

**SUMMARY.** The sorption of metal ions on silica with covalently grafted propylthioethyleamine groups was studied. Quantitative sorption is observed at pH 6.5 (Cu), pH 5.5 (Pb), pH 7 (Zn and Cd). It was stated that composition of complexes that are formed at the surface is ML (for Zn and Cd) and ML<sub>2</sub> (for Cu and Pb). The detection limit obtained by sorption concentration is one rate smaller than usual. Atomic-absorption method, based on the preconcentration of ions of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> is offered. The method allows to carry out determination of metal ions in waters at the level of the maximum allowable concentration.

1. Протасова Н.А. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 12. -С. 32—37.
2. Blanco R.M., Villanueva M.T., Sánchez Urza J.E., Sanz-Medel A. // *Analyt. Chim. Acta.* -2000. -**419**. -P. 137—144.
3. Antonio R. Cestari, Claudio Airoidi // *J. of colloid and interface science* -1997. -**195**. -P. 338—342.
4. Mohamed E. Mahmoud. // *Anal. Chim. Acta* -1999. -**398**. -P. 297—304.
5. Wei Xing Ma, Feng Liu, Ke An Li et al. // *Ibid.*

- 2000. -**416**. -P. 191—196.
6. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
7. Luiza N.H. Arakaki, Claudio Airoidi // *Polyhedron.* -2000. -№ 19. -P. 367—373.
8. Пилипенко А.П., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн. 2. -М.: Химия, 1990.
9. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
10. Упор Э., Мохави М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. -М.: Мир, 1985.
11. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. -М.: Химия, 1987.
12. Mohamed E. Mahmoud, Maher M. Osman, Mohamed E. Amer // *Analyt. Chim. Acta.* -2000. -**415**. -P. 33—40.
13. Зайцева Г.М., Стрелко В.В., Зайцев В.М. та ін. // *Укр. хим. журн.* -2000. -**66**, № 6. -С. 92—96.
14. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энци. спр., 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Протектор, 1995.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 20.06.2005

УДК 543.422.3:546.19

**Т.В. Симаненко, А.Б. Вишникін, Л.П. Цыганок**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА (V) В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА 10-МОЛИБДО-2-ВОЛЬФРАМОАРСЕНАТА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ**

Изучены реакции образования и восстановления аскорбиновой кислотой молибдовольфрамовых изополикомплексов и гетерополикомплекса (ГПК) [AsMo<sub>10</sub>W<sub>2</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, а также их взаимодействие с кристаллическим фиолетовым в присутствии неионогенных ПАВ (ОП-10, АЛМ-10). Показано повышение устойчивости разнолигандного ГПК мышьяка по сравнению с молибденовым. Разработана методика определения As (V) в интервале концентраций 10<sup>-7</sup>—10<sup>-6</sup> моль/л ( $\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>), основанная на образовании ионного ассоциата восстановленной формы 10-молибдо-2-вольфрамоарсената с кристаллическим фиолетовым и обесцвечивании избытка красителя при подкислении в мицеллярной среде. Методика использована для определения мышьяка в водах и тальке ( $S_r < 0.07$ ).

Мышьяк присутствует во многих объектах анализа в количествах, которые часто находятся ниже предела обнаружения наиболее распространенных фотометрических методик [1]. Принимая во внимание токсичность соединений мышьяка, необходимо дальнейшее усовершенствование методик определения его низких содержаний. В известной фотометрической методике мышьяк отделяют в виде AsH<sub>3</sub>, а затем определяют при помощи диэтилдитиокарбамата серебра [1, 2]. До-

точно часто в качестве аналитической формы определения мышьяка используется 12-молибдо-мышьяковый гетерополикомплекс (ММК) в восстановленной форме, однако чувствительность в данном случае невысока (~10<sup>-6</sup> моль/л) [1]. Повышения чувствительности можно достичь, применяя концентрирование экстракцией [3, 4], амплификационные методики — определение по атому лиганда (Mo) [5]. Для создания методик, альтернативных по чувствительности атомно-абсорб-

© Т.В. Симаненко, А.Б. Вишникін, Л.П. Цыганок, 2006

ционному определению мышьяка [6], перспективно использование ионных ассоциатов (ИА) гетерополианионов (ГПА) с катионными органическими красителями (ОК) [4, 7]. Ввиду того, что реакция восстановления 12-ММК кинетически замедлена, применение ионных ассоциатов ГПА с ОК является перспективным для проточно-инжекционного определения мышьяка. К примеру, в работе [8] использовали ИА разнолигандного молибдованадиевого ГПА  $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$  с бриллиантовым зеленым.

