

Методы контроля и мониторинга фосфорорганических соединений в природных средах

© 2024. О. Ю. Растегаев¹, д. х. н., профессор,
Т. Я. Ашихмина^{2,3}, д. т. н., г. н. с., зав. лабораторией,
С. Н. Черников¹, аспирант,

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,

²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: Rastegaev.O@yandex.ru

Предложены методы контроля и мониторинга фосфорорганических соединений в природных средах при утилизации фосфорорганических соединений (ФОС – Vх). Установлено, что экологические нормативы контроля и нормативы качества природных сред при этом не превышены. Экологический контроль проводился как плановый контроль источников загрязняющих веществ (выбросов, сбросов, технологических вод, отходов и реакционных масс), а при экологическом мониторинге осуществлялся анализ основных объектов природной среды (атмосферный воздух, почвенный покров, поверхностные и грунтовые воды, снежный покров). Объем проводимых экоаналитических исследований в рамках экологического контроля и мониторинга составляли 200 участков и объектов контроля и мониторинга, более 250 показателей. Поверхностные и грунтовые воды, снежный покров контролировались по 57 показателям, атмосферный воздух – по 10 показателям, почвенный покров, донные отложения – по 11 показателям. Представлены сводные данные государственного экологического контроля и мониторинга в 2006–2009 гг. в период утилизации фосфорорганических соединений (ФОС – Vх). Дополнена и внедрена методическая база экоаналитического обеспечения при утилизации ФОС, разработано и адаптировано 14 методик определения фосфорсодержащих веществ: О-изобутилметилфосфоната, метилфосфоновой кислоты, их суммарного содержания (показатель «общий фосфор»). В основу разработки методик положено обоснование диапазонов определяемых концентраций с учётом технологических параметров процессов утилизации, экспериментальное обоснование методик пробоотбора, пробоподготовки и аналитического окончания на целевых веществах. Данные методики были апробированы на реальных объектах контроля и мониторинга и аттестованы в установленном порядке. Процесс утилизации ФОС проходил в штатном режиме – ФОС и продукты их деструкции в объектах окружающей среды за весь период наблюдений не обнаружены, отрицательного влияния на окружающую среду не установлено.

Ключевые слова: экологический контроль, экологический мониторинг, фосфорорганические соединения, экологические нормативы контроля, нормативы качества природных сред.

Methods of control and monitoring of organophosphorus compounds in natural environments

© 2024. O. Y. Rastegaev¹ ORCID: 0000-0003-0936-1198²

T. Ya. Ashikhmina^{2,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047³

S. N. Chernikov¹ ORCID: 0009-0008-7622-631X³

¹Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A.,
77, Politechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Institute of Biology of the Komi Scientific Center
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: Rastegaev.O@yandex.ru

Methods of control and monitoring of organophosphorus compounds in natural environments while organophosphorus compounds (OPCs – Vx) utilization are proposed. It was found that environmental control standards and quality standards of natural environments were not exceeded. Environmental control was carried out as a planned control of pollutant sources (emissions, discharges, process waters, waste and reaction masses), while environmental monitoring analyzed the main objects of the natural environment (atmospheric air, soil cover, natural and groundwater, snow cover) was carried out. The volume of eco-analytical studies conducted within the framework of environmental control and monitoring amounted to 200 plots and objects of control and monitoring, more than 250 indicators. Natural water, groundwater, snow cover were monitored according to 57 indicators, atmospheric air – for 10 indicators, soil cover, bottom sediments – for 11 indicators. Summary data of the state environmental control and monitoring in 2006–2009 during the period of utilization of organophosphorus compounds (FOS – Vx) are presented. The methodological base of eco-analytical support for the utilization of FOS has been supplemented and implemented, 14 methods for the determination of phosphorus-containing substances – O-isobutylmethylphosphonate, methylphosphonic acid, their total content (the indicator “total phosphorus”) were developed and adapted. The development of methods is based on the justification of the ranges of determined concentrations, taking into account the technological parameters of the disposal processes, experimental justification of sampling, sample preparation and analytical termination on target substances. These methods were tested on real control and monitoring objects and certified in accordance with the established procedure. The OPCs disposal process was carried out normally. No OPCs and their degradation products were detected in environmental objects during the entire observation period, and no negative environmental effect was established.

