

УДК 543.053

В. І. Ткач – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;

О. В. Болотін – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;

О. В. Волнянська – аспірант Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;

В. В. Нечипорук – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

Застосування математичних методів нелінійної динаміки під час розроблення методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин. 3. Оптимізація умов амперометричного визначення уротропіну (харчової добавки E-239)

Роботу виконано у ДВНЗ УДХТУ

Розроблено й обґрунтовано теоретичний підхід, що дає змогу оптимізувати умови кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин електрохімічними методами аналізу. Вивчено нелінійну динаміку відповідних електроаналітичних процесів і побудовано нестационарну математичну модель, яка адекватно відображає ключові процеси, що протікають в системі, та дає змогу дати практичні рекомендації під час розроблення методик кількісного визначення широкого класу нітрогенвмісних органічних речовин. Отримані в роботі теоретичні й експериментальні результати апробовані під час розроблення методики амперометричного визначення уротропіну – харчової добавки E-239.

Ключові слова: харчова добавка E-239, амперометричне титрування, гетерополіаніон, структура Кеггіна, нелінійна математична модель, якісна теорія диференціальних рівнянь, біфуркація Андронова–Хопфа, статична біфуркація, множинність, осциляції, динамічна нестійкість аналітичного сигналу, ефект «запізнення», чисельне моделювання, оптимізація.

Ткач В. И., Болотин А. В., Волнянская Е. В., Нечипорук В. В. Применение математических методов нелинейной динамики при разработке методик количественного определения азотсодержащих органических веществ. 3. Оптимизация условий амперометрического определения уротропина – пищевой добавки E-239. Разработан и обоснован теоретический подход, позволяющий оптимизировать условия количественного определения азотсодержащих органических веществ электрохимическими методами анализа. Изучена нелинейная динамика соответствующих электроаналитических процессов, построена нестационарная математическая модель, которая адекватно отображает ключевые процессы, протекающие в системе, и позволяет дать практические рекомендации при разработке методик количественного определения широкого класса азотсодержащих органических веществ. Полученные в работе теоретические и экспериментальные результаты апробированы при разработке методики амперометрического определения уротропина – пищевой добавки E-239.

Ключевые слова: пищевая добавка E-239, амперометрическое титрование, гетерополианион, структура Кеггина, нелинейная математическая модель, качественная теория дифференциальных уравнений, бифуркация Андронова–Хопфа, статическая бифуркация, множественность, осцилляции, динамическая неустойчивость аналитического сигнала, эффект «запаздывания», численное моделирование, оптимизация.

Tkach V. I., Bolotin A. V., Volnyanskya O. V., Nechiporuk V. V. Application Mathematic Methods of Nonlinear Dynamic by Development of Methodic Qualitative Determination of Nitrogen-Containing Organic Compounds. 3. Optimization of Terms of Amperometric Determination of Urotropinum – Food Addition of E-239. Strict theoretical approach allowing to optimize the terms of quantitative determination of the nitrogen-containing organic compounds the electrochemical methods of analysis is worked out. A study of the nonlinear dynamics of electroanalytical processes, built nonstationary mathematical model that adequately reflects the key processes in the

system and allows us to give practical advice in the development of methods of quantitative determination of a wide class of nitrogen-containing organic compounds. Obtained in theoretical and experimental results are approved at development of methods of amperometric determination of Urotropinum – food additive of E-239.

Key words: food additive E-239, amperometric titration, heteropolyanion, Keggin's structure, the nonlinear mathematical model, the qualitative theory of differential equations, bifurcation of the Andronov – Hopf, bifurcation of the static, multiplicity, and oscillations, the dynamic instability of the analytical signal, the effect of «delay», numerical modeling, optimization.

Постановка наукової проблеми та її значення. Уротропін як харчова добавка E-239 належить до консервантів, здатних збільшувати строк зберігання харчових продуктів через захист їх від мікробіологічного псування. Додавання консервантів до їжі уповільнює розвиток мікрофлори – бактерій, пліснявих грибів, дріжджів та інших мікроорганізмів, унаслідок чого збільшується строк зберігання продуктів. Їх ефективність, способи застосування залежать від хімічної природи, концентрації, рН середовища [4–6]. Інші сфери застосування уротропіну: консервант у косметиці (не більше 0,15 %), дезінфікувальний засіб для шкіри (13 %-і мазі), дезінфекція сечовивідних шляхів (таблетки по 0,5–1,0 г), засіб проти вугрів (таблетки по 0,5–1,0 г).

