Діаграма утворення відновленого гетерополікомплексу 10-молібдо-2-вольфрамоарсенату

Т.В.Старова[1], А.Б. Вішнікін[2], Л.П. Циганок[2], В.С. Філіпов[1]

[1]Криворізький державний педагогічний університет: 50086, м. Кривий Ріг, вул. Гагаріна, 54, e-mail: simaneneko@ukr.net
[2]Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара: 49050, вул. Козакова, 22, 16–й корпус ДНУ, e-mail: vishnikin@hotmail.ru

Надійшла: 02 грудня 2010 р./ Прийнята до друку: 17 липня 2011 р.

В статті висвітлено дані про встановлення оптимальних умов одержання відновленого 10-молібдо-2-вольфрамоарсенату у розчині. На основі одержаних даних побудована діаграма утворення синього гетерополікомплексу (ГПК) використання якої дозволяє швидко підібрати pH розчинів ГПК при заданій концентрації молібдат- і вольфрамат-іонів та може бути корисною при розробці методик визначення арсену в різних об'єктах, що містять домішки сполук молібдену та вольфраму, з урахуванням вмісту останніх.

***T.V.STAROVA, A.B. VISHNIKIN, L.P.TSIGANOK, V.S. PHILIPOV** THE FORMATION REDUCED HETEROPOLYCOMPLEX 10-MOLYBDO-2-TUNGSTOARSENATE DIAGRAM – In the article the data about establishment of the optimum conditions of the reduced 10-molybdo-2-tungstoarsenate formation in solution are described. On the basis of the received data the blue geteropolycomplex formation diagram was obtained, the use of that allows quickly to pick up pH solutions of HPK for the set concentration molybdate- and tungstate-ions and can be useful at development of arsenic determination methodologies in different objects that contain the admixtures of molybdenum and tungsten connections, taking into account content of the last.*

Ключові слова: діаграма утворення арсенатних гетерополікомплексів, гетерополікомплекс, арсен

Keywords: the diagram of arsenate heteropolycomplexes formation, heteropolycomplex, arsenic

Арсен та його сполуки є токсичними речовинами, вміст яких у високо чистих речовинах, природних, питних та очищених водах, продуктах харчової промисловості та сільського господарства, об'єктах навколишнього середовища регламентовано на рівні мкг/л, а іноді й менших концентрацій. Відомі методики [1-2] часто не задовольняють потреби аналізу через малу чутливість. Це свідчить про необхідність розробки високочутливих селективних методик визначення арсену. Розробка таких методик часто потребує ускладнення як аналітичних форм, так і самих процедур: розділення, концентрування тощо, а такі прийоми часто приводять до втрати експресності.

Однією з поширених аналітичних форм (АФ) для спектрофотометричного визначення арсенатів є утворені ними молібденові та молібдовольфрамові гетерополіаніони (ГПА) $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$, $AsMo_nW_{12-n}O_{40}^{3-}$ в окисненій (жовтій) або відновленій (синій) формах та їх іонні асоціати (ІА) з катіонами органічних барвників [1-4].

Молібденові ГПА As(V) менш стійкі, ніж їх аналоги з центральними атомами Si(IV), P(V), що потребує введення для його утворення великих надлишків реагенту – MoO_4^{2-}-іонів. Система ускладнюється співіснуванням ГПА та ізополіаніонів (ІПА), в які молібдат-іони трансформуються у кислому середовищі [4-5]. Все це призводить до необхідності чіткого дотримання та контролю оптимальних умов реакцій утворення ГПА. В літературі наводяться дані, що свідчать лише про вивчення впливу однієї з величин: pH при сталій концентрації реагенту або, навпаки, концентрації ліганду при сталому значенні pH.

Підвищити стійкість молібденових ГПА можливо заміщенням декількох атомів молібдену на вольфрам [6-7]. При цьому система ще більше ускладнюється за рахунок утворення змішаних ІПА, подібних за структурою до ГПА та стійкіших за ІПА молібдену. За отриманими раніше даними достатньо введення двох атомів вольфраму для значного підвищення стійкості, при цьому утворюються ІПА на основі молібдату [6-8].