Показано, что неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) могут использоваться не только для солюбилизации осадков ионных ассоциатов ГПА с ОК, что позволяет заменить органические растворители на водную мицеллярную среду, но и для модификации реакций образования ГПА и их ИА с ОК [9—11].

В данной работе изучено взаимодействие восстановленного аскорбиновой кислотой 10-молибдо-2-вольфрамомышьякового гетерополикомплекса (МВМК)  $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$  с кристаллическим фиолетовым (КФ) в мицеллярных средах НПАВ (ОП-10, синтанол АЛМ-10) и разработана методика определения мышьяка в интервале концентраций  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  моль/л.

Использованы реактивы:  $0.5 \cdot 10^{-3}$  М раствор  $Na_3AsO_4$  готовили из  $As_2O_3$  марки х.ч.;  $0.001$  М растворы  $Na_2MoO_4$  и  $Na_2WO_4$  — из перекристаллизованных препаратов  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  марки х.ч. и  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  марки ч. соответственно;  $2.5$  М и  $0.5$  М  $H_2SO_4$  — из концентрированной кислоты марки х.ч.;  $1\%$ -е растворы аскорбиновой кислоты и НПАВ — растворением  $1.0$  г навески вещества в воде и разбавлением до метки  $100$  мл;  $1 \cdot 10^{-3}$  М КФ — из перекристаллизованного препарата  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  марки ч.д.а. В ходе исследований рН растворов контролировали при помощи иономера ЭВ-74, спектры поглощения регистрировали, используя спектрофотометры СФ-26, Record-M-40, оптическую плотность также измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56.

Как известно, 12-ММК нельзя получить количественно даже в очень большом избытке молибдата [12]. Для получения его восстановленной формы достаточно  $(6—7) \cdot 10^{-3}$  М  $MoO_4^{2-}$  [1]. Использование в качестве реагента смеси молибдата и вольфрамата в соотношении 10:2 приводит к образованию преимущественно ГПА состава  $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$  [13—15]. Полный выход восстановленной формы МВМК достигается, начиная с концентрации реагента  $(C_{Mo} + C_W)$   $(2—3) \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 1).

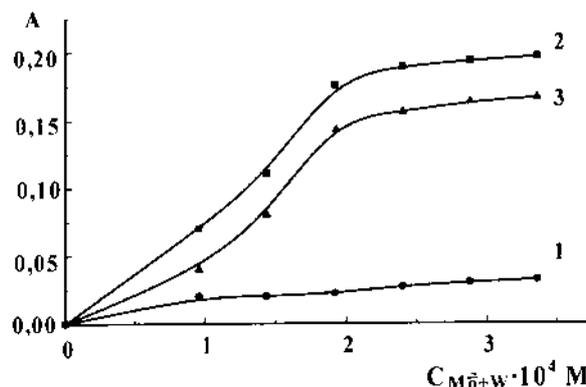


Рис. 1. Зависимость образования ИА КФ с молибдовольфраматом (1), МВМК (2) и  $\Delta A = A_2 - A_1$  (3) от концентрации реагента.  $C_{As} = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{H_2SO_4} = 0.07$ ,  $C_{KФ} = 1.6 \cdot 10^{-5}$  М;  $l = 1$  см.

Использование ионных ассоциатов ГПА с ОК как аналитической формы для определения мышьяка и фосфора целесообразно, учитывая возможность значительного повышения чувствительности и проведения измерений в видимой области спектра. Недостатком их применения является повышение светопоглощения холостых растворов за счет окраски самого красителя и его ИА с изополикомплексами [16]. Устранить данное влияние можно подкислением растворов до рН, при котором несвязанные в ассоциат ионы красителя обесцвечиваются. Изополимолибдовольфраматы более устойчивы по сравнению с изополимолибдатами. В соответствии с этим влияние ИА молибдовольфраматовых изополикомплексов с КФ сложнее устранить простым подкислением растворов.

