

УДК 543.422.3

Д. С. Шевченко, В. А. Баянов, О. В. Рахимова Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа

Гетерополисоединения, относящиеся к классу полиоксометаллатов, уникальны по своим химическим свойствам, обусловленным высокими зарядами и большими молекулярными массами образующихся ионов, а также их термодинамической стабильностью в водных растворах. Одной из классических областей применения этих соединений является определение химических элементов фотометрическими методами в виде молибденовых, вольфрамовых и смешанных гетерополисоединений.

Полиоксометаллаты, гетерополисоединения, спектрофотометрия, дифференциально-кинетическая спектрофотометрия

Гетерополисоединения (ГПС) относятся к большому классу неорганических веществ – полиоксометаллатам (ПОМ), представляющим собой полиядерные комплексы, основой которых являются атомы ряда переходных металлов (Мо, W, V, Nb, Та и др.) и неметаллов (Si, As, B, P) в высшей степени окисления и атомы кислорода. Данный класс соединений отличается необычайным разнообразием структурных типов и свойств. Одним из общих свойств многих полиоксометаллатов является способность быть полидентантными лигандами, координирующими гетероатомы, в качестве которых могут выступать многие элементы Периодической системы.

Области применения этих соединений весьма разнообразны и определяются их высокой химической активностью, обусловленной окислительно-восстановительными свойствами [1], [2], высокими зарядами ионов [3], [4] и большими молекулярными массами [5]. Традиционно они используются в катализе и в качестве ионообменионообменных материалов. Благодаря высокой биологической активности ПОМ существует возможность их применения в качестве антибактериальных и противоопухолевых препаратов [6]—[9]. В современной химии полиоксометаллаты являются перспективными строительными блоками для создания наноразмерных полимерных структур

и в дальнейшем функциональных материалов на их основе [10]–[14]. Одной из самых первых областей применения ГПС, до сих пор не теряющей своей актуальности, стала аналитическая химия.

Реакция образования насыщенных гетерополианионов (ГПА) различных элементов является основой гравиметрических, титриметрических, хроматографических или фотометрических методов определения элементов (в основном фосфора, мышьяка, кремния и германия) как в индивидуальных растворах [15], [16], так и в совместном присутствии [17]–[21]. Следует отметить, что диапазон рН, при котором наблюдается устойчивость водных растворов ГПА различных элементов, достаточно широк (таблица) [16].

В водных растворах насыщенные ГПА достаточно устойчивы и окрашены, как правило, в желтый цвет, что позволяет использовать их для фотометрических определений. Аналитическими формами определения являются молибденовые соединения, гораздо реже — поливанадаты или поливольфраматы.

В настоящее время известны аттестованные методики спектрофотометрического определения таких элементов, как фосфор (V), мышьяк (V), кремний (IV), германий (IV) и некоторых других (Та, Nb, Sb, Co, Ce, Mo, W).

No	Элемент	pН		№	Элемент	pН		№	Элемент	рН
1	P (V)	<1		8	Co (II)	1.7	4	15	B (III)	5
2	As (V)	0.5–1		9	Ni (II)	1.9	5.5	16	Sn (IV)	5.6
3	Pt (IV) и др.	1–2		10	Al (III)	2.3-5		17	I(V)	6
4	Si (IV)	1–2.5		11	Р3Э	3		18	Cu (II)	≈ 7
5	Ge (IV)	1-2.5	2.9-4.2	12	Ga (III)	3.5–3.8		19	Zn (II)	≈ 7
6	V (V)	1.7	5	13	Ti (IV)	4.2		20	Se (IV)	11–12
7	Fe (III)	1.7	4.3	14	Mn (IV)	4.5-5		21	Te (IV)	11–12

Измерения оптической плотности для растворов ГПС этих элементов традиционно проводится при длинах волн 350...450 нм в зависимости от типа спектрофотометра. Значения коэффициентов экстинкции этих соединений лежат в диапазоне $10^3...10^4$ л/(моль · см). При смещении в УФ-область значение коэффициента экстинкции увеличивается, однако молибдатсодержащий реагент в подкисленных растворах в УФ-области также имеет фоновое поглощение, поэтому измерение оптической плотности растворов проводится только относительно холостого раствора реагентов [16]. Минимальное количество определяемого элемента в зависимости от типа прибора, выбранной методики и длины волны, как правило, составляет порядка $10^{-3}...10^{-4}$ моль/л. Интенсивность окраски растворов и скорость образования всех ГПС также зависят от значения показателя рН раствора, природы минеральной кислоты, соотношения Н⁺/Мо и от порядка смешивания реагентов [15].