Для спектрофотометричного визначення арсенату частіше застосовують відновлену форму – гетерополісинь (ГПС), яка поглинає випромінювання видимої ділянки спектру. При відновленні ГПА аскорбіновою кислотою (АК) утворюється чотирьох електронна ГПС, наприклад, $[H_2AsMo_4^{V}Mo_6^{VI}W_2O_{40}]^{5-}$, в електронному спектрі якої присутня основна смуга з λ_{max} = 825 нм [9, 10]. При відновленні система ще більше ускладнюється за рахунок паралельного відновлення

молібдовольфрамових ІПА, вплив яких важко усунути через їх вищу стійкість, у порівнянні з молібденовими. Тому успішне використання відновленого молібдовольфрамоарсенату в аналізі потребує детального вивчення умов його утворення: pH розчинів, концентрації реагентів, які необхідні для максимального виходу аналітичної форми (АФ) та мінімального для заважаючих компонентів. Наведені дані свідчать про актуальність оптимізації способів вибору умов максимального виходу АФ для таких складних рівноваг, які існують у розчинах ГПС.

Тому, метою роботи було вивчення одночасного впливу концентрації реагенту ($10MoO_4^{2-}$ + $2WO_4^{2-}$) та pH реакційної суміші на вихід відновленого МВА та побудова діаграми його стану у розчинах.

РЕАКТИВИ, АПАРАТУРА ТА МЕТОДИ, ВИКОРИСТАНІ В РОБОТІ

Для виконання експериментальних досліджень були використані наступні реактиви та їх розчини.

0,05 моль/л розчин Na_3AsO_4 готували з As_2O_3 марки "х. ч." розчиненням наважки 0,9945 г оксиду в розчині лугу NaOH за методикою [11]: 0,1600 г лугу розчинити у 100 мл дистильованої води, додати наважку оксиду, підігріти на водяній бані при постійному помішуванні до повного розчинення. До одержаного розчину додати сульфатну кислоту до встановлення pH 5-6, потім – 10 мл 0,6 моль/л розчину H_2O_2. Дати постояти, після чого прокип'ятити. Розчин охолодити та довести до мітки 100 мл. Для перевірки повного окиснення As(III)→As(V) до 3-4 крапель розведеного розчину солі купрум сульфату додати 1-2 краплі 2 моль/л розчину лугу та 1-2 краплі приготованого розчину. В присутності As(III) випадає жовто-зелений осад. Стандартизацію проводили методом осаджувального титрування [9] розчином плюмбум нітрату в присутності барвника ПАР у амоніачному розчині.

0,001 моль/л розчини Na_2MoO_4 і Na_2WO_4 готували з перекристалізованих препаратів $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ марки "х. ч." і $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ марки "ч." відповідно; 2,5 та 0,5 моль/л H_2SO_4 – з концентрованої кислоти марки "х. ч."; 1%-ві розчин аскорбінової кислоти – розчиненням 1,0 г наважки речовини у свіжопрокип'яченій дистильованій воді і розведенням до позначки100 мл; $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л водний розчин кристалічного фіолетового (КФ) – із очищеного препарату $C_{25}H_{30}N_3Cl$ марки «ч. д. а.», чистоту КФ перевіряли за відомим молярним коефіцієнтом поглинання у етиловому спирті; 1%-ві розчини неіонних ПАР (ОП-10, АФ-12, неонолу) – розчиненням 1,0 г наважки у воді і розведенням до позначки 100 мл.

Електронні спектри поглинання розчинів молібдовольфрамоарсенатної сині (МВАС) та вимірювання оптичної густини проводились на спектрофотометрах СФ-26 (ЛОМО, Росія) та Spekord-M 40 (Німеччина), pH розчинів вимірювали за допомогою Іономіра ЕВ-74 зі скляним та хлоридсрібним електродами.

