

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної хімії

Дипломна робота
на здобуття ступеня вищої освіти бакалавр

**на тему: «Міцелярно-екстракційне концентрування та
спектрофотометричне визначення Mo(VI) з перхлоратом
6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію»**

«Cloud point preconcentration and spectrophotometric determination of Mo(VI) with 6,7-
dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrilium perchlorate»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія
Синєвид Анастасія Сергіївна

Керівник: к. х. н., доц. Чеботарьов О. М. _____
(підпис)
Рецензент: к. х. н., доц. Рахлицька О. М.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ 2019 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2019 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Ішков Ю. В.
(підпис)

Одеса – 2019

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню умов міцелярно-екстракційного вилучення з подальшим спектрофотометричним визначенням Mo(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію. Робота є частиною наукових досліджень, що проводяться за темою кафедри № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями», (№ держ. реєстрації 0115/U001937).

Мета роботи: дослідження умов взаємодії Mo(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію, вивчення впливу неіоногенних ПАР на умови комплексоутворення, а також оптимізація умов утворення міцелярної фази на основі Тритону X-100 та вилучення в збагачену міцелями ПАР фази аналітичної форми.

В результаті даної роботи оптимізовані умови утворення аналітичної форми Mo(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та досліджено особливості її вилучення в міцелярну фазу тритону X-100. Розроблено методику визначення Mo(VI) у водах та фармацевтичних препаратах (полівітамінах).

Можлива область застосування: визначення мікрокількостей Mo(VI) в об'єктах різної природи.

Ключові слова: Mo(VI) , тритон X-100, хлорид 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію, комплексоутворення, спектрофотометрія, міцелярна екстракція.

Кваліфікаційна робота складається з: 47 стор. машинописного тексту, 6 рисунків, 10 таблиць, та 87 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Міцелярно-екстракційне концентрування в хімічному аналізі.....	7
1.2. Методи визначення Мо (VI).....	9
1.3. Сучасні гібридні спектрофотометричні методи визначення Мо(VI).....	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
2.1. Застосовані реактиви та апаратура	23
2.2. Методики проведення експерименту	24
2.2.1. Методика синтезу перхлорату 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію	24
2.2.2. Визначення точної концентрації молібдену (VI).....	24
2.2.3. Дослідження впливу допоміжних речовин на температуру помутніння та утворення міцелярної фази	25
2.2.4. Методика оптимізації утворення міцелярної фази та вилучення комплексу молібдену (VI) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію	26
2.2.5. Методика дослідження часу розвитку забарвлення комплексу молібдену (VI) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилії після міцелярно-екстракційного концентрування.....	27
2.2.6. Методика побудови градуйованого графіку для визначення концентрації молібдену (VI) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію після міцелярно-екстракційного концентрування.....	27
2.2.7 Дослідження впливу заважаючих іонів на	

<i>спектрофотометричне визначення Mo(VI) після міцелярно-екстракційного концентрування</i>	28
2.2.8. <i>Методика пробопідготовки та хід аналізу об'єктів різної природи</i>	28
2.3. <i>Результати та їх обговорення</i>	29
2.3.1. <i>Результати оптимізації утворення міцелярної фази та вилучення комплексу молібдену (VI) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію</i>	29
2.3.2. <i>Практичне використання на реальних об'єктах спектрофотометричного визначення Mo(VI) після міцелярно-екстракційного концентрування</i>	35
ВИСНОВКИ	36
ЛІТЕРАТУРА	37