Keywords: environmental control, environmental monitoring, organophosphorus compounds, environmental control standards, environmental quality standards.

Различным аспектам экологического контроля и мониторинга при утилизации отравляющих веществ в литературе уделяется постоянное внимание [1–5]. В процессе деструкции фосфорорганических соединений (ФОС) образуются сложные по составу реакционные массы, содержащие как органические, так и неорганические фосфорсодержащие компоненты [1, 2]. Деструкция ФОС может быть проведена методом алкохолиза в сильно основных средах. После осуществления процесса компоненты не разделяются [1], следовательно, общее содержание гетероатомов, например, фосфора, азота или серы, должно оставаться неизменным с учётом метрологических характеристик технологии. Поэтому в качестве такого «общего» показателя оценки и состояния природных сред выбран показатель «общий фосфор». Кроме того, таким методом дополнительно можно определять общий азот и общую серу.

Цель данного исследования – разработка новых методов экологического контроля и мониторинга фосфорорганических соединений в дополнение к существующим и их апробация на объекте по хранению и уничтожению химического оружия в пгт. Марадыковский Кировской области (объекте УХО).

Объекты и методы исследования

Разработке методологии проведения экологического контроля и мониторинга постоянно уделяется большое внимание [6–10], поскольку происходящие изменения в окружающей среде требуют соответствующих

корректировок и применения новых методов исследований [11–15]. Различным аспектам определения супертоксикантов в природных средах также уделяется постоянное внимание [16–19]. Разработанные ранее методические подходы [3, 4, 20–24] для определения технических параметров системы экологического контроля и мониторинга, а также методическая база экоаналитического обеспечения [3, 11, 25–27] при утилизации ФОС были впервые применены на объекте УХО. В соответствии с нормативными документами (Постановление Правительства РФ от 14 марта 2024 г. № 300, Приказ МПР РФ от 30 июля 2020 года № 524, Приказ МПР РФ от 22 ноября 2019 г. № 794, ГОСТ Р 53009-2008) при проведении экологического мониторинга основными требованиями являются: неизменность характеристик выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) источниками выбросов в радиусе до 5 км от пункта наблюдений, неизменность методик отбора и анализа проб воздуха, а также фон, который определяется для источников выбросов объекта на срок действия проектной документации объекта. При этом фон определяется по выборке данных из однородных рядов наблюдений на пунктах наблюдений за пятилетний период. Поэтому анализ данных экологического контроля и мониторинга при утилизации ФОС типа Vx (O-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил) метилтиофосфоната) проводился за период 2006–2009 гг.

Представленный материал является обобщением данных, полученных в Региональном центре системы государственного экологического контроля и мониторинга объекта

по хранению и уничтожению химического оружия на объекте «Марадыковский» Кировской области (РЦ СГЭКиМ). Дополнена и внедрена методическая база экоаналитического обеспечения СГЭКиМ при утилизации ФОС, разработано и адаптировано 14 методик определения фосфорсодержащих веществ: О-изобутилметилфосфоната, метилфосфоновой кислоты, их суммарного содержания (показатель «общий фосфор»). В основу разработки методик положено обоснование диапазонов определяемых концентраций с учётом технологических параметров процессов утилизации, экспериментальное обоснование методик пробоотбора, пробоподготовки и аналитического определения на целевых веществах.

При утилизации ФОС типа Vx [1, 2] образуется О-изобутилметилфосфонат, который может попадать в природные среды, в которых он гидролизует до метилфосфоновой кислоты (МФК). Основным аналитическим методом определения ФОС из-за высокой чувствительности и специфичности является хроматографический метод с фотометрическим или масс-спектрометрическим детектированием [11, 15, 20, 28–30]. Для повышения летучести высококипящих МФК и её изобутилового эфира, их переводят в полные эфиры путём алкилирования диазометаном или диметилсульфатом, что делает их пригодными для хроматографического определения [11].

Разработанные методики предназначены для реализации на газовых хроматографах отечественного и импортного производства, снабжённых пламенно-фотометрическими детекторами.