Методики кількісного визначення вмісту уротропіну в субстанції та продуктах харчування ґрунтуються на методі кислотно-основного титрування [4–6]. Відомі методи визначення мають низьку чутливість та селективність і не дають змоги проводити експресний моніторинг харчових продуктів на вміст уротропіну.

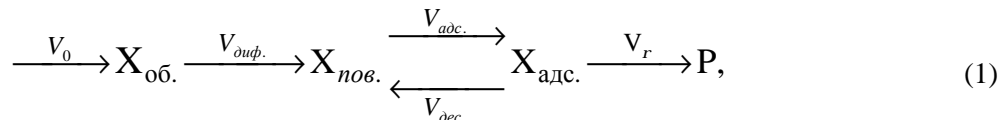
Використання електрохімічних методів аналізу (амперометричного титрування та прямої потенціометрії) – альтернатива сучасним методикам і дає можливість розробити нові прості та експресні способи кількісного визначення уротропіну в харчовій продукції, які будуть відрізнятися достатніми аналітичними та метрологічними параметрами (експресністю, чутливістю, селективністю), простою та невисокою вартістю обладнання.

Для скорочення часу під час розроблення методик кількісного визначення різних речовин може бути успішно застосований метод математичного моделювання та обчислювального експерименту. Зазначимо: для розв'язання завдання оптимізації в електрохімічних методах аналізу й скорочення обсягу експерименту під час розроблення, наприклад, оптимальних умов амперометричного визначення низки нітрогенвмісних органічних речовин, успішно використано методи математичного та комп'ютерного моделювання [1]. Отримані при цьому дані дали змогу вивчити вплив багатьох параметрів на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу в широкому діапазоні їх варіювання, спланувати нові лабораторні експерименти, а також показати високу ефективність розроблених методів чисельного розрахунку оптимального часу фіксації граничного струму після добавлення титранту ($t_{opt.}$), що дало можливість створити методики визначення низки нітрогенвмісних органічних речовин у субстанції та промисловій продукції [2, 7–9].

Слід зазначити, що під час моделювання і оптимізації нелінійної динаміки електрохімічних процесів можна використати різні модельні уявлення загальної теорії кінетики гетерогенних хімічних реакцій [1].

Природно, що ефективність будь-якої методики електрохімічного аналізу пов'язана з експресністю, а остання, як відомо, загалом характеризується кінетикою процесу, що лежить в основі цієї методики. Тому, відповідно до вищевикладеного, **мета** цієї статті – дослідити динаміку зміни аналітичного сигналу залежно від впливу різних параметрів і побудувати нестационарну кінетичну модель, яка адекватно описує процеси, які протікають у цій системі, з наступною видачею рекомендацій із практичної реалізації експресної методики визначення харчової добавки E-239 методом амперометричного титрування.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Дотримуючися логічної схеми, прийнятої в наших попередніх роботах [2, 7], для теоретичного вивчення впливу різноманітних факторів на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу під час амперометричного визначення нітрогенвмісних органічних речовин у першому наближенні ми досліджували модельний механізм кінетики електроаналітичних процесів:



де $X_{\text{пов.}}$ – частинки малорозчинної речовини $(\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, яка надходить до поверхні мікроелектрода за рахунок процесу дифузії ($V_{\text{диф.}}$) та зворотно адсорбується на поверхні електрода, утворюючи $X_{\text{адс.}}$. Зменшення $X_{\text{пов.}}$ компенсується джерелом зі швидкістю V_0 під час добавлення до досліджуваного розчину наступної порції титранта. Речовина $X_{\text{адс.}}$ зі швидкістю V_r унаслідок поверхневих електрохімічних перетворень утворює кінцевий продукт P – щільний дрібнокристалічний адсорбований шар малорозчинної речовини $(\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Часову еволюцію такої системи описано за допомогою двох змінних – поверхневої концентрації Γ_X адсорбованої речовини X та об'ємної концентрації C_0 цієї речовини біля поверхні мікроелектрода [2, 7]:

$$\begin{cases} \frac{d\Theta}{dt} = b^{-1} [k_{\text{адс.}} f(\Theta) U (1 - \Theta) - k_{\text{дес.}} g(\Theta) \Theta - k_r \Theta] \equiv F_1; \\ \frac{dU}{dt} = 1 - U + k_{\text{дес.}} g(\Theta) \Theta - k_{\text{адс.}} f(\Theta) U (1 - \Theta) \equiv F_2. \end{cases} \quad (2)$$