Условно реакцию образования молибденовых ГПА в водных растворах элементов (X – атомкомплексообразователь) с валентностью IV и V можно представить следующим образом:

IV

$$X O_3^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 22H^+ \rightarrow$$

 $\rightarrow [X Mo_{12}O_{40}]^{n-} + 11H_2O;$
 V
 $H X O_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 23H^+ \rightarrow$
 $\rightarrow [X Mo_{12}O_{40}]^{m-} + 12H_2O$

Так как образование ГПА происходит преимущественно в кислой среде, где молибдат-ион сам подвергается полимеризации, сложное равновесие ионных форм смещается в сторону образования полиядерных молибденовых ионов, схему образования которых можно представить следующим образом [22]:

$$4\text{MoO}_{4}^{2-} + 6\text{H}^{+} \leftrightarrow \text{Mo}_{4}\text{O}_{13}^{2-} + 3\text{H}_{2}\text{O};$$

$$5\text{MoO}_{4}^{2-} + 4\text{Mo}_{4}\text{O}_{13}^{2-} \leftrightarrow 3\text{Mo}_{7}\text{O}_{24}^{6-};$$

$$2\text{Mo}_{7}\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{Mo}_{4}\text{O}_{13}^{2-} \leftrightarrow 5\text{Mo}_{6}\text{O}_{20}^{4-} \tag{1}$$

Образовавшийся по (1) шестиядерный изополианион в дальнейшем вступает в реакцию с соединением, содержащим гетероатом, в результате чего образуется насыщенный 12-молибденовый гетерополианион типа Кеггина:

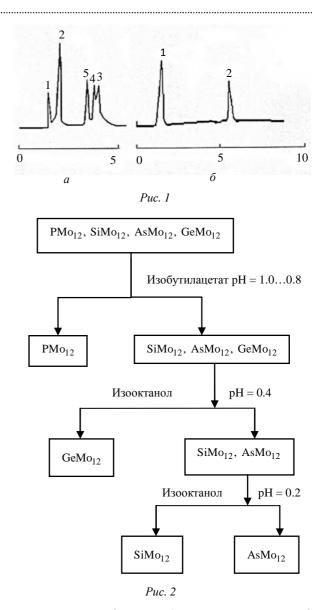
$$HX^{V}O_{4}^{2-} + 2Mo_{6}O_{20}^{4-} + 7H^{+} \rightarrow$$
 V
 $\rightarrow [XMo_{12}O_{40}]^{m-} + 4H_{2}O$

Для большинства ГПА типа Кеггина подтверждено существование двух изомеров (а и в), которые различаются коэффициентами экстинкции: ε_{R} всегда больше ε_{α} . Наиболее стабильным изомером считается обладающий максимальной симметрией – а-изомер [23]. Однако известны и достаточно стабильные β-изомеры, устойчивость которых зависит от вида гетероатома и рН раствора, например, термодинамическая стабильность β-гетерополивольфраматов структуры Кеггина повышается в ряду Al(III) > Si(IV) > P(V) и Ga(III) > Ge(IV) > As(V),аналогичная мость наблюдается и для молибденовых ГПА [24]. Первым в водных растворах всегда образуется β-изомер, который необратимо переходит в α-форму [16]. Скорость изомерного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ различна, например, стабильность β -кремнемолибденового ГПА составляет более 2 ч, в то время как β-германомолибденовый ГПА устойчив в растворах не более 1.5 мин [21]. Для стабилизации β -формы $\Gamma\Pi A$ как аналитической формы определения элемента увеличивают кислотность среды, добавляя полярные органические растворители (объемная доля до 20-50 %), например ацетон [15], [16]. Если стабилизация β -формы $\Gamma\Pi A$ невозможна, то в качестве аналитической формы выступает α -изомер.

