

## МЕТОД ВІДДІЛЕННЯ СУЛЬФАМАТ-ЙОНІВ

**В.І. Максін<sup>1</sup>**, доктор хімічних наук

**О.З. Стандритчук<sup>1</sup>**, кандидат хімічних наук

**В.В. Максін<sup>2</sup>**, науковий співробітник,

**А.Д. Варганова<sup>1</sup>**, аспірант\*

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України

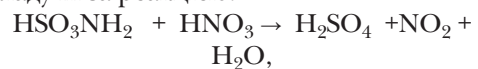
<sup>2</sup>УкрНДІ нанобіотехнологій і ресурсозбереження

Запропоновано метод відділення сульфамат-йонів з водних розчинів. У основі методики лежить високоселективна реакція сульфамат-йонів з йонами ртуті(II), яка призводить до утворення нерозчинного білого осаду. Це дозволяє кількісно відокремити сульфамат-йони та йони ртуті від розчину. Одночасно підвищується чутливість (0,05 мг/см<sup>3</sup>) метода та селективність відділення, з похибкою в межах 1÷3 %, у сильно забарвлених та концентрованих розчинах фонових електролітів.

**Вступ.** Сульфамінова кислота та її солі (сульфамати), як сполуки з унікальними фізико-хімічними властивостями [1–4], становлять науковий і практичний інтерес. Вони широко використовуються в гальваніці, ядерній технології, енергетиці, сільському господарстві, а також в аналітичній хімії для визначення нітрит-йонів, хлорид-йонів і ацидиметрії [5,6], де проблема концентрування, відділення і визначення сульфамат-йонів до останнього часу залишається актуальною.

З літературних джерел відомо декілька методів визначення вмісту сульфамінової кислоти як без розкладу, так і шляхом розкладу останньої фізичними або хімічними методами. Досить часто сульфамінову кислоту відокремлюють шляхом висоловвання сульфатною [7] та нітратною [2] кислотами. Але для цього необхідні великі кількості названих кислот. Недоліком є низька селективність висоловвання і недостатньо глибоке відділення. Як правило, в

розчині залишається до 0,01 моль/дм<sup>3</sup> сірчаної, або до 0,1 моль/дм<sup>3</sup> нітратної кислот. Крім того, висоловвання концентрованою азотною кислотою призводить до втрат сульфамат-йона за рахунок розкладу їх за реакцією:



з утворенням сульфатної кислоти та агресивних оксидів азоту.

Відділення залишків розчиненої сульфамінової кислоти після нітратного висоловвання в концентрації ~0,1 моль/дм<sup>3</sup> пропонується шляхом її розкладу в кубових розчинах ультрафіолетовим або радіоактивним випромінюванням [2]. Однак швидкість цих реакцій досить повільна. Період піврозпаду сульфамінової кислоти при опроміненні в 10М розчині нітратної кислоти складає 95 хв, а в 3М розчині нітратної кислоти – 38 хв.

Сульфамінова кислота також може бути відокремлена традиційними метода-

\*Науковий керівник – професор В.І. Максін.



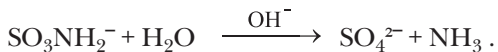
ми розділення сумішей, зокрема, шляхом випаровування і кристалізації її розчинів. Але селективність методу бажає бути кращою, що призводить до значних втрат сульфамат-йонів за рахунок гідролізу, особливо за підвищених температур [8] з утворенням гідросульфату амонію:



Отже, запропоновані методи відділення сульфамінової кислоти є непридатними для застосування в аналітиці, оскільки їх можна використовувати лише для часткового відділення сульфамінової кислоти із технологічних розчинів.

В аналітичній хімії, зазвичай, для відділення або усунення заважаючої дії сульфаматів-йонів застосовують хімічні методи розкладу останніх. Найчастіше використовується розкладання сульфаматів-йонів під дією нітритів у кислому середовищі [5, 6, 9] до сульфатної кислоти (ді азотування) за реакціями:

$\text{SO}_3\text{NH}_2^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
або гідролітично [10] до солей амонію з відгонкою та вловлюванням  $\text{NH}_3$  :