Тут $U = C_0 / C_{\text{об}}$, $\Theta = \Gamma_X / \Gamma_{\text{макс.}}$, $t = 2Dt / d_0^2$ – безрозмірні змінні. При цьому $0 \leq U \leq 1$, $0 \leq \Theta \leq 1$, а константи адсорбції та десорбції загалом є нелінійними функціями Q .

Динамічну поведінку системи внаслідок електрохімічного процесу визначаємо співвідношенням значень швидкостей дифузії, адсорбції та поверхневої електрохімічної реакції.

Дослідження системи диференціальних рівнянь (2) методами лінійної теорії стійкості, біфуркаційного аналізу [2] та чисельне інтегрування диференціальних рівнянь (2) показує, що у випадку ленгмюрівських умов адсорбції ($V_{\text{диф.}} > V_{\text{адс.}} > V_p$) у системі (1) завжди встановлюється стаціонарний стан. Тому лінійна залежність аналітичний сигнал (граничний дифузійний струм) – концентрація титранта не порушується і будуть отримуватися відтворювані результати з амперометричного титрування [3].

Якщо ж $V_{\text{диф.}} < V_{\text{адс.}} < V_p$, то за наявності поверхневих електрохімічних перетворень $X_{\text{адс.}}$ можливе значне відхилення від умов адсорбції Ленгмюра. Докладне дослідження стійкості стаціонарних станів методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що у випадку $f(\Theta) = \exp(a_1 \Theta)$ та $g(\Theta) = \exp(-a_2 \Theta)$, де $a_1, a_2 > 0$ для притягувальної адсорбат-адсорбат взаємодії та $a_1, a_2 < 0$ для відштовхувальної, що за умови

$$k_r < \frac{b [k_{\text{адд.}} (1 - \Theta_S) \exp(a_1 \Theta_S) + 1]}{k_{\text{адд.}} (1 - \Theta_S) \exp(a_1 \Theta_S)}$$

і певному значенні a_2 виникають періодичні розв'язки системи нелінійних диференціальних рівнянь (4) (див. рис. 1), а при

$$k_r > \frac{b [k_{\text{адд.}} (1 - \Theta_S) \exp(a_1 \Theta_S) + 1]}{k_{\text{адд.}} (1 - \Theta_S) \exp(a_1 \Theta_S)}$$

т. зв. множинні стаціонарні стани. Лінійна залежність між граничним дифузійним струмом та концентрацією порушується, що призводить до невідтворюваності експериментальних результатів [2].

Для вивчення коливань струму в потенціостатичному режимі електрохімічної системи досить розглядати зміну концентрацій електроактивної компоненти із часом (рис. 1), оскільки саме ця залежність визначає поведінку в часі аналітичного сигналу ($i_d^{\text{зан.}}$), що фіксується під час амперометричного титрування.

Отже, для електрохімічної системи, динаміку якої описуємо рівняннями (2), множинність стаціонарних станів і періодичні розв'язки виникають, коли існує притягувальна «адсорбат-адсорбат» взаємодія речовини X уздовж поверхні електрода. У випадку реалізації кінетики адсорбції Ленгмюра, відхиленя від кінетики адсорбції Ленгмюра, зумовлених потребою (вимогою) для адсорбції m вакантних місць та відштовхувальною «адсорбат-адсорбат» взаємодією вздовж поверхні електрода, система потрапляє в стійкий стаціонарний стан.