Одним из главных недостатков фотометрического определения элементов по «желтым» ГПА является неспецифичность метода. Многие элементы способны к образованию ГПС в одинаковых диапазонах значений показателя рН (см. таблицу), мешающими будут также окрашенные ионы, поглощающие в УФ-области и элементы, способные к образованию смешанных гетерополикислот (ГПК) (обычно это V, Fe, Sb, Nb), что требует выделения определяемых элементов и маскирования мешающих ионов. Также в некоторых случаях недостатком считается низкая чувствительность метода. Понижение предела обнаружения вдвое и больше достигается концентрированием пробы экстракцией образовавшихся ГПС или их ионных ассоциатов с катионными органическими красителями различных классов [25]-[28] неводными растворителями (изоамиловый спирт, эфиры, н-бутан, октан), также возможно предварительное разделение ряда ГПС в связи с различиями в их экстракционной способности для последующего фотометрирования (рис. 1) [19], [29].

На рис. 1 приведены результаты хроматографиразделения мышьяково-молибденовой ческого (ММК), молибдофосфорной (ФМК), α- и β-молибдокремниевых (МКК) ГПК после концентрирования [15]: а – НФ-вариант, после экстракционного концентрирования на колонке Nucleosil-CN (4.6 × $\times 250$ мм, 5 мкм); элюент: $CH_2Cl_2 : n-C_4H_9OH :$ $tret-C_4H_9OCH_3$ в соотношении 4:1:1.5, TOA0.2 %; детектирование проводилось при 310 нм: 1 - MMK, 2 - MΦK, 3 - α-MKK, 4 - β-MKK [19]; б - ОФ-вариант, после сорбционного концентрирования на колонке MightysilRP-18 ($4.6 \times$ \times 150 мм, 5 мкм), элюент: CH₂CN (60 %), ацетатный буферный раствор 0.01М 0.8мМ ТБАБ, $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ M Na}_{2}\text{SO}_{4}$; детектирование при 310 нм: $1 - MKK, 2 - M\Phi K$ [30].

С целью повышения чувствительности фотометрического определения некоторых элементов, способных частично замещаться на схожие атомы других металлов в составе ГПА (например, Мо, As, V, Fe, Nb, Sb), был разработан ряд методов, где



аналитической формой были смешанные ГПС [31]-[35]. Существуют методики определения мышьяка в виде мышьяково-сурьмяномолибдата или мышьяково-молибдованадата, ниобия - в виде фосфониобомолибдата, фосфора - в виде фосфомолибдованадата, сурьмы - в виде мышьяковосурьмяномолибдата, вольфрама - в виде вольфрамомолибдата или фосфорно-вольфрамованадата и т. п. Также одним из достоинств смешанных ГПС является их большая устойчивость по сравнению с обычными. Чувствительность фотометрирования, как правило, повышается на порядок, происходит усиление окраски либо сдвиг области максимального поглощения в видимую область [34], [36]. При этом недостатки предыдущих методов, связанные с мешающими ионами и неспецифичностью метода определения, отчасти сохраняются, хотя селективность метода повышается, так как не все элементы способны к образованию тройных соединений. Также тройные комплексы хуже извлекаются неполярными растворителями, что дает возможность отделить их от обычных ГПК [29], однако делает непригодными для проточно-инжекционных методов анализа.

Шестивалентные молибден и вольфрам, входящие в состав лигандов ГПС, способны выступать в роли окислителей и частично восстанавливаться до 5-валентного состояния. При этом окраска комплекса изменяется, как правило, на синюю, а состав и структура комплекса сохраняются. Эта особенность используется как еще один способ понижения предела обнаружения элементов в виде ГПК [17], [34], [36], [37]. Все ранее перечисленные методы определения элементов имеют свои варианты определения в виде так называемых синей – восстановленных форм ГПС. Для получения синих форм ГПК в качестве восстановителей используют аскорбиновую кислоту, смесь аскорбиновой кислоты и 4-Н-антимонилтартрата или лимонной кислоты, аскорбиновую кислоту с солями висмута (сурьмы), что предотвращает восстановление молибдена из молибдата аммония, который добавляют в реакционную смесь в избытке, в некоторых методиках возможно также применение соли Мора, сульфита натрия и т. д. [15].