ВСТУП

Елементи-аналоги молібден(VI) і вольфрам(VI) мають подібні хімічні властивості, що є основною перешкодою для їх розділення і кількісного визначення. Розроблено різні інструментальні методи виявлення і визначення цих елементів, проте більшість з них дуже трудомісткі і в своїй більшості вимагають висококваліфікованого і дорогого обслуговування. На сьогоднішній день найбільш поширеним методом визначення мікрокількостей молібдену(VI) залишається спектрофотометрія, а пропонувані методики, як правило, поєднуються з попередніми екстракційним відділенням аналітичної форми або проточно-інжекційним методом. Запропоновано спосіб роздільного спектрофотометричного визначення Mo(VI) і W(VI) з їх попередніми сорбційними розділенням на катіоніті КУ-2-8, модифікованому амінокислотами. Незважаючи на це, розробка простих, доступних, чутливих і економічно рентабельних методик спектрофотометричного визначення Mo(VI) і W(VI) з використанням органічних реагентів залишається актуальною. На увагу заслуговують 2,4-заміщені хлориди 6,7- і 7,8-дигідроксibenзопірілієвих підстав, звані одіоксихроменоломи (ДОХ). Препаративний синтез ДОХ простий і полягає в конденсації багатоатомних фенолів з β -дікарбонільних сполуками. З'ясування особливостей взаємодії ДОХ з іонами металів представляє також науковий і практичний інтерес. А поєднання спектрофотометричного детектування з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням відкриває шляхи покращення селективності та підвищення чутливості визначення Mo(VI) і відповідає принципам «green chemistry».

Мета даної роботи – дослідження умов взаємодії Mo(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію, а також оптимізація умов утворення міцелярної фази на основі Тритону X-100 та вилучення в збагачену міцелями ПАР фазу аналітичної форми.

Завдання дослідження:

1. Оптимізувати умови взаємодії Mo(VI) з реагентом в присутності Тритона X-100;
2. Встановити склад і хіміко-аналітичні характеристики комплексу, який утворюється в присутності Тритона X-100;
3. Дослідити умови утворення саліцилат-індукованої міцелярної фази Тритона X-100 і вилучення в неї аналітичної форми;
4. Апробувати пропоновану методику при визначенні Mo(VI) в водопровідній воді та біологічно-активній добавці.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено особливості утворення ПАР-насиченої фази на основі явища температурного помутніння. Показано, що введення у систему допоміжних реагентів (карбонові кислоти та їх солі) дозволяє знизити температуру помутніння, а досягти індукування утворення міцелярної фази за кімнатної температури вдається при введенні в систему 1,0 М розчину натрій саліцилату.
2. Показано, що Mo(VI) з ДФДОХ утворює комплекс складу 1:2 з максимумом поглинання при 560 нм та уявним молярним коефіцієнтом поглинання 620000. Встановлено оптимальні умови міцелярної екстракції: рН 1,8; 0,8 об.% тритону X-100; 1,0 мл 0,001 М розчину ДФДОХ; 1 мл 1М розчину натрій саліцилату для ініціювання утворення міцелярної фази. Для відділення концентрату необхідно центрифугування при 3000 об/хв. протягом 5 хв.
3. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Mo(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію після його міцелярно-екстракційного концентрування. Встановлено, що градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Mo(VI) 8-160 мкг/л. Вивчено вплив сторонніх іонів на величину аналітичного сигналу. Пропоновану методику апробовано при аналізі водопровідної води та біологічно-активної добавки. Розроблена методика вільна від систематичних похибок, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4,5%. Правильність результатів перевірено методом «введено-знайдено».

