4. P. 343–349. <https://doi.org/10.1007/s11802-010-1708-y>
27. *Gürkan R., Gürkan O.* Catalytic-kinetic spectrophotometric determination of vanadium(V) based on the celestine blue-bromate-vanadium(V)-citric acid reaction // *Rare Metals.* 2011. V. 30. № 4. P. 348. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0396-0>
28. *Mohamed a.A., Mubarak a.T., Fawy K.F., El-Shahat M.F.* Highly sensitive kinetic spectrophotometric determination of vanadium based on the oxidation of 2,3,4-trihydroxybenzoic acid with bromate // *Monatshefte für Chem.-Chem. Month.* 2012. V. 143. № 4. P. 527–534. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0619-y>
29. *Bağda E.* Determination of vanadium in groundwater samples with an improved kinetic spectrophotometric method // *Environ. Technol.* 2014. V. 35. № 9. P. 1165–1174. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.864337>
30. *Gürkan R., Emektaş C.* Micellar Sensitized catalytic kinetic spectrophotometry for highly accurate and reproducible determination of V(IV) and V(V) // *Rare Metals.* 2014. V. 33. № 4. P. 466–478. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0240-4>
31. *Chalapathi P., Prathima B., Rao Y.S., Ramesh G., Reddy A.V.* Catalytic and kinetic spectrophotometric method for determination of vanadium(V) by 2,3,4-trihydroxyacetophenonephenylhydrazone // *J. Saudi Chem. Soc.* 2014. V. 18. № 6. P. 882–892. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.007>
32. *Rajput S.K., Patel A., Bapat K.N.* Spectrophotometric Determination of vanadium(V) using N–methyl cinnamo hydroxamic acid as reagent // *Chem. Mat. Res.* 2016. V. 8. № 7. P. 8–16.
33. *Kishore Nadkarni R.A.* Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products liquid fuels, and lubricants: ASTM International west conshohocken, manual 44 of ASTM's Manual Series. 2007.
34. *Bontschev P., Evtimowa B.* Complex activators in analytical catalytic reactions // *Microchim. Acta.* 1968. V. 56. № 3. P. 492–498. <https://doi.org/10.1007/BF01224054>
35. *Laszakovits J.R., Patterson A., Hipsher C., MacKay A.A.* diethyl phenylene diamine (DPD) oxidation to measure low concentration permanganate in environmental systems // *Water Res.* 2019. V. 151. P. 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.031>
36. *Bontchev P.* Catalytic reactions – II: Activation // *Talanta.* 1972. V. 19. № 5. P. 675–685.
37. *Ensafi A.A., Keyvanfard M.* Kinetic-spectrophotometric determination of tellurium(IV) by its catalytic effect on the reduction of thionine by sodium sulfide in cationic micellar medium // *Intern. J. Environ. Anal.*

- Chem. 2003. V. 83. № 5. P. 397–404. <https://doi.org/10.1080/0306731031000099792>
38. Rubio S., Pérez-Bendito D. Micellar media in kinetic determinations // *Anal. Chim. Acta.* 1989. V. 224. P. 185–198. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86558-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86558-7)
39. Thompson M., Ellison S.L., Wood R. Harmonized Guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report) // *Pure Appl. Chem.* 2002. V. 74. № 5. P. 835–855. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835>
40. Linshan B., Wei Z., Xinhua L., Laiping L. Kinetic spectrophotometric determination of vanadium in steels based on the catalytic oxidation of thionine by potassium bromate // *Rare Metals.* 2007. V. 26. № 1. P. 85–88. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60033-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60033-3)
41. Rajput S.K., Patel A., Vapat K.N. Spectrophotometric determination of vanadium(V) using N-methyl cinnamo hydroxamic acid as reagent // *Chem. Mater. Res.*, 2016, V. 8. № 7. P. 8.