В качестве базовой схемы для разработки методик определения общего фосфора как суммы ФОС была выбрана схема окислительной минерализации пробы с последующим определением фосфора в форме молибденового комплекса фотометрическим методом, что является наиболее отработанным и высокочувствительным способом определения фосфатов [31–35]. Указанный способ определения заключается в образовании фосфорсодержащих молибденовых гетерополикислот с предварительным концентрированием с последующим восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сурьмяно-виннокислого калия в комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Важным аспектом является тот факт, что в соответствии с РД 52.04.186-89 данный способ используется практически всеми лаборато-

риями страны в сети гидрометеорологических, санитарно-гигиенических и экологических исследований при определении фосфатов [34–36], что обеспечит быстрое внедрение разработанных методик определения общего фосфора в лабораторную практику. Высокую эффективность показала окислительная система нитрат калия – серная кислота, минерализация протекает за 30–45 мин, окрашивание раствора наблюдается при концентрации МФК с содержанием общего фосфора от 0,001 мг/дм³.

Разработанные методики были апробированы на реальных объектах контроля и мониторинга и аттестованы в установленном порядке. В настоящее время действующие новые стандарты СанПиН по почве, воде, воздуху включают определение многих специфических ЗВ и разработанные утверждённые методики могут применяться для их определения, кроме того, данные ФОС могут появляться в природных средах при использовании фосфорсодержащих средств защиты растений, средств пожаротушения и антипиренов.

Перед началом производственной деятельности были проведены фоновые исследования состояния окружающей среды для получения фоновых показателей, с которыми в дальнейшем сравнивались полученные значения показателей мониторинга и контроля. Результаты этих исследований позволяют оценивать воздействие объекта УХО на окружающую среду в течение всего срока его функционирования и делать достоверные выводы.

На объектах контроля и мониторинга проводился плановый контроль источников ЗВ (выбросов, сбросов технологических вод, отходов и реакционных масс), а также мониторинг основных объектов природной среды (атмосферный воздух, почвенный покров, поверхностная и грунтовая вода, снежный покров).

Результаты и обсуждение

Аналитические исследования в рамках экологического контроля и мониторинга на промплощадке и территории вблизи объекта УХО проводились на 200 источниках и участках контроля по более чем 250 показателям. Поверхностная вода, грунтовые воды, снежный покров контролировались по 57 показателям, атмосферный воздух – по 10 показателям, почвенный покров, донные отложения – по 11 показателям.

В соответствии с действующими нормативными документами, указанными выше,

объекты экологического контроля (4 объекта) и мониторинга (3 объекта) должны быть все обеспечены инструментальными методиками, включая продукты деструкции, поэтому всего было разработано и адаптировано 14 методик определения фосфорсодержащих веществ: О-изобутилметилфосфоната, метилфосфоновой кислоты, их суммарного содержания (показатель «общий фосфор»), отличающихся по объектам анализа и диапазонам определяемых концентраций целевых веществ. Разработанные методики измерений позволяют контролировать нормативы экологического контроля на территории предприятия и нормативы контроля природных сред в санитарно-защитной зоне и зоне влияния объекта.

На рисунках 1–3 представлена динамика выбросов ФОС – О-изобутилметилфосфоната (утилизация ФОС и площадки хранения реакционной массы), а также выбросов продуктов сгорания от печей сжигания отходов. Как видно из представленных диаграмм, за период утилизации ФОС не наблюдалось превышений установленных нормативов предельно допустимых выбросов.

Продукты деструкции вещества типа Vx, как и сам Vx, в почвах не обнаружены. Показатель «общий фосфор» изменялся от 0,2 до 21,7 мг/кг, при этом наибольшие зна-

чения наблюдались на северо-западе от пгт Мирный (13–21,7 мг/кг), минимальные значения на юге от пгт. Мирный (0,2–10,9 мг/кг), что удовлетворительно соотносится со значениями таких показателей как фосфаты, О-изобутилметилфосфонат, МФК.

Таким образом, процесс утилизации ФОС на объекте УХО проходил в штатном режиме – ФОС и продукты их деструкции в объектах окружающей среды за весь период наблюдений не обнаружены, отрицательного влияния на окружающую среду не установлено.