ЛІТЕРАТУРА

1. Man B.K.W. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant. / B.K.W. Man; M.H.W. Lam; P.K.S. Lam; R.S.S. Wu; G. Shaw // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V. 36. – P. 3985–3990
2. Kiran K. Speciation determination of chromium (III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). / K. Kiran; K.S. Kumar; B. Prasad; K. Suvadhan; R.B. Lekkala; K.J. Janardhanam // *Hazard. Mater.* – 2008. – V. 150. – P.582 –586.
3. Meeravali, N.N. A novel cloud point extraction approach using cationic surfactant for the separation and pre-concentration of chromium species in natural water prior to ICP-DRC-MS determination. / N.N. Meeravali; S-J Jiang // *Talanta.* – 2009. – V. 80. – P.173–178.
4. Мандзюк М. Г. Мицеллярная экстракция ионов легко гидролизующихся металлов с 2,3,7-триоксифлуоронами в модифицированную фазу цетилпиридиний хлорида / М. Г. Мандзюк, С. А. Куличенко // *Аналитика и контроль.* – 2014. – т. 18, № 1. – С. 99-102.
5. Sikalos I. Cloud Point Extraction Coupled with Microwave or Ultrasonic Assisted Back Extraction as a Preconcentration Step Prior to Gas Chromatography Theodosios / I. Sikalos, and K. Evangelos // *Paleologos*
6. Samaddar S., Cloud point extraction:, / S. Samaddar, K. Sen // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2014. – V. 20. – P.1209-1219
7. Pytlakowska K. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review / K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Dabioch // *Talanta.* – 2013. – V. 110. – P.202-228.
8. Ultrasound-assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium(III) and (VI) in water samples Mahdi Hashemia Seyed Mosayeb Daryanavardab:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142512001904>

9. Raphael Biata N. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination / N. Raphael Biata, Geaneth Pertunia Mashile, James, Ramontja, Nomvano Mketi, Philiswa N. Nomngongo // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2019. – V.76. – P. 14-21.
10. Simitchiev Kiril. Microwave-assisted cloud point extraction in combination with air segmented discrete sample introduction as a green method for flame atomic absorption analysis of Zn, Cu, Pb and Cd / Kiril Simitchiev, Elena Harizanovab, Violeta Stefanovaa, Veselin Kmetova, Nikolay Kovachevc and Antonio Canalscp // *Microwave-assisted cloud point extraction in combination with air segmented discrete sample... Asian Chemistry Letters*. – 2011. – V. 15. – P. 45-5445.
11. Pytlakowska K. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review / K. Pytlakowska; V. Kozik; M. Dabioch // *Talanta*. – 2013. – V. 110. – P. 202-228.
12. Kushchevskaya N. Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point / N. Kushchevskaya; A. Gorbachevskii; V. Doroshchuk; S. Kulichenko // *J. Water Chem. Technol.* – 2008. – V. 30. – P. 296-308.
13. Bazel Ya. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazanyl]naphthalene-2-ol. / Ya. Bazel, A. Tupys; Yu. Ostapiuk; O. Tymoshuk; V. Matiichuk // *J. Mol. Liquids*. – 2017. – V. 242. – P. 471-477.
14. Filik H. Determination of vanadium in food samples by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy / H. Filik; D. Aksu // *Food Anal. Methods*. – 2012. – V. 5. – P. 359-365.
15. Candir S. Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination / S. Candir; I. Narin; M. Soylak // *Talanta*. – 2008. – V. 77. – P. 289-293.

16. Citak D. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry / D. Citak; M. Tuzen // *Food and Chemical toxicology*. – 2010. – V. 48. – P. 1399-1404.
17. Simitchiev K. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products / K. Simitchiev; V. Stefanova; V. Kmetov; G. Andreev; N. Kovachev; A. Canals // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 2008. – V. 23. – P. 717-726.
18. Мозан А. А. Экстракционное «cloud point» концентрирование соединений свинца мицеллярными фазами ПАВ / А. А. Мозан, А. И. Данчук, С. Ю. Доронин, Р. К. Чернова // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология*. – 2014. - т. 14, № 3. – С. 10-15.
19. Quina F.H. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach / F.H. Quina; W.L. Hinze // *J. of Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – V. 38. – P. 4150–4168
20. Сувернева О. Л. Перспективы использования мицеллярно-экстракционного концентрирования в процессах очистки и химического анализа водных объектов / О. Л. Сувернева // *В мире научных открытий*. – 2009. - № 5. – С. 91-93.
21. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. [пер. с польск.] / З. Марченко, М. Бальцежак. – М. Бином // *Лаборатория знаний*. – 2007. – С. 711.
22. Micic R. J. Kinetic spectrophotometric determination of traces of molybdenum(VI) by its inhibitory effect on the oxidation of 4-hydroxycoumarine by potassium permanganate / R. J. Micic; R. M. Simonowicz; B.B. Petkovic // *Anal. Sci.* – 2006. – V. 22. – P. 793.
23. Csarszma I. Determination of Mo and Mn in human brain samples by different techniques / I. Csarszma; E. Andrasi; A. Lasztity; E. Bertalan ; D. Gawlik // *Anal J. At. Spectrom.* – 2003. – V. 18. – P. 1082.