Методика дослідження оптимальних умов відновлення МВА.

У мірні колби на 25 мл вносили $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчин Na_3AsO_4 (10^{-5} моль/л As), $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчин Na_2MoO_4 та $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчин Na_2WO_4 у співвідношенні 10:2, 0,5 моль/л розчин H_2SO_4 та 1% розчин АК. Додавали дистильовану воду до об'єму 15 мл та ставили колби в киплячу водяну баню на 15 хвилин. Після цього розчини охолоджували, доводили водою до позначки та вимірювали світлопоглинання при λ = 825 нм.

Методика побудови діаграми.

В колби на 25 мл вносили 1 мл $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Na_3AsO_4 ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л As), 0,25 (0,42; 0,58; 0,83; 1,25; 1,67; 2,5) мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину Na_2MoO_4, 0,5 (0,8; 1,2; 1,7; 2,5; 3,3; 5,0) мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Na_2WO_4, змінні кількості (співвідношення 10:2) за табл. 1, 0,5 М розчину H_2SO_4 та 1 мл 1% розчину АК. Додавали дистильовану воду до об'єму 15 мл та нагрівали розчини на киплячій водяній бані впродовж 15 хвилин. Після цього розчини охолоджували, доводили водою до позначки та вимірювали світлопоглинання при λ = 825 нм, ℓ = 5 см.

Пробопідготовка зразка морської капусти до аналізу.

Для аналізу брали наважку морської капусти масою 25 г, розчиняли за ДСТУ [12]: у 5 мл HCl (1:1), випаровували до сухого залишку, розчиняли в 5 мл HCl (1:1), доводили дистильованою водою до позначки 25 мл.

Для відокремлення сполук P(V) витяжку зразка, що аналізується, випаровували у фарфоровій чашці. Екстрагували арсен толуолом у вигляді трихлориду за методикою [1]. Залишок розчиняли в 15 мл концентрованої HCl, додавали 0,5 мл 0,2 моль/л розчину гідразин-сульфату і 0,5 мл 4 моль/л розчину KBr. Переносили у розподільну лійку, додавали 3 мл толуолу, струшували 2 хвилини. Екстракцію повторювали. Промивали органічну фазу 5 мл H_2SO_4. Окиснювали As^{III} до п'ятивалентного 0,002 моль/л розчином калій перманганату (до блідо-рожевого забарвлення), його надлишок нейтралізували 0,15 мл 0,01 моль/л розчином $NaNO_2$. Доводили об'єм дистильованою водою до 25 мл.

Методика визначення вмісту арсену в морській капусті.

У колби на 25 мл вносять аліквоту (10 мл) реекстракту з вмістом As(V) не менше, ніж 18,8 мкг арсену, 0,7 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину MoO_4^{2-}, 1,3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину WO_4^{2-}, 2 мл

© Т.В.Старова, А.Б. Вішнікін, Л.П. Циганок, В.С. Філіпов

0,5 моль/л розчину H_2SO_4, 1 мл 1% свіжоприготованої АК, 5 мл 0,067 моль/л розчину тартратної кислоти, доводять об'єм до 15 мл, нагрівають на киплячій водяній бані 10 хвилин, охолоджують, додають 4 мл $2\cdot10^{-4}$ моль/л розчину КФ. Виливають розчин у стакан з кубиком сорбенту і скляною паличкою видаляють з нього повітря. Перемішують 10 хвилин на магнітній мішалці. Сорбент ретельно промивають дистильованою водою, вимивають ІА 4 мл розчинника, фотометрують при λ = 590 нм, ℓ = 1 см [13].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередні дослідження оптимальних умов отримання окисненої форми МВА показали, що вона утворюється в інтервалі pH 1,0-1,7 при концентрації арсенату 10^{-5} моль/л [8]. Як свідчать дані, наведені на рис 1, оптимальний вихід МВАС дещо вужчий – 1,3-1,8. Це пояснюється утворенням у надлишку молібдату та вольфрамату суміші відновлених молібдовольфрамових ІПА синього кольору. При більшій частці вольфраму утворюються ІПА, близькі за структурою до ГПА [14], а більша частка молібдену продукує утворення змішаних молібдовольфрамових ІПА, і ті, і інші здатні до відновлення. При pH 1,0-1,7 їх поглинання мінімальне, з підвищенням pH воно зростає (рис. 1, крива 2).