Найдено, что использование предварительного восстановления аскорбиновой кислотой при нагревании в течение 10 мин на кипящей водяной бане приводит к значительному уменьшению светопоглощения холостых растворов (в 3 и более раз). При нагревании подкисленных растворов молибдовольфраматов, вероятно, образуются комплексы, которые не способны к восстановлению и далее к образованию ионных ассоциатов с ОК. Подобный прием был предложен для устранения поглощения холостого опыта при определении галлия [17] и фосфора [18] в виде восстановленных молибдовольфраматовых ГПА.

Ионный ассоциат МВМК с КФ получали в две стадии. На первой стадии проводили реакцию образования восстановленного ГПА мышьяка. Изучение влияния кислотности на его образование показало, что постоянное и максимальное поглощение наблюдается в интервале рН от

1.0 до 1.7. На второй стадии получали ионный ассоциат МВМК с КФ и солюбилизировали в мицеллярной среде. Для обесцвечивания избытка красителя использовали дополнительное подкисление.

С целью оптимизации условий образования окрашенной формы на втором этапе изучали влияние НПАВ на спектры поглощения всех компонентов изучаемой системы. Спектры растворов красителя КФ ( $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/л) незначительно меняются в присутствии ПАВ: наблюдается небольшое батохромное смещение  $\lambda_{\max}$  катионной формы (591—593 нм) и смещение области рН максимального выхода КФ<sup>+</sup> в более кислую (без НПАВ рН 3.5—5.0; в его присутствии — 2.7—5.0). Наблюдаемые изменения можно объяснить как результат гидрофобного взаимодействия красителя с мицеллами НПАВ.

При изучении влияния НПАВ на состояние ГПА в растворах во всей области УФ-спектра растворов окисленной формы  $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}]^{3-}$  и раствора кристаллической  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  наблюдали повышение поглощения с сохранением положения полос. Размытая малоинтенсивная полоса поглощения в области 320—350 нм становится ярко выраженной. Поглощение МВМК в ближней УФ-области менее интенсивно, чем у чисто молибденового аналога. В присутствии НПАВ для  $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}]^{3-}$   $\epsilon_{350} = 2.9 \cdot 10^3$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup> при ~40 %-м выходе ГПА. Для 12-ММК  $\epsilon_{345} = 1.04 \cdot 10^4$  в водно-ацетоновой среде [12], а для  $[\text{AsVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  в среде НПАВ  $\epsilon_{350} = 1.2 \cdot 10^4$  [19]. Аналогичный эффект наблюдали в спектрах раствора  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ : без НПАВ —  $9.6 \cdot 10^3$ , в его присутствии —  $2.4 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\max} = 320$  нм. Литературные данные —  $\epsilon_{320} = 2.3 \cdot 10^4$  в дибутилкетоне [1].

Полученные результаты и приведенные литературные данные позволяют сделать вывод о том, что в среде НПАВ, аналогично неводным растворителям, растет гидролитическая устойчивость ГПА. Причиной этому является взаимодействие его с НПАВ, который в присутствии  $\text{H}^+$ ,  $\text{Me}^{n+}$  приобретает положительный заряд [20]. Степень диссоциации ГПА уменьшается. Ионы красителя в мицеллах менее доступны для атаки ионами водорода, что может служить объяснением более медленного обесцвечивания и устойчивости катионной формы красителя в ИА в мицеллярной среде по сравнению с водной средой.

Кривая насыщения КФ свидетельствует о том, что и с ГПА, и с изополимолибдовольфраматами образуются ИА средней устойчивости. При обра-

ботке методом сдвига равновесия тангенс угла наклона зависимости  $\lg A_x/(A_x - A_0) = f(\lg C_{\text{КФ}})$  соответствует формальному ступенчатому присоединению 3 и 6 молекул красителя. Для молибдовольфрамата, если предположить образование производных гептамолибдата, состав образующегося соединения можно записать формулой  $(\text{КФ})_6\text{Mo}_{7-x}\text{W}_x\text{O}_{24}$ .