Недостатками определения элементов в виде «синей» являются нестехиометричность реакции образования ГПС, неустойчивость окраски комплексного соединения, возможность восстановления избытка молибдатсодержащего реагента, длительность процесса, а также увеличение погрешности измерений.

Также в качестве примера можно привести методы определения молибдена по реакции образования и восстановления фосфомолибденовой ГПК при молярном соотношении Mo: P < 1: 12; кобальта по реакции окисления Co^{+2}/Co^{+3} его мышьякововольфрамовой кислотой в щелочном цианидном растворе; определение олова по его реакции окисления Sn^{+2}/Sn^{+4} фосфомолибденовой или фосфоломолибдено-2-вольфрамовой кислотой с образованием гетерополисиней, которые, впрочем, не получили большого распространения ввиду низкой воспроизводимости результатов [35].

Одним из современных вариантов фотометрического определения химических элементов в виде ГПС является метод дифференциальнокинетической спектрофотометрии [21], [38].

Кинетическими называются методы химического анализа, в которых для получения аналитического сигнала используется зависимость между

скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ. Принято считать, что аналитическая реакция (в кинетических методах ее часто называют индикаторной реакцией) должна продолжаться не менее 2 мин и не более 2 ч. Более быстрые реакции, как правило, не применяются потому, что при использовании обычного оборудования химико-аналитической лаборатории скорость таких реакций трудно измерить с достаточной точностью. Реакции, продолжающиеся более 2 ч, нежелательны из-за большой длительности анализа. Оптимальным временем для измерения скорости реакции считается 10...15 мин. Указанные пределы в значительной степени условны, поскольку можно в достаточно широких пределах регулировать скорость химической реакции, например, изменением температуры, концентрации реагирующих веществ или введением в раствор катализаторов (или ингибиторов).

На примере модельных систем, содержащих германий и кремний в различных молярных соотношениях, было показано, что возможно количественное определение химических элементов, образующих ГПА при одном значении показателя рН, без предварительного концентрирования и разделения [16]. С точки зрения химической кинетики такой подход является возможным, поскольку константы скорости образования кремнемолибденового ГПА (2.7 мин⁻¹) и изомерного перехода для германомолибденового ГПА (0.06 мин⁻¹) различаются на 2 порядка.

Проведенные предварительные кинетические эксперименты на модельных растворах при pH=1.2 показали отсутствие синергетического эффекта в реакциях комплексообразования и аддитивность оптических плотностей растворов, содержащих германо- и кремнемолибденовые ГПА. Полученные результаты подтверждают, что вклад каждого компонента в суммарное значение оптической плотности раствора можно оценить по разнице кинетических характеристик образования молибденовых ГПА для каждого элемента.

Так же как у остальных фотометрических методов у дифференциально-кинетической спектрофотометрии есть свои ограничения [38]:

- суммарное содержание кремния и германия в исследуемой аликвоте должно быть $\leq (4.5 \dots 5) \ 10^{-4} \ \text{моль/л};$
- концентрация кремния не должна быть меньше $2.5\cdot 10^{-5}$ моль/л;
- концентрация германия не должна быть меньше $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

- молярные концентрации кремния и германия не должны различаться больше, чем на порядок;
- невозможно определение следовых количеств одного компонента на фоне другого.

Однако выявленные ограничения не сказываются на практической ценности дифференциально-кинетического спектрофотометрического метода анализа систем, содержащих германий и кремний в совместном присутсвии, поскольку в реальных объектах, например прекурсорах для волоконной оптики, реализуются молярные соотношения Ge: Si от 5 до 20, где погрешность метода не превышает 2–3 %.

Следует отметить, что при проведении кинетических измерений методом дифференциальной спектрофотометрии можно не дожидаться установления постоянного значения оптической

плотности. Для расчетов достаточно данных, полученных в течение первых 15...20 мин от начала реакции комплексообразования, поскольку за это время завершится образование β-кремнемолибденового ГПА. Количество экспериментальных точек в этом случае должно быть не менее 20.