Заключение

Предложены методы контроля и мониторинга ФОС в природных средах при их утилизации, при этом экологические нормативы контроля и качества природных сред не превышены, проанализированы результаты исследования состава объектов экологического контроля (промышленных выбросов, сбросов, отходов) и объектов экологического мониторинга в зоне защитных мероприятий (атмосферного воздуха, поверхностных и грунтовых вод, снежного покрова, донных отложений и почв) при утилизации ФОС с использованием разработанных принципов и методических подходов, включая определе-

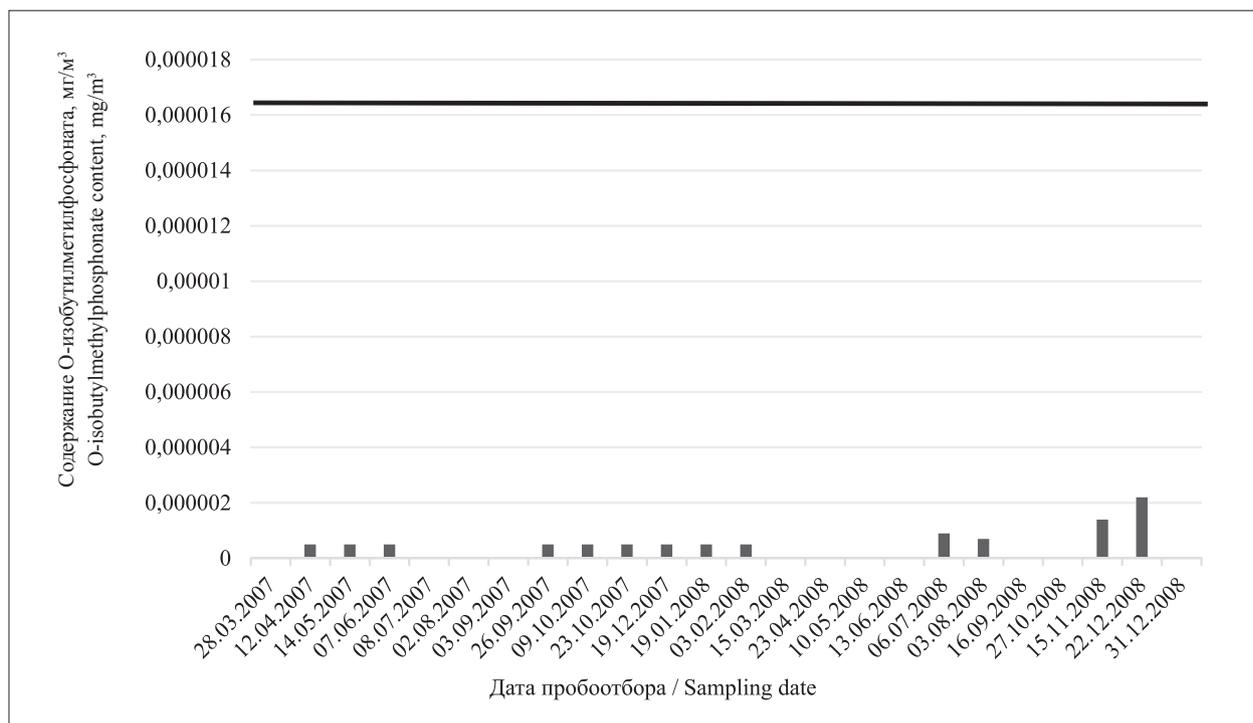


Рис. 1. Содержание О-изобутилметилфосфоната в мг/м³ в выбросах источника выбросов № 0032 в различные даты определения

Fig. 1. The O-isobutylmethylphosphonate content (mg/m³) in emissions from emission source No. 0032 at various determination dates