Точку еквівалентності титрування встановлюють за надлишком нітриту [11], або продуктів реакції, визначаючи кількість отриманих сульфатної кислоти [7], газоподібного азоту [9,12] чи амоніаку [10]. Однак, незважаючи на простоту і доступність, ці методи низькоселективні, мають похибку 1–3% і чутливість 5 мг/дм<sup>3</sup> сульфамат-йонів. Відділенню заважають йони, що утворюють нерозчинні сполуки з сульфатами та окисники і аміни. Для визначення малих кількостей сульфаматів (<5 мг/дм<sup>3</sup>) запропоновано методику амперметричного титрування в присутності йонів уранілу [13], що потребує дефіцитних реактивів і коштовного обладнання. Визначенню заважають також нітрати, фосфати, луи, йони Са,

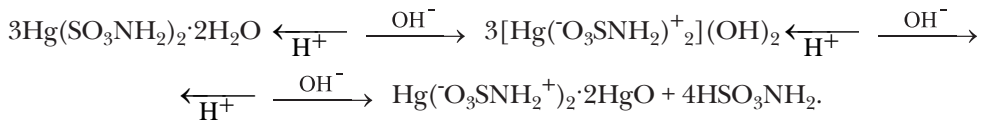
Ba, Sr, Pb. Похибка відділення складає 0,76–1 %.

Метою нашої роботи є підвищення чутливості і селективності відділення сульфамат-йонів для вирішення задач в аналітичній практиці контролю об'єктів, що містять сульфамінову кислоту та її солі.

В основі методики відділення сульфамат-йона лежить високоселективна реакція сульфамат-йонів з йонами Hg (II), яка призводить до утворення білого осаду зворотно розчинного в присутності хлорид-йонів [14].

Для обґрунтування запропонованого методу відділення сульфамат-йонів наведено наші попередні дослідження [15–17], що підтверджують дуже високу розчинність сульфаматів практично усіх металів, особливо перехідних з VIII підгрупи – Fe (II), Co (II) та Ni (II), здатних до утворення стійких перенасичених розчинів, за винятком сульфамату ртуті (2), який випадає у вигляді білого, практично нерозчинного у воді осаду та металів, здатних до суттєвої поляризації електронного оточення сульфамат-йона, що мають великий власний термохімічний радіус і схильні до гідролізу. В таких випадках відбувається закріплення характерної для низьких температур цвіттер-йонної структури  $^+\delta\text{H}_2\text{NSO}_3^{-(\delta+1)}$  замість розкритої структури сульфамат-йону  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$  з перерозподілом електронної щільності на катіон і вирівнюванням термохімічних радіусів. Зокрема, для останніх виокремлених, розчинність у порівнянні з більшістю солей сульфамінової кислоти є значно меншою і знаходиться, приблизно, на рівні самої  $\text{HSO}_3\text{NH}_2$  – 22,4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Наприклад, у ряду катіонів Cu (II), Sn (II), Ag (II), Hg (II), де здатність відтягувати електронну щільність “на себе” збільшується, розчинність у воді складає всього 73,5, 21,4 і 8,8 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ , відповідно, а сульфамат ртуті (II) є практично нероз-

чинним  $-6 \times 10^{-3}$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  [15]. Останнє також може бути обумовлене тією особливістю йонів  $\text{Hg}^{2+}$ , які за здатністю до перерозподілу електронної щільності свого оточення спроможні окиснювати навіть  $\text{NH}_4^+$ -йони. В такому випадку і в сульфаматі ртуті (II) електронна щільність ще сильніше зміщуватиметься до катіону,



У подвійній сполуці  $\text{Hg}(\text{O}_3\text{SNH}_2)^+ \cdot 2\text{HgO}$  співвідношення йонних радіусів  $r_i(\text{Hg}^{2+}, aq) : r_i(\text{O}_3\text{SNH}_2^+) \rightarrow 1$ , тобто виконується умова, за якої сполука є малорозчинною. Отримані нами раніше дані [15] добре узгоджуються з даними [18], де підтверджується статус сульфамат ртуті як малорозчинної у воді сполуки, залишковий вміст якої у маточному розчині при рН 0,6–1,2 і 298 К становить, приблизно,  $1,4 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> або  $\sim 6 \cdot 10^{-3}$  мас. % у перерахунок на чистий  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакція осадження йонів  $\text{Hg}$  (II) сульфамат-йонами є високо-селективною, оскільки сульфамат ртуті (I) та всі інші сульфамати металів добро розчиняються у воді. Нами також встановлено [1], що в присутності надлишку хлорид-, бромід-, ціанід- і тіоціанат-йонів сульфамат ртуті не утворюється. Зазначене робить сульфамат-йон селективним індикатором на катіони  $\text{Hg}$  (II) і навпаки, що може бути використаним в якісному і кількісному аналізі, наприклад, в меркуриметрії замість дорогого і небезпечного для довкілля індикатора нітроприсида натрію [14].