Насыщение КФ при различных значениях кислотности растворов синтезированных 12-вольфрамфосфата, 10-молибдо-2-ванадофосфата, а также полученных в растворе  $\text{H}_4\text{PViMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$  и  $\text{AsMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$  свидетельствуют о том, что достичь молярных коэффициентов выше, чем  $(1.2—1.3) \cdot 10^5$ , в мицеллярной среде НПАВ не удастся. Эти значения ниже, чем полученные в методиках, которые основываются на центрифугировании или флотации аналогичных ИА. Уменьшение числа присоединяемых катионов красителя и чувствительности является общей проблемой использования НПАВ [10, 11]. Мы связываем это с ослаблением кислотных свойств гетерополикислот в мицеллярной среде за счет блокирования части отрицательного заряда при взаимодействии с НПАВ. Как и в органических растворителях или их смесях с водой [19], гетерополикислоты, вероятнее всего, одно- или двухосновны и теряют способность присоединять более одного-двух катионов красителя. Ионам красителя становится сложно вытеснить протоны гетерополикислоты в мицеллах НПАВ. Следует учесть и то, что КФ конкурирует за место в окружении ГПА с псевдокатионами НПАВ— $\text{Me}^{n+}$  [20].

Увеличение избытка красителя незначительно повышает выход ИА, но зато при этом резко возрастает поглощение холостого раствора за счет избытка КФ. Выбранная кислотность явилась компромиссом между желанием максимально обесцветить несвязанные в ИА ионы КФ и необходимостью предохранения МВМК от разрушения в кислой среде. 5 мин нагревания при 30 °С достаточно для обесцвечивания избытка красителя. В дальнейшем увеличение времени нагревания приводит к одновременному небольшому снижению поглощения обоих растворов, но их разность остается уже постоянной.

В оптимальных условиях наблюдается достаточно большая разность светопоглощений растворов ионных ассоциатов МВМК и изополимолибдовольфрамата с КФ. Спектр ИА уширен по сравнению со спектром холостого раствора, поэтому максимум отклонения от аддитивности приходится на 540 нм (рис. 2).

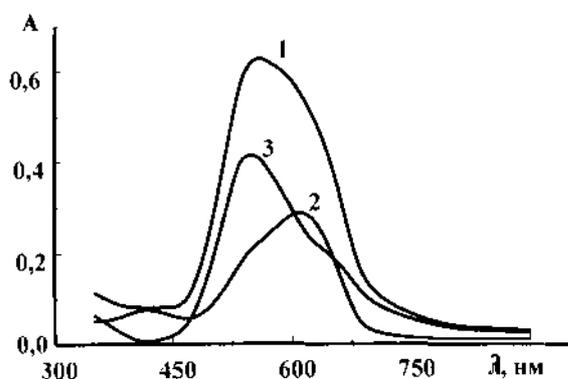


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ассоциата КФ-МВМК (1); КФ-молибдвольфрамата (2);  $\Delta A = A_2 - A_1$  (3).  $C_{As} = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{Mo+W} = 2.2 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{H_2SO_4} = 0.07$ ,  $C_{KФ} = 1.6 \cdot 10^{-3}$  М;  $l = 1$  см.

На основании полученных данных были выбраны оптимальные условия образования ассоциата МВМК с КФ и разработана методика определения мышьяка (V).

Градуировочный график строили согласно следующей методике. В мерные колбы на 25 мл вносили аликвоту раствора  $Na_3AsO_4$ , содержащую от 0.2 до 2.0 мкг мышьяка, 4 мл  $10^{-3}$  М раствора  $Na_2MoO_4$ , 0.8 мл  $10^{-3}$  М раствора  $Na_2WO_4$ , 0.5 мл 0.5 М раствора  $H_2SO_4$  и 1 мл 1 %-го свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляли водой до 20 мл, нагревали 10 мин на кипящей водяной бане и охлаждали. Вносили 1 мл 1 %-го раствора АЛМ-10 (ОП-10), 0.6 мл  $10^{-3}$  М раствора КФ и 0.5 мл 2.5 М  $H_2SO_4$ , разбавляли водой до метки, выдерживали 5 мин на водяной бане (30 °С). Фотометрировали при  $\lambda = 540$  нм в кювете с  $l = 1$  см. Уравнение градуировочного графика:  $\Delta A = (1.01 \pm 0.20) \cdot 10^5 \cdot C(As^V)$ , коэффициент корреляции — 0.999.