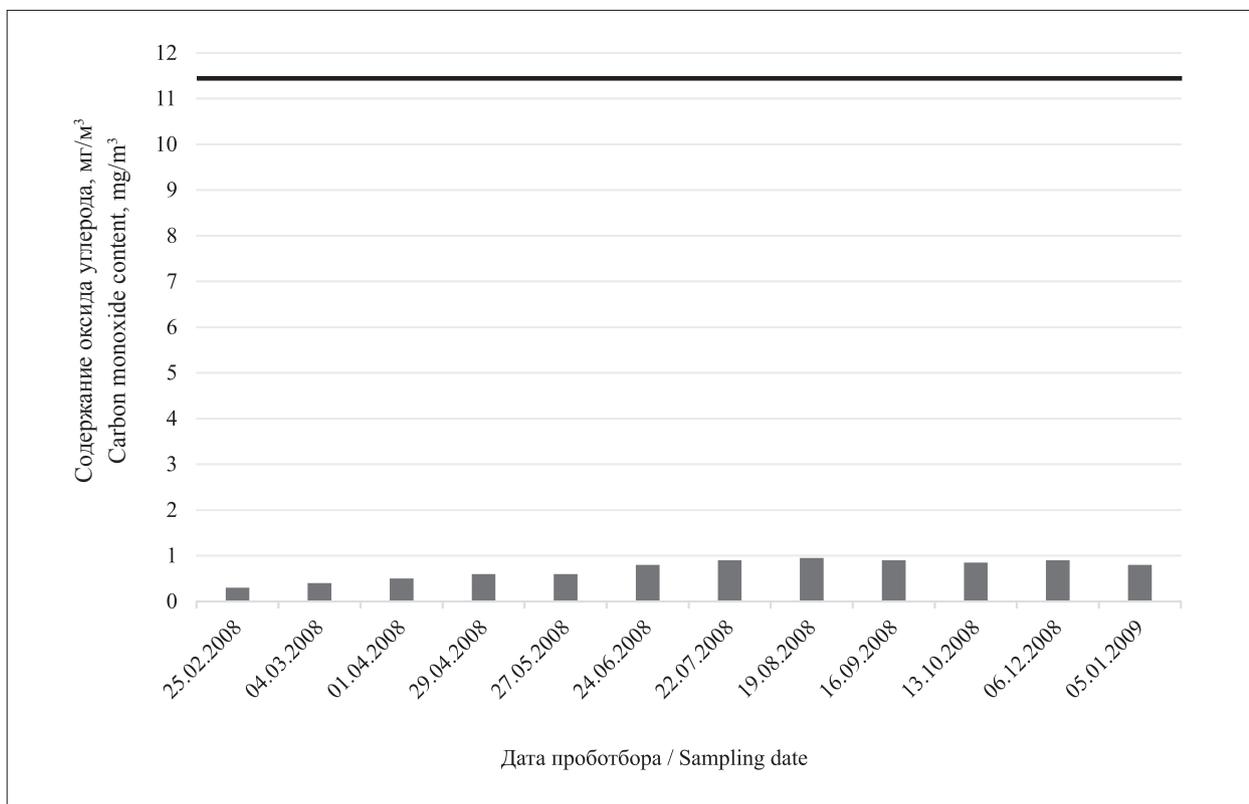


Рис. 2. Содержание оксида углерода в мг/м³ в выбросах источника выбросов № 0001 в различные даты определения
Fig. 2. Carbon monoxide content (mg/m³) in emissions from emission source No.0001 at various determination dates