24. Pita Calvo C. Determination of molybdenum in human urine by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / C. Pita Calvo; P. Bermejo Barrera; A. Bermejo Barrera // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – V. 310. – P. 189-198.
25. Burguera J.L. Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of molybdenum in whole blood / J.L. Burguera; C. Rondon; M. Burguera; M.E. Roa; Y. Petit de Pena // *Spectrochimica Acta*. – 2002. – V. 57. – P. 561–569.
26. Schramel P. Molybdenum determination in human serum (plasma) by ICP-MS coupled to a graphite furnace / P. Schramel; I. Wendler // *January 1995 Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 351. – P. 567-570
27. Lobinski R. Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Biological Materials Based on Flotation of Its 3,5-Dinitrocatechol Complex Associated with Rhodamine B / R. Lobinski; Z. Marczenko // *Microchemical Journal*. – 1990. – V. 42. – P. 197-205.
28. March J. G. Determination of Molybdenum in Rat Organs by Extraction and Atomic Spectrophotometry: Study of the Influence of Anthocyanes in the Distribution of Mo (W) / J. G. March; R. Forteza; F. Grases // *Microchemical Journal*. – 1986. – V. 33. – P. 39-45.
29. Ramazan Gürkan. Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry / Gürkan Ramazan; Aksoy Ümmügülsüm; Halil İbrahim Ulusoy; Akçay Mehmet // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2013. – V. 32. – P. 74-82.
30. Kuliev K. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / K. A. Kuliev; N. A. Verdizadeh; G. S. Suleymanova; R. A. Mamedova // *international journal of pharmaceutical sciences and research*. – 2017. – V. 734. – P. 3709-3718
31. Lopez-Garcia I. Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas / I. Lopez-Garcia; P. Vinas; R. Romero – Romero;

- M.Hernandez- Cordoba // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 597. – P.187-194
32. Hattori H. Determination of Molybdenum in Foods and Human Milk, and an Estimate of Average Molybdenum Intake in the Japanese Population / Hiroyuki Hattori; Akane Ashida; Chic Ito and Munehiro Yoshida // *Journal of Nutritional Science and Vitaminology* · January. – 2004. – V. 50. – P. 404-409
33. Praveen Kumar A. Direct and second derivative spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in food stuffs and in alloy steels using 2-hydroxy-3-methoxy benzaldehydethiosemicarbazone (HMBATSC) / A. Praveen Kumar; P. Raveendra Reddy* and V. Krishna Reddy // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2007. – V. 4. – P. 52.
34. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена: Гост 18308-72. – [Действителен от 1974-01-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 1973. – С. 7. – (межгосударственный стандарт).
35. Quanmin Li. A novel method of the separation/preconcentration and determination of trace molybdenum in water samples using microcrystalline triphenylmethane loaded with salicyl fluorine / Li Quanmin; Zhao Xiaohong; Guan Xia ; Liu Guoguang // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – V. 562. – P. 44-50.
36. Hall G.E.M. Determination of W and Mo in natural spring waters by ICP-AES and ICP-MS: Application to South Nahanni river area, N.W.T. / G.E.M Hall, C.W. Jefferson, F.A. Michel // *Canada Journal of Geochemical Exploration*. – 1988. – V. 30. – P. 63-84.
37. Kushchevskaya N. Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point / N. Kushchevskaya; A. Gorbachevskii; V. Doroshchuk; S. Kulichenko // *J. Water Chem. Technol.* – 2008. – V. 30. – P. 296-308.
38. Jenny A. Oviedo. Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry / A. Jenny Oviedo; I. Lucimar Fialho;