Зазначимо: указаний механізм виникнення динамічної нестійкості аналітичного сигналу є найбільш правдоподібний, але ми апіорі не будемо стверджувати, що він єдино можливий. Указана динамічна поведінка аналітичного сигналу може бути також зумовлена наявністю т. зв. явища

«запізнення», тобто наявністю часового інтервалу між моментом утворення малорозчинної речовини X і моментом досягнення її поверхні мікроелектрода з наступним її заповненням [9]. Кількісний вплив такого запізнювання виражається в тому, що в рівняннях динаміки електроаналітичних процесів з'являються складники, пропорційні різниці $t - t_d$, де t_d – час запізнювання між утворенням малорозчинної речовини й моментом досягнення ним поверхні мікроелектрода. Природно, що досліджена нами математична модель електроаналітичних процесів становить лише систему диференціальних рівнянь першого наближення і не враховує вказаного явища. Для кількісного врахування ефекту «запізнення» на динамічну поведінку граничного дифузійного струму потрібно провести модифікацію вихідної модельної системи. Такий кількісний розгляд впливу ефекту запізнення на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу задля розрахунку оптимальних параметрів амперометричного визначення нітрогенвмістних органічних речовин на прикладі харчової добавки E-239 проведено в цій роботі.

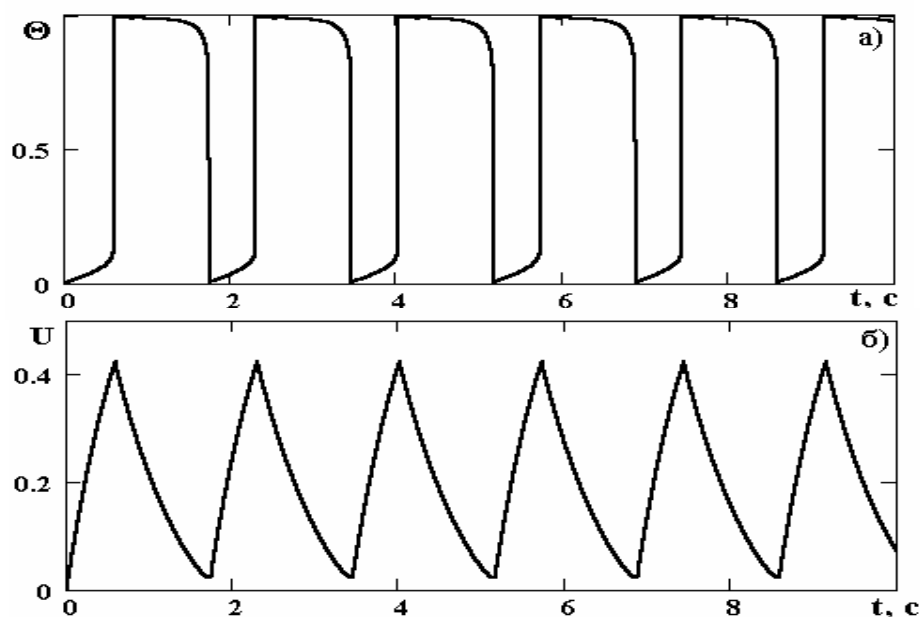


Рис. 1. Приклад періодичних розв’язків для системи диференціальних рівнянь (2) з $f = \exp(a_1\Theta)$ і $g = \exp(-a_2\Theta)$. Значення констант $k_{add}=10$; $k_{dec.}=100$; $k_r=1,2$; $a_1 = a_2 = 5$; $b = 0,01$

Методика чисельного розрахунку часового інтервалу фіксації граничного струму ($t_{opt.}$) та вибір оптимальних умов амперометричного визначення. Розглянутий теоретичний аналіз математичної моделі вигляду (2) методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу дає лише якісну оцінку стійкості та динамічної поведінки аналітичного сигналу. Тому для кількісного опису динаміки електроаналітичних процесів у досліджуваній системі ми використали математичну модель, отриману в роботі [8], на випадок урахуванням ефекту запізнення, яка записана в безрозмірній формі:

$$P' = \frac{dP}{dt} = F(P; a; b; g; T) = \begin{pmatrix} \frac{1}{1+z(t)} - ax(t) \\ x(t-T) - by(t) \\ y(t) - gz(t) \end{pmatrix} \quad (3)$$

де T – безрозмірний час запізнення.

Наголосимо, що завдання визначення $t_{opt.}$ досить складне, і її повний опис неможливий у межах однієї журнальної статті.