**Методика експерименту.** Сульфамат-йони осаджуються нітратом двовалентної ртуті з утворенням осаду сульфамата ртуті погано розчинного у воді. Цей осад відділяють від маточного розчину, промивають

неминуче знижуючи гідратацію аніону. Це при тому, що йони  $\text{Hg}^{2+}$  й так мають власну високу здатність до гідролізу ( $\text{pH} \geq 1,3$ ). У результаті утворений сульфамат ртуті  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  може піддаватися гідролізу навіть за рахунок власної кристалізаційної води за схемою:

розчином нітратної кислоти (рН 1,5–1), висушують і визначають масу. Висушений осад розчиняють у присутності хлорид-йону, далі в отриманому розчині титрують сульфамінову кислоту розчином нітриту натрію з йод-крохмальним індикатором і визначають ефективність відділення.

У роботі використано такі реактиви і розчини: сульфамат міді  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.) – 30,12% водний розчин; нітрат ртуті  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а) – 25,0 % водний розчин; соляна кислота  $\text{HCl}$  (х.ч.) з густиною 1,19 г/см<sup>3</sup>; нітрит натрію  $\text{NaNO}_2$  (ч.д.а.) – 0,1% водний розчин; вода дистильована; індикатор – йодид-крохмальний папірець.

До розбавленого розчину сульфамата металу додавали розчин нітрату ртуті до повного осадження сульфамат-йонів. Повноту осадження перевіряли шляхом додавання до освітленої частини розчину 1 краплі розчину нітрату натрію. Відсутність каламуті свідчить про повне осадження сульфамат-йонів. Далі додають невеликий надлишок нітрату ртуті, відокремлюють утворений осад фільтруванням. Воронка з фільтром переноситься на мірну колбу, де осад змивають  $\sim 10$  см<sup>3</sup> конц.  $\text{HCl}$ , промивають дистильованою водою і доводять до мітки. Концентрацію сульфамат-йона визначали за титруваннями стандартним розчином нітриту натрію з зовнішнім



йодид-крохмальним індикатором. Розрахунок концентрації  $\text{SO}_3\text{NH}_2^-$  проводився за результатами мінімум трьох бездоганих титрувань згідно формул, прийнятих у титрометричному аналізі [5,6,9].

З'ясування можливості відділення сульфамат-йонів в інших реактивних солях і сульфаматних електролітах здійснювалось аналогічно. Для дослідів використовували як товарні, так і доочищені перекристалізацією сульфамати. Найкраще доочищеною перекристалізацією піддаються сульфамінова кислота і сульфамати натрію, калію, кальцію, барію та міді.

Наважку сульфамату натрію поміщають у мірну колбу на  $500 \text{ см}^3$ , доводять до мітки водою. Далі, в стакан для титрування переносять  $5 \text{ см}^3$  приготовленого розчину, розбавляють його водою до  $50 \text{ см}^3$  і підкислюють азотною кислотою до рН 1,0. Підкислені проби обробляють нітратом ртуті до повного осадження сульфамат-йонів. Одержані осадки відокремлю-

ють фільтруванням, розчиняють  $\sim 10 \text{ см}^3$  конц.  $\text{HCl}$  і титрують розчином нітриту натрію із зовнішнім йодид-крохмальним індикатором.

**Результати та їх аналіз.** Результати дослідів наведено в табл. 1 Для порівняння показано результати відділення сульфамату за методикою [6]. Як видно з даних таблиці, запропонований авторами метод дозволяє більш точно відділяти сульфамат-йони в представлених розчинах.