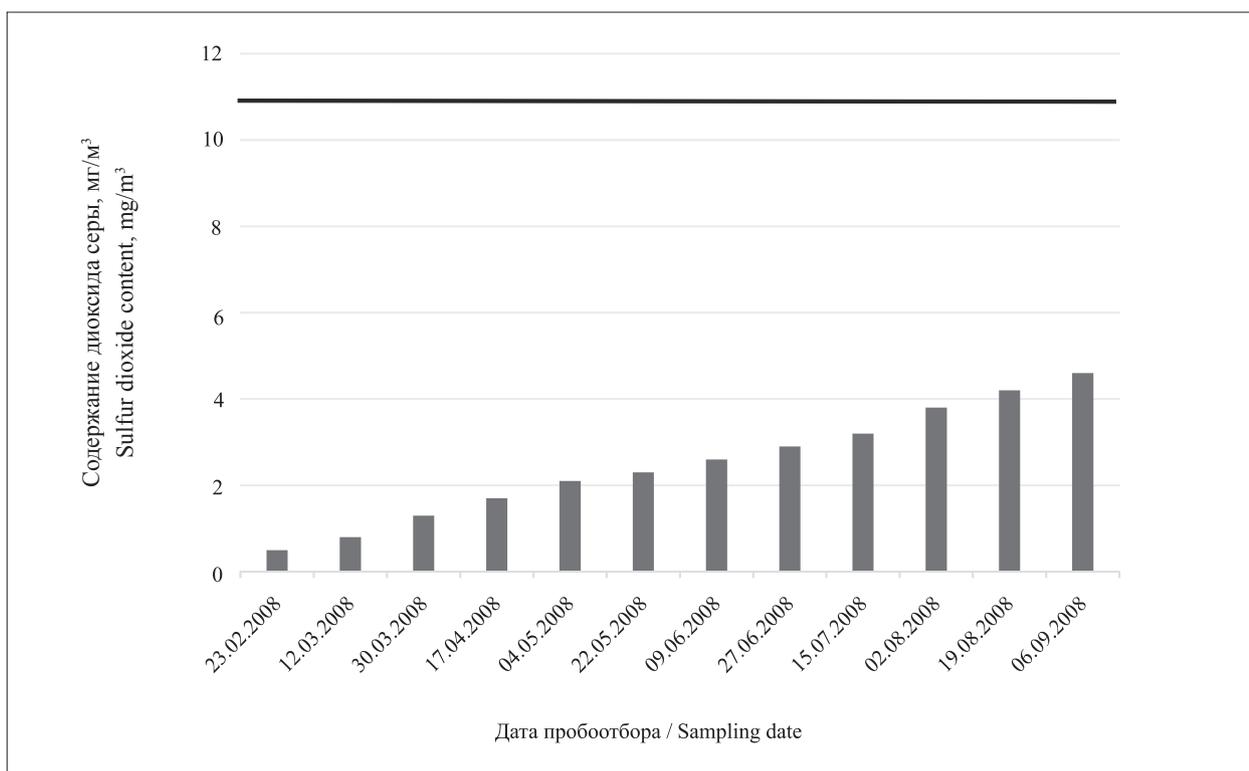


Рис. 3. Содержание диоксида серы в мг/м³ в выбросах источника выбросов № 0001 в различные даты определения
Fig. 3. Sulfur dioxide content in mg/m³ in emissions from emission source No. 0001 at various determination dates

ние органических компонентов – ФОС, продуктов их деструкции и общего фосфора.

Введённый показатель «общий фосфор» в практику экологического контроля и мониторинга удовлетворительно соотносится со значениями таких показателей как фосфаты, О-изобутилметилфосфонат, метилфосфоновая кислота.

Разработано, адаптировано и аттестовано 14 методик определения фосфорсодержащих веществ, дополнена и внедрена методическая база экоаналитического обеспечения при утилизации ФОС, при этом разработанные методики могут использоваться при определении фосфорсодержащих соединений (пестицидов, компонентов отходов и продуктов их превращения) в экологическом контроле и мониторинге территорий при ликвидации полигонов, на объектах по утилизации промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов.

References

1. Zhdanov V.A., Koshelev V.M., Novikov V.K., Shvalov A.A. Methods of destruction of organophosphorus toxic substances // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 1993. V. 37. No. 3. P. 22–25 (in Russian).
2. Utkin A.Yu., Lieberman A.Yu., Kondratiev V.B., Kapashin V.P., Kholstov V.I. Mathematical description processes of detoxification of organophosphorus toxic substances // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2007. V. LI. No. 2. P. 12–17 (in Russian).
3. Ashikhmina T.Ya. Integrated environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).
4. Odum Y.P. Ecology. In 2 volumes. V. 2. Moskva: Mir, 1986. 328 p. (in Russian).
5. Advanced monitoring and numerical analysis of coastal water and urban air environment / Eds. H. Furumai, S. Sato, M. Kamata, K. Yamamoto. Tokyo: Springer, 2010. 164 p. doi: 10.1007/978-4-431-99720-7
6. Advanced environmental monitoring / Eds. Y.J. Kim, U. Platt. Dordrecht: Springer, 2007. 416 p. doi: 10.1007/978-1-4020-6364-0
7. Israel Yu.A. Ecology and control of the state of the natural environment. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1979. 376 p. (in Russian).
8. Environmental monitoring of hazardous production facilities: the experience of creation and prospects for development (using the example of environmental control and monitoring systems for the destruction of chemical weapons) / Ed. V.N. Chupis. Moskva: Nauchnaya kniga, 2010. 526 p. (in Russian).
9. Chupis V.N., Rastegaev O.Yu., Kapashin V.P., Fedotov S.A., Kondakov I.A. The system of state envi-