- A. Joaquim Nobrega // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2013. – V. 86. – P. 142–145.
39. Zemberyova M. Determination of molybdenum in extracts of soils and sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure / M. Zemberyova; I. Hagarova; J. Zimova; J. Bartekova; H.-M. Kuss // *Talanta.* – 2010. – V. 82. – P. 582-586.
40. Henrickson R.B. Photometric determination of traces of molybdenum after sulfide precipitation / R.B. Henrickson, E.B. Sandell // *Analytica Chimica Acta.* – 1952. – V. 7. – P. 57–62.
41. Agnihotri R. ICP-OES determination of Mo in geological samples / R. Agnihotri; M.M. Sarin // *Geostandards and Geoanalytical Research.* – 2007. – V. 25. – P. 293 – 297.
42. Quin B.F. The rapid determination of molybdenum with dithiol in biological geochemical and steel samples / B.F. Quin, R. R. Brooks // *Analytica Chimica Acta.* – 1975. – V. 74. – P. 75-84.
43. Eric Welsch P. A rapid method for determining tin and molybdenum in geological samples by flame atomic-absorption spectroscopy / P. Eric Welsch // *Talanta.* – 1985. – V. 32. – P. 996
44. Kunihiro A. Determination of molybdenum in iron and steels by U.H.F. plasma torch spectrometry / A. Kunihiro; A. Ikuo // *Analytica Chimica Acta.* – 1978. – V. 99. – P. 351-356.
45. Ферротитан Методы определение молибдена: ГОСТ 14250.9-80. – [Действителен от 1980-07-01]. – М. : ИПК Издательство стандартов. – 1985. – С. 7. – (Межгосударственный стандарт).
46. Сплавы и лигатуры на основе ванадия. Методы определение молибдена: Гост 26473.6-85. – [Действителен от 1986-07-01].–М.: ИПК Издательство стандартов. – 1985. – С. 15. – (межгосударственный стандарт).
47. Ниобий. Методы определение молибдена: Гост 18385.3-89. – [Действителен от 1980-07-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 1979. – С. 9. – (межгосударственный стандарт).

48. Everett W. Spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in niobium with dithiol / W. Everett; Hobart; P. Eleanor Hurley // *Analytica Chimica Acta*. – 1962. – V. 27. – P. 144–152
49. Bermejo-Barrera J. P. Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum with toluene-3,4-dithiol / J. P. Bermejo-Barrera; F. Vazquez-Gonzalez; F. Bermejo-Martinez // *January The Analyst*. – 1987. – V.4. – P. 112.
50. Bhaskara Sarma V. Colorimetric determination of molybdenum using sodium diethyldithiocarbamate as reagent / V. Bhaskara Sarma; M. Suryanarayana // *April Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. – 1968. – V. 240. – P. 6-9.
51. Filik H. Use of the molybdenum thiocyanate rhodamine 6G ternary complexes for spectrophotometric molybdenum determination without extraction / H. Filik; E. Tutem; R. Apak // *Anal. Chim. Acta*. – 2004. – V. 505. – P. 77-82.
52. Soylak M. Spectrophotometric determination of molybdenum in steel samples utilizing selective sorbent extraction on Amberlite XAD-8 resin / M. Soylak; U. Sahin; L. Elëci // *Anal. Chim. Acta*. – 1996. – V. 322. – P. 111.
53. Назаренко В.А. Триоксифлуороны / В. А. Назаренко; В.П. Антонович // *Издательство «Наука», Москва*. – 1973. – С. 182.
54. Кравацхели Ю.К. Определение молибдена в присутствии ниобия и других элементов сульфонитразо-эпсион методом производной спектрофотометрии / Ю.К Кравацхели; Ю.В. Демин; Ю.М. Дедков; Г.Р. Кукушкин; А.Е. Дорошевич; Р.П. Антонова // *Журнал аналитической химии* – 1990. – том 45. – № 3. – С. 491 – 495.
55. Ensafi A. A. Spectrophotometric reaction rate method for the determination of molybdenum by its catalytic effect on the oxidation of pyrogallol red with hydrogen peroxide / A. A. Ensafi; A. Haghghi; J. Fresenius // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 360. – P. 535.
56. Kawakuro S. Catalytic Spectrofluorometric Determination of Ultratrace Molybdenum in Natural Fresh Water / S. Kawakuro; H. Suzuki; M. Iwatsuki // *Anal. Sci.* – 1996. – V. 12. – P. 767.