Дані, наведені на рис. 2, свідчать про вибіркове відновлення МВА, де ще незначний вплив відновлених ІПА (ІПС) на світлопоглинання розчину МВАС: максимальний вихід спостерігається у вузькому інтервалі концентрацій реагенту – 0,3 - 0,7 моль/л ($2WO_4^{2-}$:$10MoO_4^{2-}$).

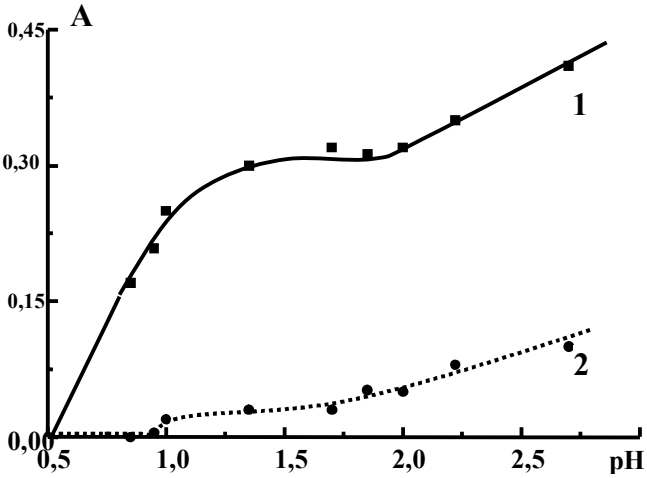

Рис. 1. Залежність утворення відновлених форм МВА (1), ІПК (2) від pH. C_{As}= $1\cdot10^{-5}$ моль/л, C_{Mo+W}= $4{,}8\cdot10^{-4}$ моль/л, C_{AK}= 0,04%, λ = 825 нм, ℓ = 3 см

При подальшому збільшенні концентрації реагенту спостерігається монотонне підвищення оптичної густини розчинів МВАС та ІПС, що пояснюється паралельним процесом відновлення реагенту.

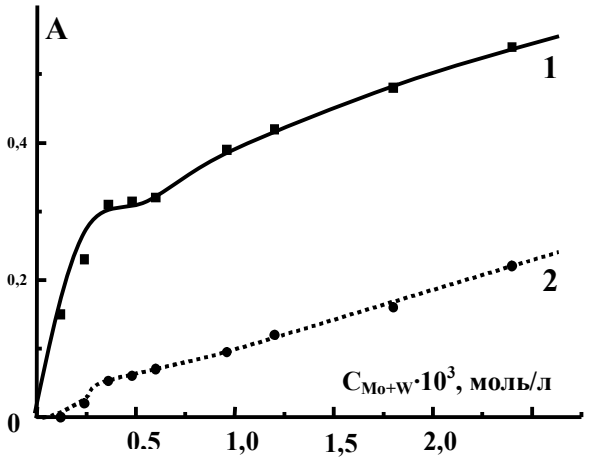

Рис. 2. Залежність світлопоглинання розчинів відновлених форм МВА (1), ІПК (2) від концентрації молібдовольфрамату (співвідношення 10:2). C_{As}= $1\cdot10^{-5}$ моль/л, C_{AK}= 0,04%, $C(H_2SO_4)$= 0,02 моль/л, λ = 825 нм, ℓ = 3 см

Отже, для максимального виходу відновленого МВА необхідно використовувати лише 48-кратний надлишок реагенту (тобто 4-кратний проти стехіометрії), тоді як для жовтого комплексу у водно-міцелярному середовищі його необхідно у 120 разів більше (10-кратний), ніж гетероатома. ІПА молібдовольфрамату відновлюються з утворенням синього комплексу навіть при pH 1,0, де ізополіаніони молібдену вже практично не відновлюється. Отже, інтервал кислотності кількісного утворення МВАС значно вужчий, що можна пояснити умовами відновлення у водному середовищі, де стійкість ГПА до розкладання більша, ніж, наприклад, у водно-міцелярному.