Работа выполнена в рамках государственного заказа «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)» базовой части государственного задания Минобрнауки России (Задание № 2014/187 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания от 19.03.2014, код проекта 2548).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Hill C. L. A special edition on Polyoxometalates, Introduction: Polyoxometallates multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems / Chem. Rev. 1998. № 98(I). P. 1–390.
- 2. Kozhevnikov I. V. Catalysis by Polyoxometalates / I. V. Kozhevnikov–Chichester. England: John Wiley, 2002. 202 p.
- 3. Концентрирование анионных форм элементов на фильтрах с привитыми группами четвертичного аммониевого основания / Т. И. Тихомирова, Н. М. Сорокина, О. О. Лаштабега, Д. Н. Коншина, В. В. Коншин, З. А. Темердашев, Г. И. Цизин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2008. Т. 49, № 6. С. 403–408.
- 4. Радишевская Н. И. Составы и технология получения неорганических пигментов и термохромных материалов на основе молибдофосфатов элементов триады железа: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11, 02.00.04 / Радишевская Нина Ивановна. Томск, 2002. 24 с.
- 5. Матросова М. М. Кислотные и каталитические свойства вольфрамовых гетерополикислот пяти структурных типов Кеггина (HnPW11XO40, где X = W(VI), Ti(IV) и Zr(IV)), Доусона (α -H6P2W18O62), H6P2W21O71(H2O)3, H6As2W21O69(H2O) и H21B3W39O132: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Матросова Мария Михайловна. Новосибирск, 2009. 147 с.
- 6. Polyoxometalate HIV-1 protease inhibitors. A new mode of protease inhibition / D. A. Judd, J. H. Nevins, N. Nevins, J. P. Snyder, D. C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R. F. Schinazi, C. L. Hill // J. Am. Chem. Soc. 2001. № 123. P. 886–897.
- 7. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates / A. Flutsch, Thilo Schroeder, Markus G. Grutter, Greta R. Patzke // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2011. № 21. P. 1162–1166.
- 8. Anti-respiratoiysynscytial virus activity of selected polyoxometalates / D. L. Barnard, C. L. Hill, T. L. Gage, R. W. Sidwell, R. F. Schinazi // Antiviral Research. 1995. Vol. 26, № 3. P. 43–49.

- 9. Hasenknopf B. Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications // Front. Biosci. 2005. № 10. P. 275–287.
- 10. Müller A. From linking of metal-oxide building blocks in a dynamic library to giant clusters with unique properties and towards adaptive chemistry // Chem. Soc. Rev. 2012. № 41. P. 7431–7463.
- 11. Müller A., Roy S. En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science // Coord. C hem. Rev. 2003. Vol. 245. P. 153–166.
- 12. Pope M. T., Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. Vol. 30. P. 34–48.
- 13. Engineering polyoxometalates with emergent properties / Haralampos N. Miras, Jun Yan, De-Liang Long, Leroy Cronin // Chem. Soc. Rev. 2012. № 41. P. 7403–7430.
- 14. Nanoscale polyoxometalate-based inorganic/organic hybrids / Y.-F. Song, D.-L. Long, C. Ritchie, L. Cronin // Chemical Record. 2011. Vol. 11, № 3. P. 158–171.
- 15. Шарло Г. Методы аналитической химии. 2-е изд. М.: Химия, 1965. 976 с.
- 16. Никитина Е. А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 422 с.
- 17. Boltz D. F., Mellon M. G. Determinaton of phosphorus, germanium, silicon and arsenic by the heteropoly blue method // Anal. Chem. 1947. Vol 19, № 11. P. 873–877.
- 18. Sarkar R. C., Sankar Das M. Differential spectrophotometric determination of silica in rocks as α -molybdosilicic acid in presence of phosphate and other interferens // Analytica Chimica Acta. 1982. Vol. 134. P. 401–405.
- 19. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот / Д. Б. Дубовик, Т. И. Тихомирова, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко, О. А. Шпигун // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58, № 9. С. 902–920.