57. Carrilho E.N.V. Correction of iron interface in the spectrophotometric flow injection catalytic determination of Molybdenum in plants / E.N.V. Carrilho; F. J. Krug; E.A.G. Zagatto // *Talanta*. – 1995. – V. 42. – P. 2021.
58. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А. И Бусев; В.Г. Типцова; В.М Иванов // –М. «Химия». – 1978. – С. 432.
59. Karpinska J. Derivative spectrophotometry—recent applications and directions of developments / J. Karpinska // *Talanta*. – 2004. – V. 64. – P. 801.
60. Pascual-Reguera M.I. Solid-phase spectrophotometric determination of molybdenum / M.I. Pascual-Reguera; E. Lin˜arn-Veganzones; M. L. Fernandez de Cordova; L. F. Capitarn-Vallvey // *Talanta*. – 1996. – V. 43. – P. 185.
61. Molina-Diaz A. First-derivative solid-phase spectrophotometric determination of molybdenum at the ng ml⁻¹ level / A. Molina-Diaz; M.I. Pascual-Reguera; E. Lin˜arn-Veganzones; M. L. Fernandez de Cordova; L. F. Capitarn-Vallvey // *Talanta*. – 1996. – V. 43. – P. 185.
62. Чеботарев А.Н. Сорбционное концентрирование и разделение молибдена (VI) и вольфрама (VI) полуфункциональными сорбентами / А.Н. Чеботарев; Т.М. Щербакова // *Укр. хим. журн.* – 2000. – т. 66, №.1–2. – С.112–115.
63. Щербакова Т.М. Поліфункціональні сорбенти на основі катіоніту КУ-2-8 і амінокислот та їх використання в аналітичній практиці / Т.М. Щербакова // автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02 / ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса. – 1998. – С. 17.
64. Запорожец О.А. Определение молибдена иммобилизированным на кремнеземе 1,5-дифенилкарбазоном / О.А. Запорожец; Т.Е. Кеда; Л.Е. Селецкая ;В.В. Сухан // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – т. 55, № 7. – С.708-713.
65. Чеботарев А.Н. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах / А.Н. Чеботарев; К.Л. Шафран // *Укр. хим. журн.* – 2000. – т. 66, № 3-4. – С.36–39.

66. Чеботарев А.Н. Физико-химические характеристики комплексообразующего сорбента на основе 3-аминопропилаэросила и карбоксидиоксихромена / А.Н. Чеботарев; К.Л. Шафран; Н.А. Борисюк // Укр. хим. журн. – 1996. – т. 62, № 1. – С.12–18.
67. Шафран К.Л. Комплексоутворюючі сорбенти на основі аморфних кремнеземів і о-дісохроменолів та їх аналітичне застосування // автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02 / ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса, 1998. – С. 9.
68. Alaa S. Utilization of Cloud-Point Preconcentration for Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum(VI) in Plants and Water Samples Research / S. Alaa; M.E. Islam; Moustafa and El-Sharjawy Abdel-Azeem // Article Canadian Chemical Transactions. – 2015. – V. 3. – P. 486-496
69. Kara D. A simple spectrophotometric method for the determination of trace levels of molybdenum using N,N-bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)1,2diaminopropane / D. Kara; C. Karadas // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – V. 147. – P. 158-162.
70. Bermejo-Barrera M.P. Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum with toluene-3,4-dithiol / M.P. Bermejo-Barrera; J.F. Vazquez-Gonzalez; F. Bemejo-Martinez // Analyst. – 1987. – V. 112. – P. 473.
71. Dass R. Spectrophotometric determination of molybdenum using surfactant-mediated liquid-liquid extraction / R. Dass; J.K. Kapoor; S. Gambhir // Turk. J. Chem. – 2014. – V. 38. – P. 328-337.
72. Tunceli A. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex / A. Tunceli; A.R. Turker // Microchim. Acta. – 2004. – V. 144. – P. 69-74.
73. Soylak M. Spectrophotometric determination of molybdenum in steel samples utilizing selective sorbent extraction on Amberlite XAD-8 resin / M. Soylak; U. Sahin; L. Elci // Anal. Chim. Acta. – 1996. – V. 322. – P.111-115.