Систему диференціальних рівнянь (3) ми розв’язали чисельно; приклад такого розв’язку наведено на рис. 2, де ефект запізнення можна явно бачити порівняно з відповідною моделлю без запізнення.

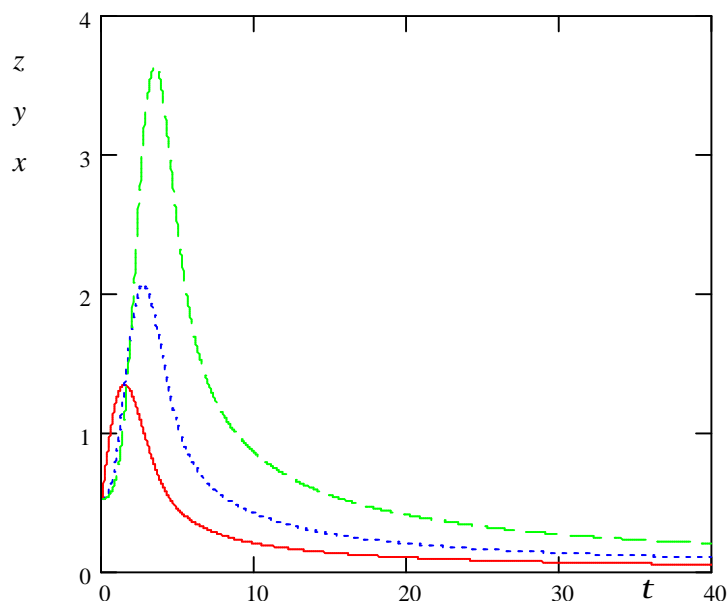


Рис. 2. Рішення моделі із запізненням при $a = b = g = 0,5$ для значень часу запізнення $T = 1$.

Легко бачити явище «проскакування» і перехід до стаціонарних значень змінних через затухальні коливання, викликані запізненням

Аналіз отриманих динамічних кривих (див. рис. 2) і їх математична обробка дає змогу встановити оптимальний часовий інтервал фіксації граничного струму після додавання титранта (t_{opt}), який у першому наближенні за порядком величини повинен збігатися із часом установаження стаціонарних значень поверхневих концентрації проміжних продуктів електроаналітичного процесу [8], що досліджується.

Результати обчислювальних експериментів показали, що значення t_{opt} становить 25–30 с та істотно зростає під час збільшення кількості проміжних стадій n від 20 с ($n = 1$) до 40 с ($n = 3$).

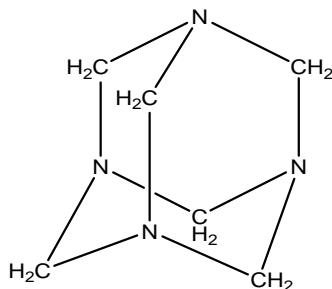
Отже, обчислення порядку величини оптимального часу фіксації аналітичного сигналу ($i_d^{gran.}$) після додавання титранта складається з двох етапів. Спочатку будуємо нелінійну математичну модель динаміки електроаналітичних процесів вигляду (2) або (3) для конкретного окремого випадку, особливості якого враховуємо за допомогою нелінійних функцій. Потім методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу досліджуємо динамічну поведінку аналітичного сигналу ($i_d^{gran.}$) і на основі результатів аналізу математичної моделі за першим наближенням проводимо чисельне визначення t_{opt} . Отримані результати використовуємо в подальшій експериментальній роботі з вивчення кінетики та механізму електроаналітичних процесів під час розроблення методик амперометричного визначення конкретних нітрогенвмісних органічних речовин.

Експериментальна частина. У цьому дослідженні використано такі хімічні реактиви:

1. МФК (12-молібдофосфатна кислота) $H_3PMo_{12}O_{40} \times 26H_2O$, марки «ч. д. а.»

Для приготування 100,0 мл розчину МФК концентрацією 10^{-2} моль/л наважку МФК масою 2,2959 г розчиняли в дистильованій воді в колбі ємністю 100,0 мл. Розчин нагрівали на водяній бані до повного розчинення наважки.