На определение As(V) сильное мешающее влияние оказывает P(V) ввиду образования им аналогичного ассоциата с  $\epsilon_{540} = 1.31 \cdot 10^5$ . Это можно использовать для совместного определения

P(V) и As(V) после маскирования мышьяка при помощи восстановления его до As(III)  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ , аскорбиновой кислотой. В то же время определению арсенат-ионов не мешают  $SiO_3^{2-}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  (100-кратные избытки),  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $VO_3^{3-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  (50),  $Cu^{2+}$  (10) для концентрации  $AsO_4^{3-}$ , равной  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Разработанная методика была апробирована при определении содержания мышьяка в водопроводной и минеральной водах, вытяжке из талька (таблица).

При анализе водопроводной воды оставляли ее отстаиваться на сутки, минеральную воду дегазировали. Затем отбирали 5 мл воды переносили в колбу на 25 мл, приливали 4 мл  $10^{-3}$  М раствора  $Na_2MoO_4$ , 0.8 мл  $10^{-3}$  М раствора  $Na_2WO_4$ , 0.5 мл 0.5 М раствора  $H_2SO_4$  и 1 мл 1 %-го раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляли водой до 20 мл, нагревали 10 мин на кипящей водяной бане и охлаждали. Вносили 1 мл 1 %-го раствора АЛМ-10 (ОП-10), 0.6 мл  $10^{-3}$  М раствора КФ и 0.5 мл 2.5 М  $H_2SO_4$ , разбавляли водой до метки, выдерживали 5 мин на водяной бане (30 °С). Измеряли оптическую плотность при  $\lambda = 540$  нм в кювете с  $l = 1$  см. При анализе талька навеску образца массой 10 г растворяли по ГОСТу [22] в 5 мл HCl (1:1), выпаривали до солей, обрабатывали 5 мл HCl (1:1), доводили до метки водой (25 мл). Для отделения от P(V) аликвоту анализируемого образца испаряли, сухой остаток растворяли в 15 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляли 0.5 мл 0.2 М раствора сульфат-гидразина, 0.5 мл 4 М KBr, переносили в делительную воронку, прибавляли 3 мл толуола, встряхивали 2 мин. Для полноты отделения экстракцию повторяли еще 2 раза. Органическую фазу промывали 5 мл концентрированной HCl. Реэкстракцию проводили 10 мл дистиллированной воды. Подкисляли реэкстракт 1 мл 0.5 М  $H_2SO_4$ , добавляли 0.002 М раствор перманганата калия до заметного розового окрашивания, избыток которого нейтрализовали при

**Результаты определения мышьяка в реальных объектах ( $P = 0.95$ ,  $n = 6$ )**

Образец	As(V) ( $X_{cp} \pm \Delta$ ), моль/л		$S_r$	Найдено As(V) методом ААС ( $X_{cp} \pm \Delta$ ), мг/кг
	Введено	Найдено		
Водопроводная вода	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$(2.03 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	0.07	—
	$8.00 \cdot 10^{-7}$	$(8.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	0.06	—
Минеральная вода "Царичанская"	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$(1.89 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$	0.06	—
Тальк	—	$0.322 \pm 0.010$ , мг/кг	0.03	$0.306 \pm 0.006$

помощи 0.01 М раствора  $\text{NaNO}_2$ , объем довели до метки 25 мл. Полученный раствор анализировали по описанной выше методике.