ronmental control and monitoring of chemical weapons storage facilities and chemical weapons destruction facilities (structure, functionality, operational experience) // Federal and regional problems of chemical destruction weapons: collection of VINITI RAS. No. 5. Moskva: VINITI, 2005. P. 88–102 (in Russian).

10. Rastegaev O.Yu., Chupis V.N., Maryin V.I., Skvortsov I.M., Chernikov S.N. Organophosphorus toxic substances. Properties and methods of determination. Saratov: Publishing house of LLC “Fiesta-2000”, 2009. 219 p. (in Russian).

11. Rybal’chenko I.V., Baigil’diev T.M., Rodin I.A. Chromato-mass spectrometric methods for determining markers and biomarkers of toxic substances // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2021. V. 76. No. 1. P. 32–50 (in Russian). doi: 10.31857/S0044450221010114

12. Shtykov S.N., Kobtsov S.N., Ilyasov I.H., Isaev I.N., Dubrovsky D.S., Yazinin S.V. State standard samples of the composition of toxic chemicals and their detoxification products in the system of environmental control and monitoring of chemical weapons destruction facilities // Theoretical and Applied Ecology. 2011. No. 4. P. 57–62 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-4-057-062

13. Shoeib M., Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. No. 19. P. 4142–4151. doi: 10.1021/es020635t

14. Pardasani D., Palit M., Gupta A., Shakya P., Sekhar K., Dubey D. Sample preparation of organic liquid for off-site analysis of chemical weapons convention related compounds // Anal. Chem. 2005. V. 77. No. 4. P. 1172–1176. doi: 10.1021/ac0486138

15. Sokolov F.P., Sizykh I.N., Milgotin I.M., Samsonov V.A., Shvetsova-Shilovskaya T.N., Gulin A.A. Environmental aspects of the destruction of chemical weapons // Theoretical and Applied Ecology. 2011. No. 4. P. 50–57 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-4-050-057

16. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Gudkov D.A., Sirotkina M.S., Zavyalova N.V., Zavyalov V.V., Varfolomeev S.D., Kholstov V.I. Immobilized biocatalysts based on organophosphate hydrolase in the decomposition of organophosphate toxic substances // Theoretical and Applied Ecology. 2011. No. 4. P. 26–31 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-4-026-031

17. Sinha Roy K., Goud D.R., Chandra B., Dubey D.K. Efficient extraction of sulfur and nitrogen mustards from nonpolar matrix and an investigation on their sorption behavior on silica // Anal. Chem. 2018. V. 90. No. 14. P. 8295–8299. doi: 10.1021/acs.analchem.8b02157

18. Montauban C., Bégos A., Bellier B. Extraction of nerve agent VX from soils // Anal. Chem. 2004. V. 76. No. 10. P. 2791–2797. doi: 10.1021/ac035441q

19. Prokofiev D.S., Shmurak V.I., Sadovnikov S.V., Goncharov N.V. Problems of determination of organophosphorus toxic substances by biochemical methods at chemical weapons destruction facilities // Theoretical and