Діаграма утворення та відновлення молібдовольфрамату та молібдовольфрамоарсенату

Одержані дані (рис. 1 і 2) показали вплив кожного з компонентів реакції утворення МВАС. Відомо, що ці фактори впливу взаємнозалежні [14]. Тому було проведено більш детальне вивчення взаємного впливу кислотності та концентрації ліганду ($10MoO_4^{2-}$: $2WO_4^{2-}$) на умови максимального виходу ГПС, а його результати дозволили побудувати діаграму стану МВАС.

Реакції утворення ІПА та ГПА перебігають у кислому середовищі, залежність між концентраціями ліганду MO_4^{2-} і H_3O^+, яку називають функцією кислотності утворення ГПА, розраховуємо так:

$$Z=[H_3O^+]/[L]$$

де L = MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}

Раніше [6-7, 15] було показано, що основною частинкою у розчинах реагенту при співвідношенні C_{Mo}:C_W= 10:2 є монозаміщений гептамолібдат:

$$WO_4^{2-} + 6MoO_4^{2-} + 8H^+ \longrightarrow WMo_6O_{24}^{6-} + 4H_2O$$

$$Z = \frac{8[H^+]}{7[MeO_4^{2-}]} = 1{,}14$$

$AsO_4^{3-} + 2\ WO_4^{2-} + 10\ MoO_4^{2-} + 24\ H^+ \longrightarrow AsMo_{10}W_2O_{40}^{3-} + 12\ H_2O.$

$$Z = \frac{24\,[H^+]}{12\,[MoO_4^{2-} + WO_4^{2-}]} = 2{,}0$$

Виходячи з величини показника Z, розраховували необхідні кількості молібдовольфрамату та кислоти (табл. 1). Задаючи розраховані умови утворення ГПС та ІПС, одержували за зміною світлопоглинання залежності виходу продуктів (рис. 3).

На підставі одержаних залежностей зміни світлопоглинання розчинів продуктів реакції від концентрації H_2SO_4 при різних концентраціях змішаного ліганду (рис. 3) було побудовано діаграму утворення МВАС (рис. 4).

Крива 1 побудована за точками, які відповідають такому співвідношенню H_3O^+ та ($2WO_4^{2-}$ + $10MoO_4^{2-}$), при якому практично не спостерігається утворення та відновлення ГПС та ІПС; крива 2 – спостерігається повне утворення та відновлення МВА при незначному виході ІПС (A<0,05); крива 3 – повністю відновлюється ГПА та паралельно з цим і значна кількість ІПА.

Діаграма (рис. 4) має чотири ділянки. Ділянка А відповідає такому співвідношенню концентрацій ($2WO_4^{2-}$ + $10MoO_4^{2-}$) і H_3O^+, при якому не відбувається утворення та відновлення ГПА та ІПА. На ділянці Б маємо максимальне утворення та відновлення МВА.

Таблиця 1. Концентрації H_2SO_4 та ліганду для утворення ІПК та ГПК, розраховані за величинами Z

$C(H_2SO_4)$, моль/л	0,006	0,01	0,014	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08
C(10Mo+2W), моль/л	0,003	0,005	0,007	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04

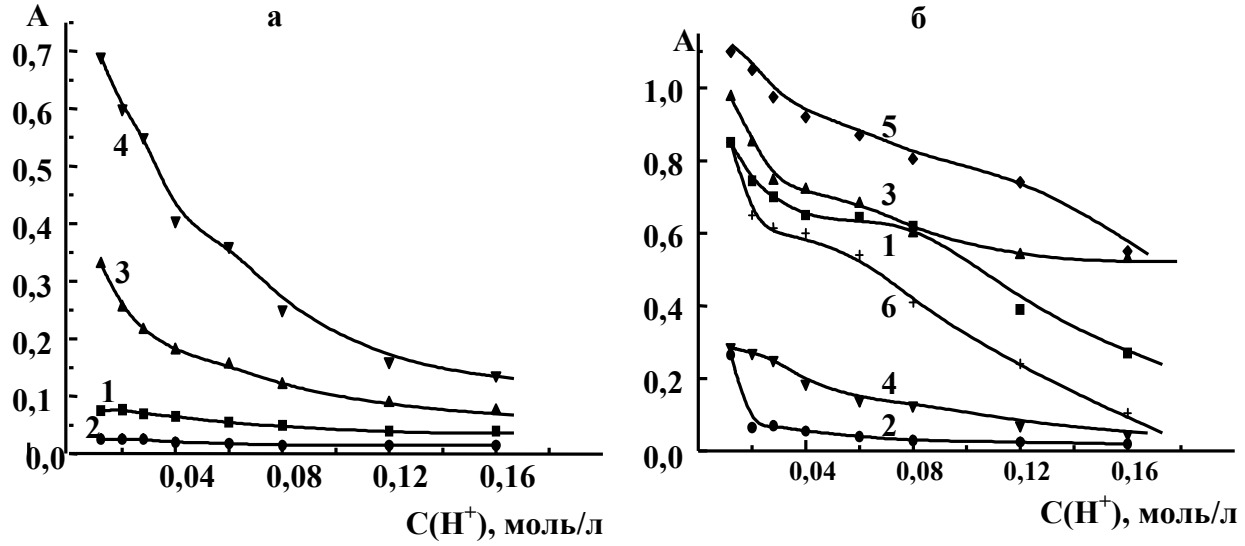

Рис. 3. Залежність виходу МВА-ГПС (**А** – 1, 3, 4; **Б** – 1, 3, 5) та ІПС (**А** – 2; **Б** – 2, 4, 6) від одночасного впливу концентрації кислоти та змішаного ліганду (10Mo : 2W):
А) **1** – C_{Mo+W}= 1,2·10^{-4} моль/л; **2** – світлопоглинання ІПА для умов 1, 3, 4; **3** – C_{Mo+W}= 2,0·10^{-4} моль/л; **4** – C_{Mo+W}= 2,8·10^{-4} моль/л;
Б) **1, 2** – C_{Mo+W}= 4,0·10^{-4} моль/л; 3**, 4** – C_{Mo+W}= 6,0·10^{-4} моль/л; **5, 6** – C_{Mo+W}= 8,4·10^{-4} моль/л; C_{As}= 2,0·10^{-5} моль/л, C_{AK}= 0,04%, λ = 825 нм, ℓ = 5 см

© Т.В.Старова, А.Б. Вішнікін, Л.П. Циганок, В.С. Філіпов

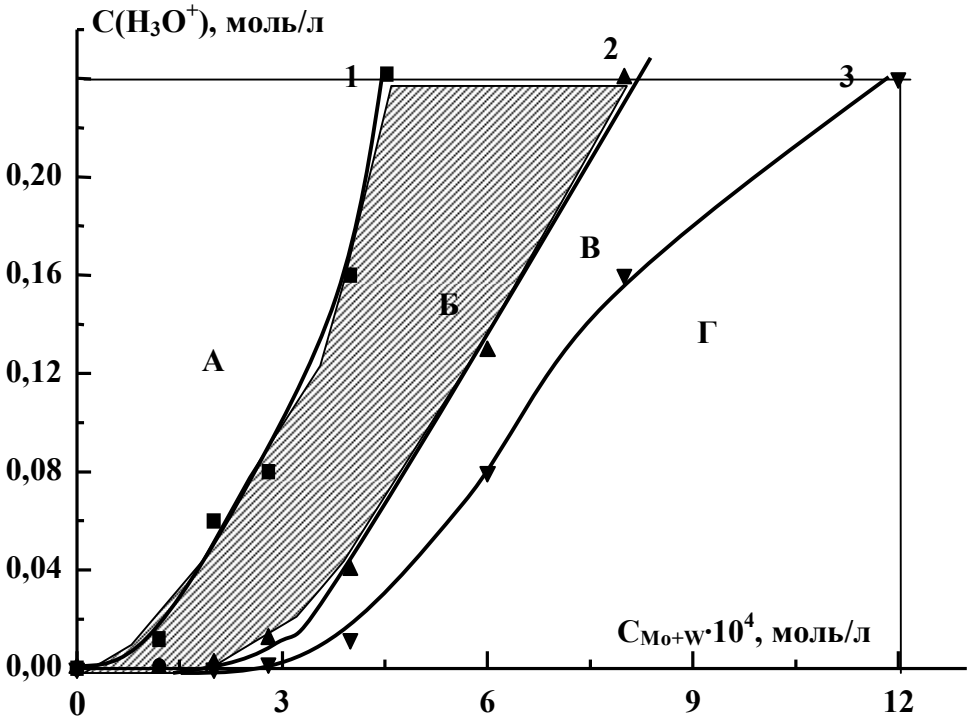

Рис. 4. Діаграма утворення відновленого МВА. C_{As}= 2,0·10^{-5} моль/л, C_{AK}= 0,04%, λ = 825 нм, ℓ = 5 см

Таблиця 2. Результати визначення As(V) у морській капусті (α = 0,95, n = 6)

Об'єкт	Введено As(V), мкг/л	Знайдено As(V) (X ± ΔX)	S_r	Знайдено As(V) методом ААС (X ± ΔX), мкг/кг	S_r
Модельний розчин	30,0	29±1 мкг/л	0,045	–	–
Морська капуста	0,0	42±2 мкг/кг	0,04	39,6±0,6	0,03

"–" – визначення не проводилося

Зі збільшенням концентрації ($2WO_4^{2-}$ + $10MoO_4^{2-}$) спостерігаємо утворення ІПС поряд з максимальним виходом ГПС (ділянка В), а на ділянці Г утворення та відновлення ІПА максимальне, що не дозволяє працювати з такими концентраціями реагентів.

Таким чином, діаграма дозволяє підібрати оптимальну концентрацію ($2WO_4^{2-}$ + $10MoO_4^{2-}$) та необхідну кислотність для селективного відновлення МВА аскорбіновою кислотою.

Для аналітичних цілей найбільш привабливою є ділянка Б, на ділянці В надлишок ліганду починає заважати, що впливає на чутливість методики. Знаючи приблизно діапазон концентрацій арсенату в визначуваному об'єкті, за діаграмою легко знайдемо необхідні концентрації реагентів, і якщо він більший, ніж на діаграмі, то розчин можна розвести, а якщо набагато менший – сконцентрувати.

Діаграму було використано нами при розробці методики сорбційно-спектрофотометричного визначення арсену у морській капусті. Оскільки очікуваний вміст арсену в цьому об'єкті менше 50 мкг/кг, з метою концентрування було використано сорбцію іонного асоціату МВАС з барвником кристалічним фіолетовим (КФ) на ППУ. Оптимальні умови утворення відновленого МВА знаходили за діаграмою стану (рис.4). Одержані результати наведені у табл. 2.

Правильність результатів, одержаних запропонованим методом, була підтверджена методом ААС (табл. 2). Відносна помилка сорбційно-спектроскопічного метода визначення не перевищує 5%.

ВИСНОВКИ

Через багатокомпонентність розчинів змішанолігандних відновлених ГПА As(V), які використовують замість менш стійких подвійних, виникають проблеми з вибором оптимальних умов реакції утворення АФ. Новим рішенням цієї проблеми, на наш погляд, є побудова діаграм стану ГПА та ГПС у розчинах.

За результатами дослідження одночасного впливу концентрацій H_3O^+ та змішаного реагенту ($10MoO_4^{2-}$ + $2WO_4^{2-}$) на вихід МВАС побудо-

вана діаграма його стану у розчині, яка дозволяє швидко підібрати умови максимального виходу цільового продукту – відновленої форми МВА. Досить висока стійкість відновленого МВА не потребує використання НПАР для стабілізації на відміну від окисненої форми ГПА [8].

Одержана діаграма може бути рекомендована для практичного застосування описаних у літературі методик, що базуються на цій аналітичній формі, під час їх корегування для аналізу різних об'єктів. Зручність та ефективність роботи з діаграмою підтверджена при розробці методики визначення As(V) у морській капусті.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вишникин А.Б., Аль-Швейят М.И.А., Хлынцева С.В., Чмиленко Ф.А. Определение мышьяка в виде молибдованадиевого гетерополикомплекса, модифицированного неионогенным ПАВ // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 6. – С. 1-5.

2. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. [и др.] Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 9. – С. 902-921.

3. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Быховский М.Л., Шереметьев С.В. Химическое усиление сигнала и супрамолекулярный фактор при определении наноколичеств мышьяка(V) проточным методом // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 9. – С. 994-1003.

4. Вакулич А.Н. Реакции разнолигандных изо- и гетерополикомплексов с трифенилметановыми красителями и неионными поверхностно-активными веществами. Автореферат дис. …канд. хим. наук.– Днепр-ск: ДГУ, 1999. – 16 с.

5. Цыганок Л.П., Вишникин А.Б. Особенности реакций образования и восстановления гетерополикомплексов элементов III-А группы периодической системы – Днепропетровск, ДГУ, 1996, – 202 с.

6. Стаценко В.П. Исследование некоторых гетерополикомплексов мышьяка(V) с молибденом(VI) и вольфрамом(VI). Автореферат дис. канд. хим. наук.– Днепр-ск: ДГУ, 1972. – 21 с.

7. Цыганок Л.П. Использование восстановленных молибдовольфрамовых гетерополикомплексов в анализе // Журн. аналит. химии. – 1984 – Т. 39, Вып. 3. – С. 425 – 432.

8. Симаненко Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Определение мышьяка(V) в виде ионного ассоциата 10-молибдо-2-вольфрамоарсената с кристаллическим фиолетовым в мицеллярной среде // Укр. хим. журн.– 2006. – Т. 72, №10.– С. 113-117.

9. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. – М.: Наука, 1974. – 224 с.

10. Тумурова Л.В., Лялюлина Л.А., Моросанова С.А., Алимарин И.П. О влиянии сурьмы (III) на восстановление молибдоарсената аскорбиновой кислотой // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26, Вып. 11. – С. 2155-2158.

11. Шарло Г. Методы аналитической химии.– М.: Химия, 1969.–596 с.

12. ГОСТ 2629–94. Сырье и продукты пищевые.

13. Старова Т.В., Петрушина Г.О., Деркач Т.М. [и др.] Сорбційно-фотометричне визначення AsO_4^{3-} у харчових продуктах у вигляді іонного асоціату його ГПК з кристалічним фіолетовим // Вісник дніпроп. ун-ту.– 2006. – № 8. – С. 13-18.

14. Поуп М.С. Гетерополи- и изополиметаллаты. – Новосибирк: Наука, 1990. – 227 с.

15. Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G. Spectrophotometric determination of tungsten base on molybdotungsten isopolyanions in present of non-ionic surfactant // Talanta.– 2005.– Vol.65, №1. – P.267-270.

© Т.В.Старова, А.Б. Вішнікін, Л.П. Циганок, В.С. Філіпов