Нами було досліджено вплив рН на відділення сульфамат-йона (рис.). Для цього використовували азотну та сірчану кислоти. На рис. показано вплив кислотності проби сульфамату натрію перед введенням нітрату ртуті на середню помилку відділення сульфамат-йонів (рис., а) та перевитрати нітрату ртуті, необхідного для повного відділення сульфамат-йону в вигляді осаду (рис., б). На рис. 1 видно, що оптимальними є кислотність розчинів з рН 1,5–0, а реагент для підкислення – азотна кислота.

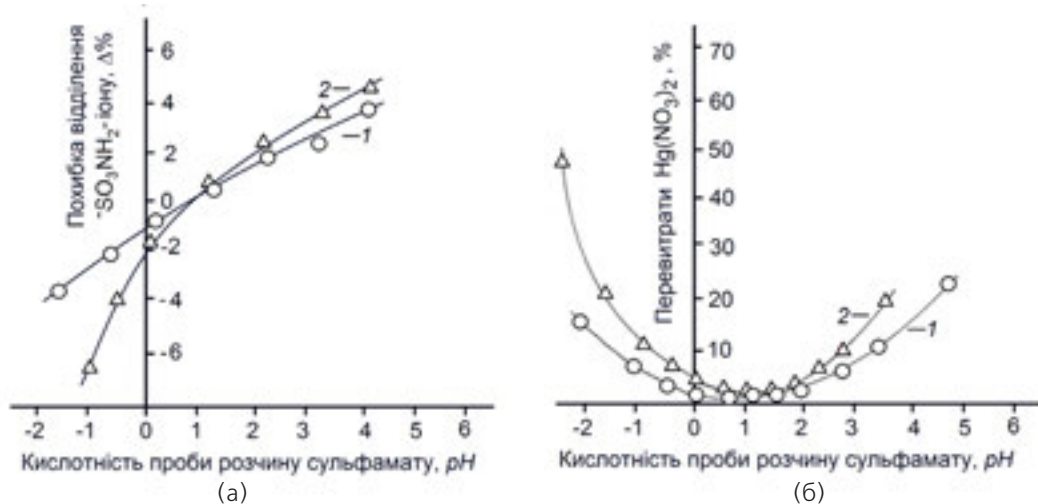
**Таблиця 1. Результати відділення сульфамат-йонів при аналізі реактивних солей сульфамінової кислоти**

Вихідний реактив	Введено сульфамату, г	Відділено г (похибка, %)		Використаний розчин галогеніду
		методика авторів	методика згідно [6]	
$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , кристали	0,1863	0,1919 (+2,98)	0,2086 (+11,97)*	$\text{HCl}$ (конц.)
$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2015	0,1975 (-1,99)	0,2157 (-7,05)*	$\text{HBr}$ (конц.)
$\text{Co}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1886	0,1906 (+1,06)	0,2006 (+6,36)*	$\text{NaCl}$ (насич. за $20^\circ\text{C}$ )
$\text{Pb}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2451	0,2468 (+0,69)	0,2500** (+2,04)	$\text{KCl}$ (насич. за $20^\circ\text{C}$ )
$\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	0,2214	0,2196 (-0,86)	0,2238 (+1,08)**	Суміш $\text{KCl}$ : $\text{NaCl}$ (1:1)
$\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2043	0,2104 (+3,00)	0,2470 (+20,09)***	$\text{HCl}$ (конц.)
$\text{NH}_4 \text{SO}_3\text{NH}_2$	0,1937	0,2004 (+3,46)	0,2096 (+8,21)***	$\text{NaCl}$ : $\text{KBr}$ (1:1)
$\text{Na SO}_3\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1894	0,1879 (-0,79)	0,1912 (0,95)****	$\text{KBr}$ (насич. за $20^\circ\text{C}$ )

\* Відділенню за методикою [6] заважають кольори йонів  $\text{Cu}$  та  $\text{Ni}$

\*\* Відділенню за методикою [6] заважають домішки сульфатів  $\text{Ba}$  та  $\text{Pb}$

\*\*\* Відділенню за методикою [6] заважають йони  $\text{Fe}$  та  $\text{NH}_3$



**Рис.** Вплив кислотності проб сульфамат-вмісного розчину на похибку відділення  $\text{SO}_3\text{NH}_2$ -йону (а) та перевитрати  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (б) з використанням для підкислення: 1 – азотної кислоти, 2 – сірчаної кислоти

Для визначення чутливості методу готували по 1000 см<sup>3</sup> розбавлених розчинів сульфамату натрію. Вміст сульфамат-йонів у розчинах змінювався від 0,05 до 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>. Кожний дм<sup>3</sup> приготовлених розчинів обробляли нітратом ртуті при pH 1,0 і відділяли сульфамат-йони за описаною вище методикою. Одержані результати наведено в табл. 2.