- Applied Ecology. 2011. No. 4. P. 99–102 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-4-099-102
20. Rohrbaugh D.K., Sarver E.W. Detection of alkyl methylphosphonic acids in complex matrices by gas chromatography-tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr.* 1998. V. 809. P. 141–150. doi: 10.1016/S0021-9673(98)00184-8
21. Le Moullec S., Bégos A., Pichon V., Bellier B. Selective extraction of organophosphorus nerve agent degradation products by molecularly imprinted solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1108. P. 7–13. doi: 10.1016/j.chroma.2005.12.105
22. Kondratiev V.B., Korolkov M.V., Kostikova N.A., Rysyuk L.N., Shibkov O.O. Methodological approaches to the processing of salt waste generated during thermal neutralization of reaction masses from organophosphorus toxic substances at chemical weapons destruction facilities // *Theoretical and Applied Ecology.* 2011. No. 4. P. 38–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-4-038-042
23. Kanaujia P.K., Pardasani D., Tak V., Purohit A., Dubey D.K. Selective enrichment of the degradation products of organophosphorus nerve agents by zirconia based solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. No. 38. P. 6612–6620. doi: 10.1016/j.chroma.2011.07.091
24. Rodin I.A., Braun A.V., Stavrianidi A.N., Shpigun O.A., Ribalshenko I.V. Detection of biomarkers of nerve agents by liquid chromatography tandem mass spectrometry // *Analitika i kontrol.* 2012. V. 16. No. 3. P. 254–259 (in Russian).
25. Rodin I.A., Brown A.V., Baigildiev T.M., Ananyeva I.A., Shpigun O.A., Rybalchenko I.V. Determination of products of hydrolytic transformation of toxic substances VX and VR in natural waters by liquid chromatography-mass spectrometry // *Mass spectrometria.* 2015. V. 12. No. 2. P. 100–106 (in Russian).
26. Koryagina N.L., Savel'eva E.I., Khlebnikova N.S., Ukolov A.I., Ukolova E.S., Karakashev G.V., Radilov A.S. Chromatography-mass spectrometry determination of alkyl methylphosphonic acids in urine // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. P. 1309–1318. doi: 10.1134/S1061934816140069
27. Zhang M., Liu Y., Chen J., Liu H., Lu X., Wu J., Zhang Y., Lin Y., Liu Q., Wang H., Guo L., Gao R., Xu B., Xie J. Sensitive untargeted screening of nerve agents and their degradation products using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. No. 15. P. 10578–10587. doi: 10.1021/acs.analchem.0c01508
28. Garg P., Purohit A., Tak V.K., Kumar A., Dubey D.K. Liquid-liquid-solid microextraction and detection of nerve agent simulants by on-membrane Fourier transform infrared spectroscopy // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 751. P. 71–78. doi: 10.1016/j.aca.2012.09.013
29. Li B., Wei J., Kong J., Qin M., Yang L., Li C. Rapid detection of Sarin hydrolysis products based on microextraction by packed sorbent combined with Nano-ESI mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. V. 461. Article No. 116513. doi: 10.1016/j.ijms.2020.116513
30. Rastegaev O.Yu., Chupis V.N. “Modular” method of organization of analytical laboratories of the system of state environmental control and monitoring of facilities for storage and destruction of chemical weapons // *Theoretical and Applied Ecology.* 2008. No. 4. P. 26–31. doi: 10.25750/1995-4301-2008-4-026-31 (in Russian).
31. Drugov Yu.S., Belikov A.B., Dyakova G.A., Tulchinsky V.M. *Methods of analysis of air pollution.* Moskva: Chemistry, 1984. 384 p. (in Russian).
32. Kholstov V.I. Ways to solve the problem of safety of facilities for the destruction of chemical weapons // *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal.* 1995. V. 39. No. 4. P. 65–72 (in Russian).
33. Rastegaev O.Yu., Fedorenko E.V., Tolokonnikova T.P., Pankova R.M., Chupis V.N. Photometric determination of total phosphorus in environmental objects with preliminary oxidative mineralization // *Factory laboratory. Diagnostics of materials.* 2010. V. 76. No. 4. P. 8–12 (in Russian).
34. Maistrenko V.N., Khamitov R.Z., Budnikov G.K. *Ecological and analytical monitoring of supertoxicants.* Moskva: Khimiya, 1996. 317 p. (in Russian).
35. Fedorov A.A., Chernyakhovskaya F.V., Vernidub A.S., Ananyevskaya M.P., Zamaraev V.P. *Analytical chemistry of phosphorus.* Moskva: Nauka, 1974. 219 p. (in Russian).
36. Tikhomirova T.I., Krokhin O.V., Dubovik D.B., Ivanov A.V., Shpigun O.A. Chromatographic determination of silicon and phosphorus in the form of molybdenum heteropoly acids with preliminary concentration // *Journal of Analytical Chemistry.* 2002. V. 57. No. 1. P. 24–29 (in Russian).