- 20. Сорбционно-хроматографическое определение фосфат- и силикат-ионов в водах в виде молибденовых гетерополикислот / А. В. Медвецкий, Т. И. Тихомирова, А. Д. Смоленков, Е. Н. Шаповалова, О. А. Шпигун // Журн. аналитической химии. 2007. Т. 62, № 2. С. 238–243.
- 21. Об определении кремния и германия в системах на основе SiO_2 – GeO_2 методом кинетической спектрофотометрии / В. А. Баянов, О. В. Рахимова, В. И. Рахимов, М. П. Сёмов // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 2. С. 284–288.
- 22. Strickland J. D. H. The Preparation and Properties of Silicomolybdic Acid. III. The Combination of Silicate and Molybdate // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, N 4. P. 872–876.
- 23. Pope M. T. Structural isomers of 1:12 and 2:18 heteropoly anions. Novel and unexpected chirality // lnorg. Chem. 1976. \mathbb{N}_2 15(8). P. 2008–2010.
- 24. Equilibria between α and β Isomers of KegginHeteropolytungstates / I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill // J. Am. Chem. Soc. 1999. \mathbb{N} 121. P. 4608–4617.
- 25. Paul J. Simultanious determination of phosphorus, arsenic and germaniumand the separation of silicon and arsenic by solvent extraction // Analytica chimica acta. 1966. Vol. 35. P. 200–205.
- 26. Вишникин А. Б., Селиванова Т. В., Цыганок Л. П. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальнотестовое определение микроколичеств кремния в виде ионного ассоциата 12-молибдосиликата с кристаллическим фиолетовым // Журн. аналитической химии. 2010. Т. 65, № 2. С. 147–152.
- 27. Старова Т. В., Вишникин А. Б., Цыганок Л. П. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальнотестовое определение фосфатов в виде ионного ассоциата 11-молибдо-висмутофосфата с кристаллическим фиолетовым // Методы и объекты хим. анализа. 2007. Т. 2, № 2. С. 162–170.
- 28. Циклическое инжекционное фотометрическое определение микроконцентраций фосфат-ионов в природных водах в виде ионного ассоциата молиб-

- дофосфата с астрафлоксином / А. В. Булатов, П. А. Ивасенко, К. А. Субботина, А. Б. Вишникин, Л. Н. Москвин // Журн. аналитической химии. 2010. Т. 65, № 3. С. 240–244.
- 29. Дорохова Е. Н., Алимарин И. П. Экстракция гетерополисоединений и ее применение в неорганическом анализе // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 5. С. 930–956.
- 30. Определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот методом ион-парной обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / О. В. Крохин, Д. Б. Дубовик, А. В. Иванов, О. А. Шпигун // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2002. Т. 43, № 1. С. 20–24.
- 31. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.
- 32. О влиянии вольфрама и молибдена на образование гетерополиарсенатов со смешанной структурой лигандов / В. П. Коляда, Л. П. Циганок, Т. Г. Василенко, Н. В. Беренда //Металургія. 2013. Вип. 2 (30). С. 127–131.
- 33. Вишникин А. Б., Вишникина Е. В., Чмиленко Ф. А. Экстракционно-фотомерическое определение ортофосфат-ионов / Вопр. химии и химической технологии. 2008. № 1. С. 13–16.
- 34. Федоров А. А. Аналитическая химия фосфора. М.: Наука, 1974. 20 с.
- 35. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: АН СССР, 1962. 302 с.
- 36. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. 264 с.
- 37. Басова Е. М., Иванов В. М. Спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований / Вестн. Моск. ун-та. Сер.: Химия. 2012. Т. 53, № 3. С. 165–180.
- 38. Дифференциально-кинетическое спектрофотометрическое определение содержания германия и кремния при их совместном присутствии в системах на основе $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ / В. А. Баянов, О. В. Рахимова, В. И. Рахимов, М. П. Сёмов // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 2. С. 300–304.

D. S. Shevchenko, V. A. Bayanov, O. V. Rakhimova *Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»*

APLICATIONOF HETEROPOLYCOMPOUNDS IN PHOTOMETRIC ANALYSIS

Heteropoly compounds (polyoxometalates) have unique properties due to high charges and molecular masses of their ions and their thermodynamic stability in water solutions. One of their applications is analytical determination of chemical elements with the spectrophotometric methods as molybdic, tungsten and combined heteropoly compounds.

Polyoxometalates, heteropolycompounds, spectrophotometric analysis, differential kineticspectrophotometric analysis