2. Уротропін, брунто-формула ($C_6H_{12}N_4$), загальна структурна формула, фармакопейної чистоти:



3. Для проведення амперометричного титрування використовували прилад АУ-4М, який складається з таких вузлів: мікроамперметр М-95, блок живлення, система з двох електродів: індикаторний – торцевий графітовий електрод із діаметром робочої поверхні 5 мм (швидкість обертання 660 об/с) та електрод порівняння – насичений каломельний напівелемент.

Методика амперометричного визначення уротропіну. Точну наважку в межах 13,4–14,4 мг чистої субстанції уротропіну розчиняють у невеликій кількості води, переносять у мірну колбу, розводять водою до 100 мл. Відбирають 5 мл розчину уротропіну ($C = 10^{-3}$ М), потім додають 6 мл дистильованої води (за потреби для розчинення використовують неорганічні кислоти та основи, однак рН середовища має бути в межах від 5,0 до 7,0). Розчин кількісно переносять в електрохімічну комірку із системою електродів: мікроелектрод – графітовий електрод, що обертається; макроелектрод – насичений каломельний напівелемент, на яку накладають потенціал + 0,10 В (виміри проводять під час перемішування розчину). Після встановлення значення нульового струму пробу титрують 10^{-3} М розчином МФК порціями по 0,1 мл, фіксуючи при цьому величину граничного струму ($I_{гр}$) приблизно через 20 с після додавання чергової порції титранту. Амперометричне титрування закінчують після встановлення постійного значення сили дифузійного струму та визначають об'єм титранту, використаного на титрування, графічно за кривою титрування (рис. 3).

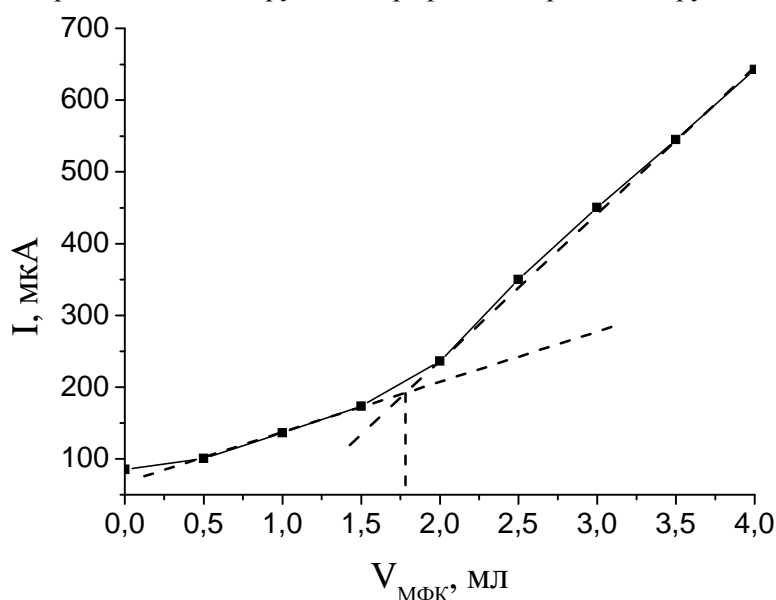


Рис. 3. Крива амперометричного титрування 10^{-3} моль/л розчину уротропіну розчином 12-молібдофосфатної ГПК. $V_{p-ny\ uro}=5$ мл, $C_{\text{МФК}}=10^{-3}$ моль/л, рН 5,0–5,5

Під час виконання умови $V_{\text{диф.}} < V_{\text{ads.}} < V_p$ і $t_{\text{opt.}} = 20$ с величина сили граничного дифузійного струму цього електродного процесу лінійно залежить від концентрації ГПК. До точки еквівалентності сила струму мала й постійна, а після неї відзначаємо різке збільшення дифузійного струму при електровідновленні ГПК у процесі подальшого додавання титранту [3, 7, 10].

Розрахунок умісту уротропіну проводили за формулою

$$m_{\text{uro}} = \frac{C_{\text{знк}} \cdot V_{\text{знк}}}{1000} \cdot 3 \cdot M_{\text{uro}}, \quad (4)$$

де $C_{\text{гпк}}$ – молярна концентрація молібдофосфорної ГПК; $V_{\text{гпк}}$ – об'єм титранту (ГПК), використаного для титрування, мл; M_{uro} – молекулярна маса уротропіну, яка дорівнює 140,19 г/моль, 3 – стехіометричний коефіцієнт реакції взаємодії ГПА $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ з уротропіном.