В анализируемых водах мышьяк не обнаружен (таблица). Правильность результатов, полученных по разработанной методике, и отсутствие потерь  $\text{As(V)}$  в ходе отделения проверены методом добавок. Разработанная методика пригодна для определения мышьяка в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $S_r$  не превышает 0.07. Методика перспективна для определения мышьяка в присутствии вольфрама.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено реакції утворення та відновлення аскорбіновою кислотою молібдовольфрамових ізополікомплексів та гетерополікомплексу (ГПК)  $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}]^{3-}$ , а також їх взаємодію з кристалічним фіолетовим (КФ) у присутності нейонної ПАР (ОП-10, АЛМ-10). Показано зростання стійкості різнолігандного ГПК арсену в порівнянні з молібденовим. Розроблено методику визначення  $\text{As(V)}$  в інтервалі концентрацій  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  моль/л ( $\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5$  моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$ ), яка базується на утворенні йонного асоціату 10-молібдо-2-вольфрамоарсенату з КФ та обезбарвленні надлишку барвника шляхом підкислення в міцелярному середовищі. Методика використана для визначення  $\text{As(V)}$  у водах та тальку ( $S_r < 0.07$ ).

**SUMMARY.** The reactions of formation and reduction of molybdotungsten isopolyanions and heteropolyanion (HPA)  $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}]^{3-}$  and their interaction with Crystal Violet (CV) in presence of non-ionic surfactants (OP-10, ALM-10) have been studied. Increasing of stability of mixed As (V) HPA was shown as compared with molybdenum HPA. The method of Arsenic(V) determination was developed over the concentration range from  $10^{-7}$  to  $10^{-6}$  mole·l $^{-1}$  ( $\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5$  l·mole $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ ) that is based on the formation of ion association complexes between reduced form of 10-molybdo-2-tungstenarsenate and CV and discoloring of the dye by the acidification in micellar medium. Method was used for the As(V) determination in waters and talc ( $S_r > 0.07$ ).

Днепропетровский национальный университет

Поступила 30.05.2005

1. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. - М.: Наука, 1976.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
3. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 5. -С. 930—956.
4. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 9. -С. 902—920.
5. Малютина Т.М., Саввин С.Б., Орлова В.А. и др. // Там же. -1974. -**29**, № 5. -С. 925—928.
6. Francesconi K.A., Kuehnelt D. // Analyst. -2004. -**129**, № 5. -Р. 373—395.
7. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П. и др. // Журн. аналит. химии. -1984. -**39**, № 6. -С. 965—981.
8. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Быховский Ю.Л., Шереметьев С.В. // Там же. -2002. -**57**, № 9. -С. 994—1004.
9. Вишник А.Б., Цыганок Л.П. // Вісн. ДДУ. Сер. хім. -2003. -№ 9. -С. 103—107.
10. Пилипенко А.Т., Трохименко О.М., Фалендъши Н.Ф. // Химия и технол. воды. -1994. -**16**, № 1. -С. 32—36.
11. Вакулч А.Н., Цыганок Л.П., Вишник А.Б. // Укр. хім. журн. -1998. -**64**, № 8. -С. 53—56.
12. Halasz A., Pungor E. // Talanta. -1971. -**18**, № 6. -Р. 569—575.
13. Цыганок Л.П. // Журн. аналит. химии. -1984. -**39**, № 3. -С. 425—432.
14. Цыганок Л.П., Стаценко В.П., Сорока Л.В. // Журн. неорган. химии. -1974. -**19**, вып. 9. -С. 2418—2421.
15. Цыганок Л.П., Вишник А.Б. Особенности реакций образования и восстановления гетерополикомплексов элементов III-A группы периодической системы. -Днепропетровск: Изд-во Днепроп. гос. ун-та, 1996.
16. Motomizu S., Li Z.-H. // Talanta. -2005. -**66**, № 2. -Р. 332—340.
17. Ткач В.И. Дис. ... канд. хім. наук. -Днепропетровск, 1980.
18. Вишник А.Б., Вишник Е.В., Цыганок Л.П. // Вестн. ДГУ. -1998. -№ 3. -С. 59—63.
19. Вишник А.Б., Аль-Швейят М.И.А., Хлынцева С.В., Чмиленко Ф.А. // Укр. хім. журн. -2004. -**70**, № 6. -С. 1—5.
20. Горнштейн Л.И., Сухан В.В. // Там же. -1996. -**62**, № 3. -С.36—39.
21. Kozhevnikov I.V. // Chem. Rev. -1998. -**98**. -Р. 171—198.
22. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые.