Застосування хемілюмінесценції для визначення складу іонних асоціатів гетерополікислот з катіонними поверхнево-активними речовинами

О.В. Зуй

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, бульвар Вернадського 42, 03680 Київ, e-mail: olegzuy@hotmail.com

Надійшла 7 грудня 2010 р./ Прийнята до друку 14 грудня 2010 р.

Досліджено склад малорозчинних іонних асоціатів молібдосилікатної, молібдованадоарсенатної та молібдованадофосфатної гетерополікислот з довголанцюговими катіонними поверхнево-активними речовинами методами зсуву рівноваги та молярних відношень після фільтрування через целюлозні фільтри, застосовуючи хемілюмінесцентні реакції іонних асоціатів з люміно-лом. Використано суму світла та його максимальну інтенсивність як характеристики систем. Молярне співвідношення компонентів у складі ІА, встановлене методом зсуву рівноваги, відпові-дає співвідношенням, визначеним методом молярних відношень.

O.V. ZUI. APPLICATION OF CHEMILUMINESCENCE FOR THE DETERMINATION OF COMPOSITION OF ION ASSOCIATES OF HETEROPOLY ACIDS WITH CATIONIC SURFACTANTS – Composition of sparingly soluble ion associates of molybdosilicic, molybdovanadoarsenic, and molybdovanadophosphoric heteropoly acids with long-chain cationic surfactants has been examined by equilibrium shift method and molar ratio method after filtration through the cellulose filters, applying chemiluminescence reactions of ion associates with luminol. Integral light amount and maximum light intensity were used as characteristics of the system. Molar ratio of components in ion associate determined by equilibrium shift method coincides with ratio found by molar ratio method.

Ключові слова: хемілюмінесценція, іонні асоціати гетерополікислот, склад сполук, метод зсуву рівноваги, метод молярних відношень
Keywords: chemiluminescence, ion associates of heteropoly acids, compounds composition, equilibrium shift method, molar ratio method

Іонні асоціати катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР), а також інших азотвмісних органічних катіонів з гетерополікислотами (ГПК) широко застосовуються у фотометричному, електрохімічному, хемілюмінесцентному, хроматографічному, рентгенофлуоресцентному та інших варіантах аналізу [1-5].

Склад цих іонних асоціатів (ІА) вивчали гравіметричним методом [6-8], методом амперометричного титрування [2], елементним аналізом, порівнянням ІЧ-спектрів та ін. [6,7] за досить високих концентрацій у розчині, а також при препаративному виділенні. Склад ІА молібдованадофосфатної ГПК з КПАР вивчався також методом зсуву рівноваги у розчинах із застосуванням хемілюмінесцентного (ХЛ) методу [3]. ХЛ метод було запропоновано використовувати для вивчення комплексоутворення в ХЛ реакціях академіком А.К. Бабко [9]. У якості властивостей системи були обрані такі характеристики ХЛ реакцій, як сума виділеного світла (∑) та його максимальна інтенсивність (I_{max}). Школою А.К. Бабка метод застосовано і розвинено для вивчення взаємодій різних компонентів у розчинах між собою, в результаті цих взаємодій посилюється чи послаблюється хемілюмінесценція з ХЛ індикаторами [10–13], причому для швидких спалахоподібних ХЛ реакцій залежності, отримані із застосуванням суми світла, виявились ідентичними залежностям, отриманим при застосуванні максимальної інтенсивності світіння.

В роботах [6,7] склад ІА $(КПАР)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(КПАР)_3PW_{12}O_{40}$ при довжині вуглеводневого ланцюга КПАР 12–18 атомів вуглецю доведено гравіметричним, елементним аналізом, ІЧ- та ЯМР-спектроскопією, однак, за досить високих концентрацій. Відзначається, що при pH 1,0 – 2,5 у розчині при утворенні ІА ГПК-КПАР стабілізується кеггінівська структура гетерополіаніону, а при pH вище 4,3 можливе утворення лакунарних (дефектних) структур. В той час як у випадку забарвлених катіонів органічних реагентів для встановлення складу ІА застосовується порівняння молярних коефіцієнтів поглинання розчинів різних аналітичних форм, у випадку незабарвлених катіонів ПАР встановлення складу ІА ГПК становить певні труднощі. Тут доцільно застосувати вимірювання ХЛ сигналів, а саме, їх інтегральної суми та інтенсивності, як характеристик системи. З літератури [14–16] відомо, що

гетерополікислоти молібдованадофосфатна, молібдованадоарсенатна, молібдосилікатна, молібдованадогерманатна структури Кеггіна реагують з лужним розчином люмінолу з виділенням інтенсивного світіння у водному, гомогенному середовищі. При цьому ГПК, що містять інші адденди, наприклад, сполуки вольфраму, виявляють набагато слабше світіння з люмінолом, ніж у випадку молібденових аддендів. Введення ванадію в координаційну сферу молібденових ГПК значно підвищує світіння [14–16]. В наші дні проявляється інтерес до використання гетерополікислот P, As, Si, Ge саме в гетерогенно-хемілюмінесцентному аналізі для визначення ультрамікроконцентрацій названих елементів. Необхідно вивчати склад і властивості відповідних аналітичних форм ГПК та їх іонних асоціатів з КПАР. Цим пояснюється вибір об'єктів даного дослідження (іонні асоціати гетерополікислот, утворених фосфором, арсеном, силіцієм; адденди – сполуки молібдену та ванадію).

В попередніх роботах нами досліджено склад ІА молібдованадофосфатної [3], молібдованадоарсенатної [17], молібдосилікатної [18] кислот з деякими КПАР методом зсуву рівноваги з використанням ХЛ детектування. У зв'язку з високою чутливістю визначення P, As, Si при реакціях відповідних ІА з лужним розчином люмінолу розроблено високочутливі методики визначення гетерополіутворюючих елементів.

Метою даної роботи було підтвердження складу утворюваних ІА іншим методом. Для цього обрано метод молярних відношень з хемілюмінесцентним детектуванням.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реагенти, прилади

Використовували люмінол, цетилтриметиламоній бромід (ЦТБ), цетилпіридиній бромід (ЦПБ), тетрадецилтриметиламоній бромід (ТДТБ), додецилтриметиламоній бромід (ДДТБ), додецилпіридиній бромід (ДДПБ) фірми Aldrich, тетрадецилпіридиній бромід (ТДПБ) Шебекіно (Росія), гідроксид калію ос.ч., сірчану кислоту х.ч. Всі розчини готували на фоні деіонованої води, одержаної з апарату Milli-Q (США). Готували 1 М розчин КОН, розчини 1×10^{-3} М $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (PVMo), $H_4AsVMo_{11}O_{40}$ (AsVMo), $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (SiMo) ГПК зливанням оптимальних кількостей компонентів молібдату амонію, ванадату натрію та сірчаної кислоти, готували також розчини 9 М та 0,9 М H_2SO_4, 1×10^{-3} М розчин люмінолу на фоні 1 М КОН. Хемілюмінесцентні сигнали (їх максимальну інтенсивність та суму світіння) вимірювали на люмінометрі Triathler (Фінляндія). Для фільтрування розчинів використовували паперові фільтри Filtrak №388 (або фільтри „червона стрічка") та розбірну тефлонову воронку Бюхнера з ефективною площею фільтрування 1,1 $см^2$.

Методика експерименту

В мірних колбах готували розчини ГПК, витримуючи суміш компонентів протягом 15 хв, а далі їх суміші з КПАР у потрібних співвідношеннях, і витримували протягом 30 хв для встановлення рівноваги утворення ІА. Далі розчини переносили у воронку Бюхнера і фільтрували через паперові фільтри зі швидкістю 20 мл/хв. Об'єм розчину, що фільтрується, при застосуванні методу зсуву рівноваги – 150 мл, при застосуванні методу молярних відношень – 10 мл. Фільтри з концентратом переносили в кювету люмінометра, що розташована у кюветному відділенні приладу, і дозували 0,5 мл $2\cdot10^{-3}$ М розчину люмінолу в 1 М розчині КОН, реєструючи при цьому світіння.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено утворення ІА КПАР з ГПК ХЛ методом. Реакція ГПК з КПАР відбувається у водному розчині. Утворюються ІА у вигляді колоїдних часточок та осаду, які сорбуються при фільтруванні на целюлозному фільтрі і детектуються ХЛ методом на його поверхні люмінолом, при цьому використовуються Σ та I_{max} як властивості системи при реакції з люмінолом. Приклади ХЛ сигналів наведені на рис. 1, з якого видно, що світіння закінчується за 3–20 с і що холосте світіння мінімальне.

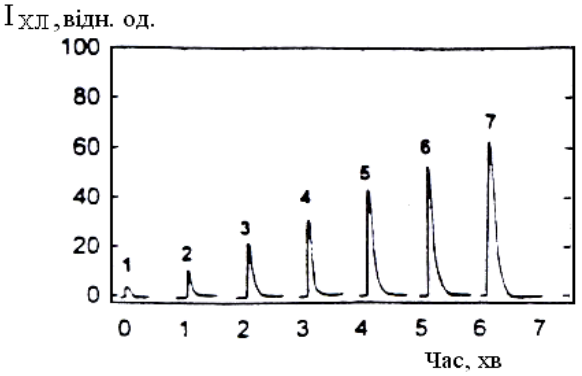

Рис.1. ХЛ сигнали для різних концентрацій фосфору з додаванням ДДПБ в оптимальних умовах сорбційно-хемілюмінесцентного визначення.Концентрації фосфору: *1* – 0 мкг/л, *2* – 0,1 мкг/л, *3* – 0,2 мкг/л, *4* – 0,3 мкг/л, *5* – 0,4 мкг/л, *6* – 0,5 мкг/л, *7* – 0,6 мкг/л. Кожен пік відповідає введенню нової проби.

Вивчення складу ІА молібдованадофосфатної ГПК з катіонними ПАР.

Досліджено утворення ІА PVMo ГПК з КПАР ДДПБ та ЦПБ. На рис. 2 показана залежність хемілюмінесценції сорбатів на фільтрі від кон-

© О.В. Зуй

центрації ПАР у розчині. Для визначення співвідношення [КПАР] до [ГПК] у іонному асоціаті застосовано метод зсуву рівноваги.

Результати представлено на рис. 3, з якого видно, що утворення ІА відбувається ступінчасто з підвищенням концентрації КПАР, утворюються ІА зі співвідношенням [ДДП] : [ГПК] = 1:1; 2:1; 3:1, і при певній концентрації ДДПБ утворюється електронейтральний ІА з PVMo ГПК зі співвідношенням компонентів 4:1.

З рис. 2 видно, що залежність інтенсивності світіння холостого досліду від концентрації КПАР являє собою пряму лінію, близьку і практично паралельну осі абсцис. З рисунка видно, що молібдат та ванадат КПАР не викликають світіння при контакті з люмінолом. Відомо, що катіонні ПАР з молібдатом утворюють нерозчинні у воді осади [19]. Однак, не вступаючи в ХЛ реакцію з люмінолом, ці осади фізично блокують світіння ІА ГПК–КПАР з люмінолом. Після досягнення максимуму на кривих (рис. 2, криві 2–4) хемілюмінесценція зменшується.

Схожий ефект при збільшенні концентрації органічного катіону при рентгенофлуоресцентному детектуванні силіцію та фосфору у вигляді ІА відповідних молібденових ГПК з триоктиламіном на целюлозних фільтрах спостерігався в роботі [5].

Використовуючи метод зсуву рівноваги, нами показано [3], що у випадку цетилпіридиній броміду теж утворюється нейтральний ІА з молібдованадофосфатною кислотою зі співвідношенням компонентів 4:1.

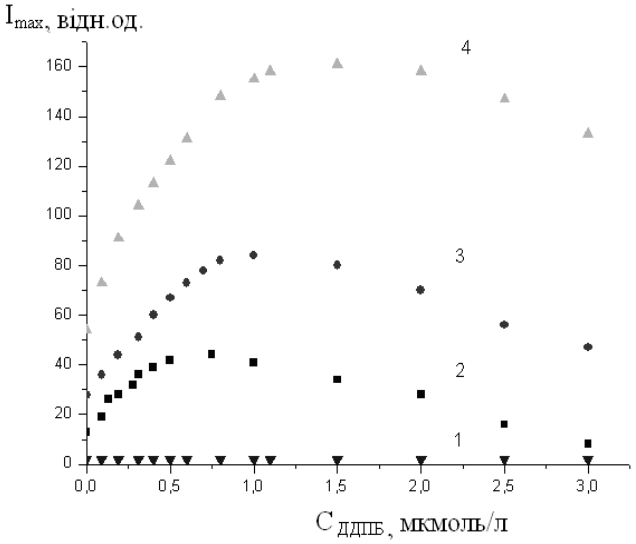

Рис.2. Залежність максимальної інтенсивності ХЛ сигналів ІА PVMo ГПК – КПАР на фільтрах від концентрації ДДПБ у розчині. Концентрації фосфору: *1* – 0 мкг/л; *2* – 0,4 мкг/л; *3* – 0,8 мкг/л; *4* – 1,6 мкг/л.

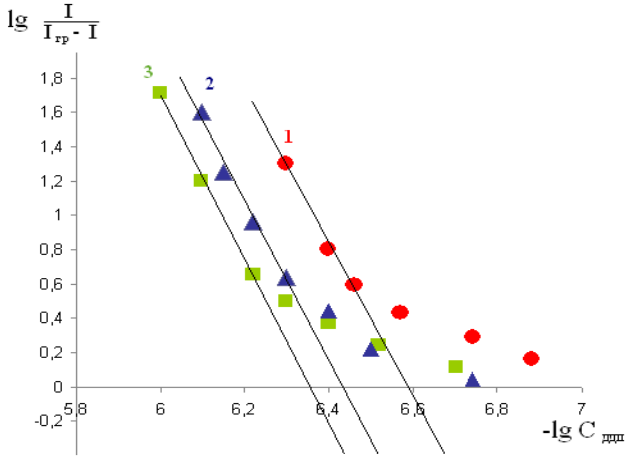

Рис.3. Визначення співвідношення компонентів [ДДП]:[PVMo] в іонному асоціаті методом зсуву рівноваги. Концентрації фосфору: *1* – 0,4 мкг/л; *2* – 0,8 мкг/л; *3* – 1,6 мкг/л. pH = 1,7.

Використовуючи метод молярних відношень при концентрації ГПК $6 \cdot 10^{-7}$ М, тобто за умов досить високої стійкості як ГПК, так і утворюваного ІА (рис. 4), нами підтверджено склад ІА при pH 1,7 $(ДДП)_4PVMo_{11}O_{40}$. Вивчена стехіометрія взаємодії також при pH 1,0 – оптимальному pH фільтрування розчину. При pH 1,0 (рис. 5) методом молярних відношень знайдено, що стехіометрія взаємодії становить [ДДП]:[PVMo] = 3:1, тобто утворюється ІА $(ДДП)_3HPVMo_{11}O_{40}$ у зв'язку з тим, що в більш кислих розчинах відбувається часткова протонізація молібдованадофосфатної кислоти. Це узгоджується з даними літератури про більш легке відщеплення перших трьох протонів від молібдованадофосфатної кислоти [20]. Окремими дослідами встановлено, що додавання розчину КПАР до розчину ГПК не впливає на висоту піка ХЛ сигналу при приливанні розчину люмінолу. Тобто, спалахоподібний характер хемілюмінесценції дозволяє використовувати у якості характеристик системи як максимальну інтенсивність, так і суму світла.

Вивчення складу ІА молібдованадоарсенатної ГПК з катіонними ПАР.

Оптимальне pH розчину для сорбції іонного асоціату молібдованадоарсенатної ГПК з КПАР на целюлозному фільтрі – 1,0. Слід відзначити, що pH 1 є оптимальним для сорбції і всіх інших ІА ГПК, що досліджувалися. Вивчення взаємодії молібдованадоарсенатної ГПК з КПАР при оптимальному pH сорбції 1,0 методом молярних відношень за умов достатньо високої стійкості (рис. 6) показало, що в цьому випадку при взаємодії тетрадецилпіридинію (ТДП) з ГПК утворюється ІА $(ТДП)_4AsVMo_{11}O_{40}$, що свідчить про легке відщеплення і заміну всіх чотирьох протонів у гетерополікислоті $H_4AsVMo_{11}O_{40}$.

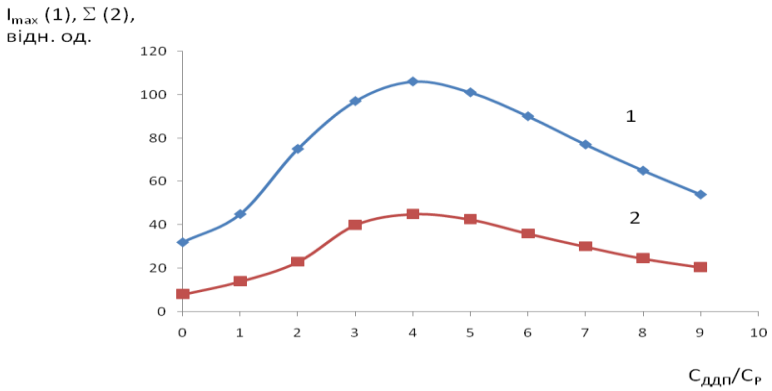

Рис.4. Визначення складу ІА ДДПБ з PVMo ГПК методом молярних відношень за максимальною інтенсивністю (1) та сумою світіння (2) при pH 1,7. $C_{PVMo} = 6 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{V(V)} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Mo} = 3 \cdot 10^{-3}$ М.

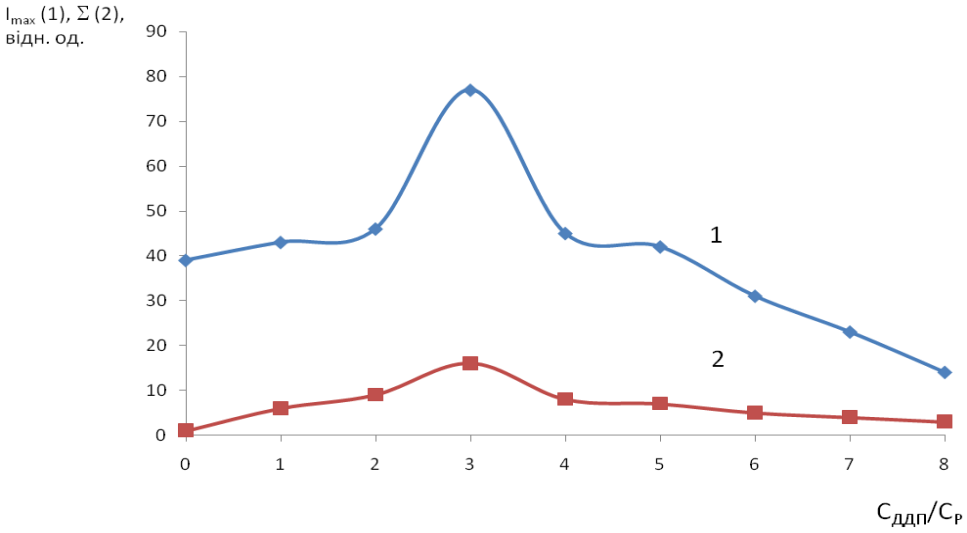

Рис.5. Визначення складу ІА ДДПБ з PVMo ГПК методом молярних відношень за максимальною інтенсивністю (1) та сумою світіння (2) при pH 1,0. $C_{PVMo} = 6 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{V(V)} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Mo} = 3 \cdot 10^{-3}$ М.

Вивчення стехіометрії взаємодії молібдосилікатної ГПК з КПАР.

У випадку молібдосилікатної ГПК [18] при вивченні залежності максимума ХЛ сигналів від концентрації різних ПАР у розчині виявилося, що ПАР C_{16} у складі ІА викликає найвище світіння з люмінолом. Методом зсуву рівноваги та молярних відношень при pH 1,8, що є оптимальним для утворення молібдосилікатної ГПК, встановлено утворення іонного асоціату з цетилтриметиламонієм (ЦТ) складу $(ЦТ)_4SiMo_{12}O_{40}$. В умовах методики аналізу для зниження межі виявлення Si та нівелювання впливу іонів P, As, Ge застосоване підкислення розчину до $C_{H_2SO_4}$ = 0,5 М. Методом молярних відношень (рис. 7) показано, що навіть в умовах великого надміру сірчаної кислоти на паперовому фільтрі осаджується і далі викликає світіння люмінолу електронейтральний іонний асоціат $(ЦТ)_4SiMo_{12}O_{40}$.

© О.В. Зуй

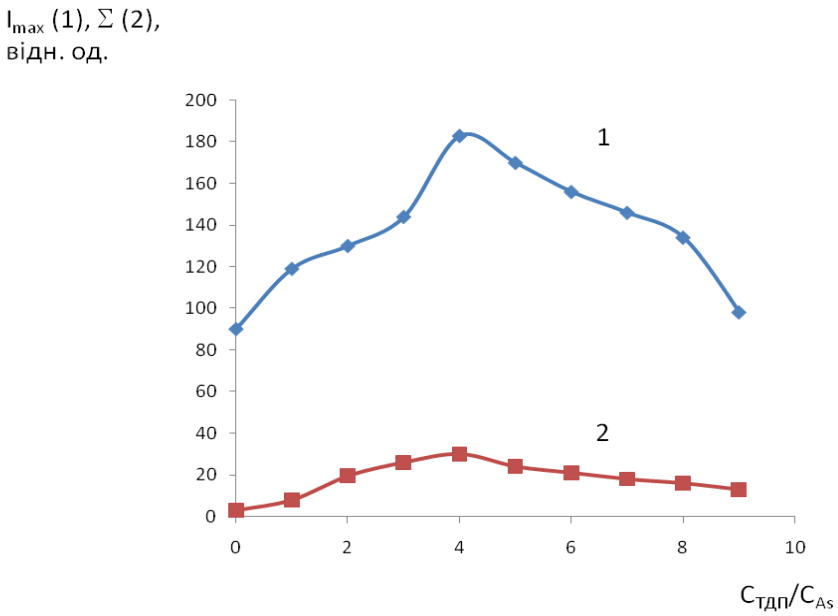

Рис.6. Визначення складу ІА ТДПБ–AsVMo ГПК методом молярних відношень за максимальною інтенсивністю (1) та сумою світіння (2). $C_{AsVMo} = 6 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Mo} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, pH = 1,0.

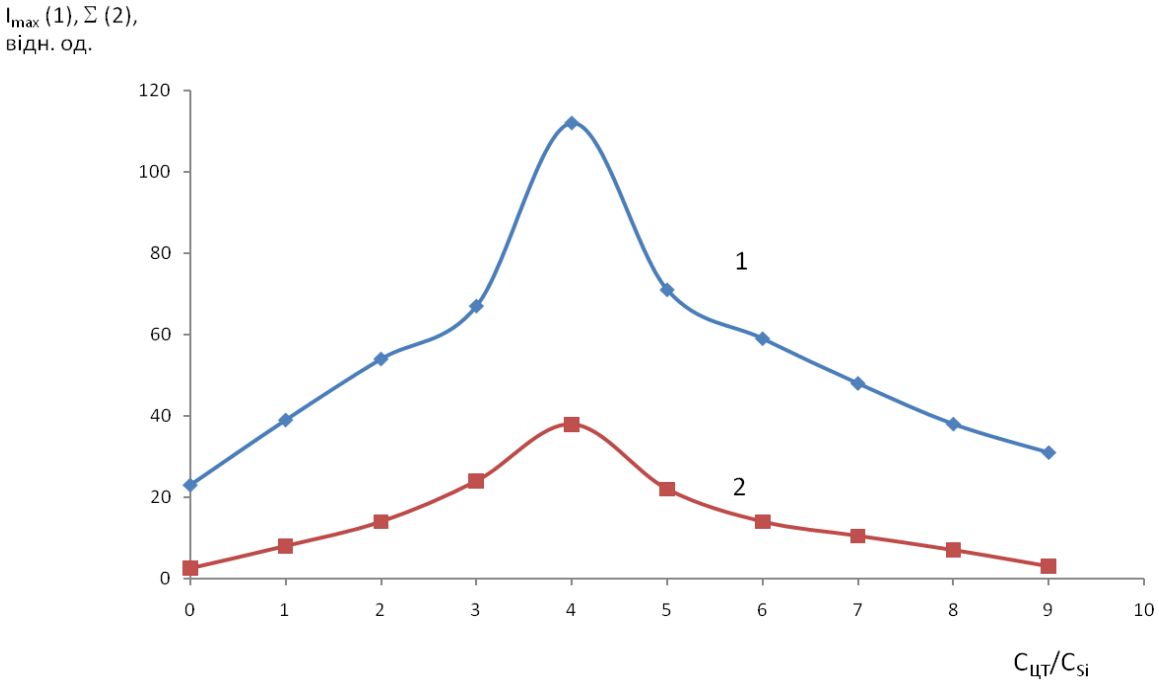

Рис.7. Визначення складу ІА ЦТБ з SiMo ГПК методом молярних відношень за максимальною інтенсивністю (1) та сумою світіння (2) в середовищі 0,5 М H_2SO_4. $C_{SiMo} = 2 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{Mo(VI)} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{сірчаної\ кислоти} = 0{,}5$ М.

Як відмічено вище, із залежностей, наведених на рис. 2, а також на рис. 4–6, видно, що значення хемілюмінесценції спочатку збільшуються до досягнення максимуму, а далі зменшуються. Підвищення значень ХЛ сигналів пов'язане з утворенням іонних асоціатів ГПК та збільшенням їх кількості на сорбенті. Максимуми на вказаних кривих відповідають максимальному утворенню ІА ГПК з КПАР. При подальшому підвищенні концентрації КПАР спостерігається зниження хемілюмінесценції. На рис. 2, 4–6 цей ефект пояснюється утворенням ІА ізополімолібдату з КПАР, який фізично блокує світіння. Проведено елементний аналіз концентратів на фільтрах, що містять ІА SiMo ГПК з КПАР, на вміст силіцію та молібдену [18]. Досліджені концентрати, отримані на фільтрах при вихідних концентраціях у розчині, що фільтрується, [Si] =

$3{,}6\cdot10^{-7}$ М та [ЦТБ] = $1{,}5\cdot10^{-6}$ М, $3\cdot10^{-6}$ М, $6\cdot10^{-6}$ М при pH 1,8.

Отримано співвідношення у концентратах на фільтрах Si:Mo відповідно 1:12,1; 1:13,5; 1:26, що свідчить про співосадження ізополімолібдату КПАР з ІА SiMo ГПК–КПАР в останніх двох випадках. В той же час у сильнокислому середовищі молібден знаходиться у вигляді катіонів молібденілу, і молібдат ПАР утворитися не може. Зниження суми та максимальної інтенсивності світіння на рис. 7 пояснюється утворенням сполук типу $[(ЦТ)_5SiMo_{12}O_{40}]^+$, $[(ЦТ)_6SiMo_{12}O_{40}]^{2+}$ і т.п., що є позитивно зарядженими і здатними проходити через позитивно заряджений фільтр у фільтрат. Фільтр є позитивно зарядженим при контакті з розчином 0,5 М H_2SO_4 у зв'язку з тим, що pH ізоелектричної точки целюлози становить 2,7 [21], тому при pH <2,7 відбувається протонування гідроксильних груп поверхні целюлози.

Виконано аналіз концентратів на фільтрах, отриманих в умовах зниження хемілюмінесценції (рис. 7, $C_{ЦТ}/C_{Si}$ = 4:1; 5:1; 6:1; 7:1) на вміст ІА SiMo ГПК по "сині" методом дифузного відбиття додаванням до фільтру з концентратом краплини підкисленого розчину аскорбінової кислоти [22]. Встановлено, що значна частина силіцію (~40% від введеної в розчин кількості) переходить у фільтрат при співвідношеннях $C_{ЦТ}/C_{Si}$ = 5:1; 6:1; 7:1 (рис. 7).

Це свідчить про утворення позитивно заряджених сполук типу $[(ЦТ)_5SiMo_{12}O_{40}]^+$, які здатні проходити через позитивно заряджений фільтр у фільтрат. Доказом утворення таких сполук слугують дані по електролізу отриманих фільтратів, причому в католіті було знайдено ~ 40% силіцію, введеного в розчин.

Концентрування іонних асоціатів ГПК-КПАР на фільтрі при фільтруванні розчинів, в яких вони утворені, спричинене двома факторами: 1) фізичне осадження осаду, 2) сорбційне кількісне утримування колоїдних часточок ІА на фільтрі.

Фізичне осадження осаду пов'язане з його низьким добутком розчинності, обумовленим силами електрохімічного зв'язку катіона та аніона. Проте, враховуючи добутки розчинності ІА ГПК з органічними катіонами (ОК), наведені в [2], а саме, $1\cdot10^{-26}$ – $1\cdot10^{-28}$ для $(ОК)_3PMo_{12}O_{40}$, очевидно, що осад ІА при концентрації фосфору $1\cdot10^{-8}$ М – $4\cdot10^{-8}$ М ще не утворюється. Беручи до уваги дані рисунка 2 (криві 2-4), які свідчать про концентрування ІА на фільтрах в цих умовах, можна зробити висновок, що ІА утворюються і сорбуються на фільтрі уже при $C_p = 1\cdot10^{-8}$ М не лише за рахунок електростатичної взаємодії, а також за рахунок водневих зв'язків та гідрофобної взаємодії.

Таким змішаним сорбційно-фільтраційним механізмом концентрування досягається повнота виділення ІА на фільтрах і висока чутливість ХЛ детектування на поверхні сорбента.

Отже, молярне співвідношення компонентів у складі ІА, встановлене методом зсуву рівноваги, відповідає співвідношенням, визначеним методом молярних відношень, що свідчить про правильність визначення складу іонних асоціатів при застосуванні принципів фізико-хімічного аналізу.

ВИСНОВКИ

- Гетерополікислоти фосфору, арсену, силіцію, германію структури Кеггіна утворюють з рядом КПАР іонні асоціати, нерозчинні у воді, які кількісно відокремлюються від водного розчину фільтруванням і на поверхні сорбенту реагують з люмінолом з виділенням світла.
- Хемілюмінесцентним методом, застосовуючи методи зсуву рівноваги та молярних відношень, вивчено склад утворюваних сполук. У якості аналітичного сигналу використано суму світла та максимальну інтенсивність світіння.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Taguchi S., Ito-Oka E., Masuyama K., Kasahara I., Goto K.* Application of organic solvent-soluble membrane filters in the preconcentration and determination of trace elements: spectrophotometric determination of phosphorus as phosphomolybdenum blue // Talanta. – 1985. – 32. – P. 391–394.

2. *Ткач В.І.* Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.

3. *Zui O.V., Birks J.W.* Trace analysis of phosphorus in water by sorption preconcentration and luminol chemiluminescence // Anal. Chem. – 2000. – 72. – P. 1699–1703.

4. *Басова Е.М., Кондик Е.Ю., Дорохова Е.Н.* Одновременное определение фосфора и кремния методом нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1998. – 53, № 2. – С. 152–159.

5. *Медвецкий А.В., Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Цизин Г.И.* Концентрирование фосфат- и силикат-ионов на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов гетерополикислот с три-n-октиламином // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – 45, № 4. – С. 250–254.

6. *Коваленко А.С., Ильин В.Г., Филиппов А.П.* Мезопористые молекулярные сита и нанопериодические материалы // Теорет. и эксперим. химия. – 1997. – 33, № 5. – С. 322–337.

7. *Филиппов А.П., Коваленко А.С., Ильин В.Г.* Соединения аниона $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ с катионными ПАВ, образующие нанопериодические структуры // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – 34, № 3. – С. 184–190.

© О.В. Зуй

8. *Morita K, Kaneko E.* Spectrophotometric determination of arsenic in water samples based on micro particle formation of Ethyl Violet-Molybdoarsenate // Anal. Sci. – 2006. – 22. – P. 1085–1089.

9. *Бабко А.К.* Физико-химический анализ равновесий комплексообразования в растворах // Журн. неорг. химии. – 1962. – 7, № 3. – С. 454–462.

10. *Луковская Н.М., Богословская Т.А.* Изучение комплексообразования золота (III) с бромидом и роданидом по ингибированию хемилюминесценции // Журн. аналит. химии. – 1974. – 29, № 4. – С. 674–681.

11. *Луковская Н.М., Богословская Т.А.* Хемилюминесцентная реакция окисления люминола хлоридом золота (III) // Укр. хим. журн. – 1975. – 41, № 5. – С. 529–534.

12. *Луковская Н.М., Богословская Т.А.* Хемилюминесцентное определение некоторых органических азотсодержащих соединений по реакции люминола с персульфатом и серебром // Журн. аналит. химии. – 1981. – 36, № 5. – С. 961–967.

13. *Луковская Н.М., Богословская Т.А.* Хемилюминесцентная реакция люминола с хлоридным комплексом таллия (III) // Укр. хим. журн. – 1985. – 51, № 7. – С. 746–749.

14. *Пилипенко А.Т., Митрополитска Е.В., Луковская Н.М.* Новые хемилюминесцентные реакции люминола в присутствии солей ванадия // Укр. хим. журн. – 1973. – 39, № 1. – С. 73–75.

15. *Луковская Н.М., Билоченко В.А.* Хемилюминесцентные реакции для определения мышьяка (V) в виде гетерополисоединений // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32, № 11. – С. 2177–2181.

16. *Луковская Н.М., Билоченко В.А.* Хемилюминесцентные методы определения германия // Журн. аналит. химии. – 1979. – 34, № 3. – С. 477–480.

17. *Зуй О.В.* Сорбционно-хемилюминесцентное определение следов мышьяка в водах // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 160–170.

18. *Зуй О.В.* Определение кремния хемилюминесцентным методом с использованием катионных поверхностно-активных веществ // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 5. – С. 9–13.

19. *Sameer N., Markwei M., Ramarao B.V., Francis R.C.* Recovery of molybdate from dilute aqueous solutions by complexation with cationic surfactants and extraction with isobutanol // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – 47. – P. 428–433.

20. *Кожевников И.В., Матвеев К.И.* Гетерополикислоты в катализе // Успехи химии. – 1982. – 51. – С. 1875–1896.

21. *Paper* chemistry. Second edition / Ed. J.C. Roberts. – London, Glasgow, Weinheim, New York: Blackie Academic & Professional, 1996. – 267 p.

22. Пат. № 64597 Україна, МПК (2006) G01N 21/47 G01N 30/00. Спосіб визначення силіцію у водному середовищі (фотометрія) / О.В. Зуй, С.О. Доленко. – № 2003076515; заявл. 11.07.2003; опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8. – 10 с.