Отже, комплексне дослідження реакції взаємодії органічного катіону уротропіну з ГПА структури Кеггіна дало змогу розробити методику амперометричного визначення уротропіну в субстанції в межах $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, яка характеризується доброю відтворюваністю результатів, що засвідчують дані табл. 1, та має низку переваг порівняно з наявними: експресність, простота експерименту, достатня чутливість.

Результати визначення уротропіну методом амперометричного титрування при рН = 5,0 – 5,5 представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики результатів визначення субстанції харчової добавки уротропіну методом амперометричного титрування (n=7, P=0,95)

Уведено, z	Знайдено		Метрологічна характеристика
	z	%	
0,00070	0,00069	98,57	$\bar{X} = 100,40$ $S^2 = 2,53$ $S_x = 1,59$ $S_r = 2,27$ $\Delta = \pm 1,50\%$ $x \pm \Delta = 100,42 \pm 1,50 \%$
	0,00069	98,57	
	0,00069	98,57	
	0,00071	101,42	
	0,00071	101,42	
	0,00071	101,42	
	0,00072	102,85	

Отримані дані підтверджують правильність результатів визначення субстанції харчової добавки уротропіну методом амперометричного титрування та відсутність систематичної помилки.

Висновок. У результаті проведених досліджень розвинуто адекватний теоретичний підхід до проблеми математичного моделювання динаміки електроаналітичних процесів загального вигляду (1). Розвинена теорія реалізована у вигляді комп'ютерного алгоритму, який дає змогу отримати результати та порівняти їх з експериментальними даними. Загалом використання методів математичного моделювання дає можливість оптимізувати методики кількісного визначення, а також істотно скоротити обсяг експериментальної роботи.

Список використаної літератури

1. Болотин А. В. Динамические свойства анодно поляризованных металл-оксидных систем : дис. ... канд. хим. наук / А. В. Болотин. – Днепропетровск, 2008. – 140 с.
2. Болотін О. В. Дослідження взаємодії органічних катіонів тетрациклінового ряду та гетерополіаніонів структури Кеггіна з використанням математичних методів нелінійної динаміки в електрохімічних методах аналізу / О. В. Болотін, Ю. В. Толстенко, В. В. Нечипорук, В. І. Ткач // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 10. – С. 109–114.
3. Волнянська О. В. Визначення уротропіну (харчової добавки Е-239) методом амперометричного титрування / О. В. Волнянська, О. В. Болотін, В. І. Ткач // Вопр. химии и химической технологии. – 2010. – № 3. – С. 145–147.
4. Нечаев А. П. Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. Н. Зайцев – М. : Колос, Колос-Пресс, 2002. – 256 с.
5. Пятяковский В. М. Гигиенические основы питания и экспертизы продовольственных товаров / В. М. Пятяковский. – Новосибирск : Изд-во Новосиб. ун-та, 1999. – 431 с.
6. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки : энциклопедия / Л. А. Сарафанова. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 688 с.
7. Ткач В. І. Про динамічну поведінку електроаналітичних процесів при амперометричному визначенні уротропіну (харчової добавки Е-239) / В. І. Ткач, О. В. Болотін, О. В. Волнянська, В. В. Нечипорук // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2010. – № 14. – С. 78–84.
8. Ткач В. І. Застосування математичних методів нелінійної динаміки при розробці методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин. 1. Оптимізація умов амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) у промисловій продукції / В. І. Ткач, О. В. Болотін, М. О. Мироняк, В. В. Нечипорук // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2011. – № 14. – С. 3–11.
9. Ткач В. І. Застосування математичних методів нелінійної динаміки при розробці методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин. Оптимізація умов амперометричного визначення цикламати в субстанції харчової добавки Е-952 / В. І. Ткач, О. В. Болотін, О. В. Пашинова, В. В. Нечипорук // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2011. № 14. – С. 26–31.
10. Ткач В. И. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества : дис. ... д-ра хим. наук / В. И. Ткач. – Днепропетровск, 1999. – 360 с.

Стаття надійшла до редколегії
12.04.2012 р.