Перевірку селективності запропонованої методики відділення сульфамат-йонів у присутності різних електролітів, коли відділення відомими методами практично

вважалося неможливим, здійснювали аналогічно описаних вище процедур і при заявлених оптимальних значеннях pH розчину. Для виявлення перешкоджаючого впливу аніонів замість дистильованої води проби перед додаванням нітрату ртуті вихідну пробу розбавляли 50 см<sup>3</sup> 20% водних розчинів сульфатів, нітратів або ацетатів металів. Отримані результати наведено в табл. 3.

Для відділення сульфамат-йонів використовували також інші розчинні солі ртуті, зокрема, ацетат і сульфат ртуті(II).

**Таблиця 2.** Результати відділення сульфамат-йонів із розбавлених розчинів

Вміст у вихідних розчинах $\text{SO}_3\text{NH}_2$ -йон/дм <sup>3</sup>	Введено: г сульфамат-йонів на дм <sup>3</sup> розчину	Відділено г сульфамат-йонів, з розрахунку на дм <sup>3</sup> , в пробах:				Похибка відділення, %
		№ 1	№ 2	№ 3	середнє значення	
$5,20 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,051	0,053	0,052	0,052	3,85
$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,090	0,105	0,103	0,103	2,91
$5,20 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,517	0,507	0,497	0,507	1,38
$1,04 \cdot 10^{-2}$	1,00	1,015	1,006	1,032	1,018	1,77
$5,20 \cdot 10^{-2}$	5,00	5,037	5,043	5,060	5,048	0,95



Таблиця 3. Результати відділення сульфамат-йонів у присутності фонових електролітів

Фоновий електроліт, і його концентрація в пробі для аналізу	Введено: $\text{SO}_3\text{NH}_2^-$ , г	Відділено: $\text{SO}_3\text{NH}_2^-$ , г	Середнє відхилення, г	Похибка відділення, %
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 20% водний розчин	0,1234	0,1195	- 0,039	3,15
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 20% водний розчин	0,1234	0,1202	- 0,032	2,59
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 20% водний розчин	0,1234	0,1210	- 0,024	1,95
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 10% водний розчин	0,2463	0,2414	- 0,054	2,17
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5% водний розчин	0,2468	0,2431	- 0,037	1,50
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 20% водний розчин	0,2468	0,2547	- 0,079	3,20

Однак їх використання призводить до більших похибок відділення та ускладнень при аналізі у присутності катіонів, які утворюють нерозчинні сульфати, що частково абсорбують сульфамат-йон і, крім того, вони більш дефіцитні та вартісні у порівнянні з нітратом ртуті-(II).

#### Висновки

Використання запропонованої методики відділення сульфамат-йонів забезпечує такі переваги:

– підвищується чутливість метода до  $0,05 \text{ мг/см}^3$  з похибкою відділення сульфамат-йонів за оптимальних умов у межах  $1\div 3 \%$ ;

– значно збільшується селективність відділення в присутності маскуючих аніонів та катіонів;

– усувається багато перешкоджаючих факторів, що унеможлилювали відділення вже відомими методами, зокрема, забезпечується можливість відділення в сильно забарвлених і концентрованих розчинах фонових електролітів;

– забезпечується заміна вартісного і не зовсім безпечного для екології довкілля індикатора нітропрусиду-натрію та інших на доступніші і дешевші солі сульфамінової кислоти.

#### Література

1. Стандритчук О.З. Физико-химия процессов и технология получения реактивной сульфаминовой кислоты и ее солей: Автореф. дис... канд. хим. наук. – К., 1990. – 20 с.
2. Gray L.W. Rapid dissolution of plutonium metal in sulfamic acid followed by conversion to a nitric acid medium // Nucl. Technol. – 1981. – **52**, № 1. – P. 66–72.
3. Пат. 3125414 США, НКИ 23 – 166. Production of sulfamic acid / Gilbert E.E., Nychka R.H. – Опубл. 17.03.64.
4. Zukel J.W., Eddy C.O. Present use of herbicides on highways // Weeds. – 1958. – **6**, №1. – P. 61–63.
5. Sibert J., Chalabala M. Herstellung und Anwendung von Titrationstabletten mid Amidoschwefelsaure // Pharmazie. – 1973. – **28**, № 4. – S. 234–23
6. Объемный анализ / Кольцгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. – М.: Госхимиздат. – 1661. – **3**. – 840 с.
7. Cupery M.E. Sulfamic acid – a nev industrial chemical. – Ind. Eng. Chem. – 1938. – **30**. – P. 627–630.

