

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_2 (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^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 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. Mohmoud, 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 молибдодвольфрамовых изополикомплексов и гетерополикомплекса (ГПК) $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$, 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^{-7} — 10^{-6} моль/л ($\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$), 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_3 , 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 ($\sim 10^{-6}$ 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 pH 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).

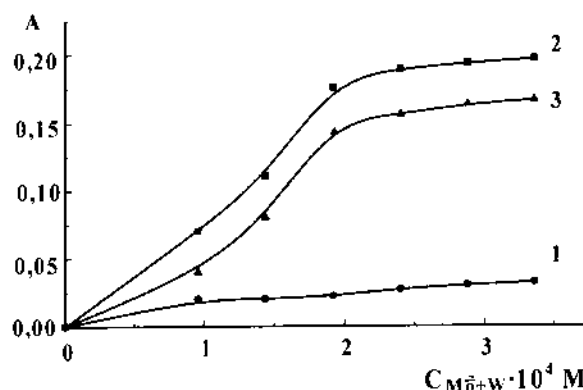


Рис. 1. Зависимость образования ИА КФ с молибдовольфраматом (1), МВМК (2) и $\Delta A = A_2 - A_1$ (3) от концентрации реагента. $C_{As} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{H_2SO_4} = 0.07$, $C_{KФ} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ М; $l = 1$ см.

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 pH, 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 pH 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 λ_{\max} катионной формы (591—593 нм) и смещение области рН максимального выхода КФ⁺ 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⁻¹·л·см⁻¹ 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 H^+ , 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— 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).

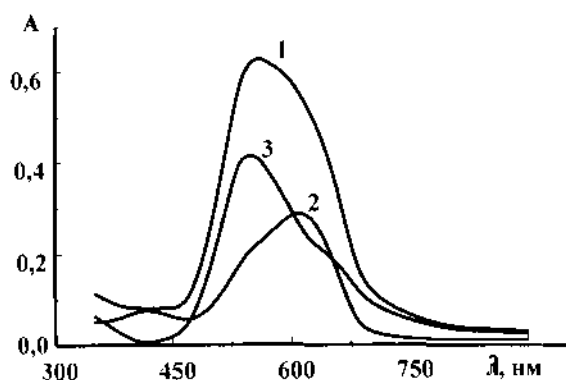


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ассоциата КФ-МВМК (1); КФ-молибдовольфрамата (2); $\Delta A = A_2 - A_1$ (3). $C_{As} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Mo+W} = 2.2 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2SO_4} = 0.07$, $C_{KФ} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ М; $l = 1$ см.

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 ± 0.010 , мг/кг	0.03	0.306 ± 0.006

помощи 0.01 М раствора 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 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 ПАВ (ОП-10, АЛМ-10). Показано зростання стійкості різнолігандного ГПК арсену в порівнянні з молібденовим. Розроблено методику визначення 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 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., Kuehnel 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., Фалендыш Н.Ф. // Химия и технол. воды. -1994. -**16**, № 1. -С. 32—36.
11. Вакулч А.Н., Цыганок Л.П., Вишник А.Б. // Укр. хим. 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. хим. 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. хим. 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.