8. Максін В.И., Стандритчук О.З. Кинетика и механизм гидролиза сульфаминовой кислоты // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 6. – С. 974–979.
9. Ostawic M. Analiza techniczna kwasu amidosulfonego / Prace Inst. Min. Wa. Hutu. – 1956. – **28**, № 1. – S. 43-47.
10. Определение сульфаминовой кислоты в сульфатно-сульфаматном электролите родирования // Электродные процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов / Кудрицкая Л.И., Воронина А.И., Нечаева Н.Е., Харьков Л.Б. – К.: Наукова думка, 1980. – С. 111–115.
11. Bilber T. The action of sulfamic acid on isocyanic esters // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – **75**, № 6. – P. 1405–1408.
12. Слюсарская Т.В., Чумак Е.В., Гольгман А.Т. Количественное определение сульфамат- и нитрит-ионов при их совместном присутствии в электролите палладирования // Укр.химич. журн. – 1976. – **42**, № 10. – С. 1084–1087.
13. Hirozawa S.T., Brasted R.C. Amperometric titration of sulfamates with the dropping mercury cathode // Analyt. Chem. – 1953. – **25**, № 2. – P. 221–226.
14. Максін В.И., Стандритчук О.З., Балакирева А.Д. Меркуриметрическое определение хлорид- и бромид-ионов в водных растворах с использованием сульфамат-иона как индикатора / Химия и технология воды. – 2013. – **35**, № 6. – С.459–469.
15. Стандритчук О.З., Максін В.И., Запольский А.К. Термодинамические аспекты растворимости сульфаматов // Журн. физ. химии. – 1989. – **63**, № 9. – С. 2332–2339.
16. Максін В.И., Стандритчук О.З. Розчинність сульфаматів міді та металів підгрупи заліза // Аграрна наука і освіта. – 2006. – **7**, №5/6. – С. 22–29.
17. Максін В.И., Стандритчук О.З. Диаграммы растворимости систем: сульфамат никеля – вода, сульфамат – кобальта – вода // Журн. прикл. химии. – 2007. – **80**, № 7. – С. 1079–1085.
18. Fraser R.-T.M. The Hydroxylamine-sulfur dioxide reaction. Part 1. // J.Chem.Soc. – 1965. – № 3. – P. 1747–1749.

## АННОТАЦІЯ

**Максін В.И., Стандритчук О.З., Максін В.В., Варганова А.Д.** Метод одделення сульфамат-ионов // Биоресурсы и природопользование. – 2015. – **7**, №3–4. – С.28–24.

Предложен метод одделення сульфамат-ионов из водных растворов. В основе методики лежит высокоселективная реакция сульфамат-ионов с ионами ртути (II), которая приводит к образованию нерастворимого белого осадка. Это позволяю количественно одделить сульфамат-ионы и ионы ртути от раствора. Одновременно повышается чувствительность (0,05 мг/см<sup>3</sup>) метода и селективность одделення с погрешностью в пределах 1–3%, в сильно окрашенных и концентированных растворах фоновых электролитов.

## SUMMARY

**V. Maksin, O. Standritchuk, V. Maksin, A. Varganova.** The method of separation of sulfamat-ions // Biological Resources and Nature Managment. – 2015. – **7**, №3–4. – P.28–24.

The method of separation of sulfamat-ions from aqueous solutions. The methodology is highly selective reaction of the sulfamat ions with mercury (II) ions, which leads to the formation of insoluble white sediment. This allows quantitatively separated sulfamat-ions, and ions of mercury from solution. At the same time increases the sensitivity (0.05 mg/cm<sup>3</sup> method) and selectivity of the branch, with an accuracy within 1–3% in heavily stained and concentrated solutions of back.