74. Alikina E.N. Extraction of titanium (IV) and molybdenum (VI) by the molten mixtures of dyantipyrilalkanes and benzoic acid from thiocyanate solutions / E.N. Alikina; M.I. Degtev // *Bulletin of Perm University. Chemistry.* – 2012. – V. 1. – P. 12-18.
75. Das A.K. A review on molybdenum determination in solid geological samples / A.K. Das; R. Chakraborty; M.L. Cervera; M. de la Guardia // *Talanta.* – 2007. – V. 71. – P. 987-1000.
76. Aswar A.S. Extractive spectrophotometric determination of Molybdenum(VI) with 2-hydroxy-5-methylacetophenone isonicotinoylhydrazone (Hmainh) / A.S. Aswar; M.D. Joshi // *Rev. Anal. Chem.* – 2010. – V. 29. – P. 69-80.
77. Filik H. Use of the molybdenum thiocyanate rhodamine 6G ternary complexes for spectrophotometric molybdenum determination without extraction / Y. Filik; E. Tutem; R. Apak // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 505. – P. 77-82.
78. Kumar A. 3-Hydroxy-2-(2'-thienyl)-4H-chromen-4-one Reagent for Extractive Spectrophotometric Determination of Molybdenum(V) / A. Kumar; R. Dass; R.G. Sharma // *Chem. Anal. (Warsaw).* – 2005. – V. 50. – P. 625.
79. Dimitrov A.N. Ternary complex of molybdenum(VI) with 4-nitrocatechol and tetrazolium blue chloride and its application to extraction-spectrophotometric analysis of ferrous metallurgy products / A.N. Dimitrov; V.D. Lekova; K.B. Gavazov; B.S. Boyanov // *J. Anal. Chem.* – 2007. – V. 62. – P. 122-125.
80. Alkan M. Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly (sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide) / M. Alkan; M. Kharun; F. Chmilenko // *Talanta.* – 2003. – V. 59. – P. 605-611.
81. Adinarayana Reddy S. A sensitive, selective new analytical reagent, 2,6-diacetylpyridine bis-4-phenyl-3-thiosemicarbazone for extractive spectrophotometric determination of Mo(VI) in food samples / S. Adinarayana Reddy; K. Janardhan Reddy; S. Lakshmi Narayan; Y. Subba Rao;

- C. Ramachandraiah; A. Varada Reddy // *Food Anal. Methods.* – 2009. – V. 2. – P. 141-148.
82. Zaijun L. 9-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone as analytical reagent for spectrophotometric determination of molybdenum in plant tissues / L. Zaijun; Y. Yuling; T. Jian; P. Jiaomai // *J. Food Comp. Anal.* – 2005. – V. 18. – P. 561.
83. Madrakian T. Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in steels and water samples / T. Madrakian; F. Ghazizadeh // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 153. – P. 695-700.
84. Hoshi S. The spectrophotometric determination of trace molybdenum (VI) after collection and elution as molybdate ion on protonated chitin / S. Hoshi; K. Konuma; K. Sugawar; M. Uto; K. Atatsuka // *Talanta.* – 1997. – V. 44. – P. 1473.
85. Huang X. Mixed micellar medium for the spectrophotometric determination of molybdenum in molybdenum/tungsten mixtures / X. Huang; W. Zhang; G. Xu; S. Han; Y. Li; C. Li // *Talanta.* – 1998. – V. 47. – P. 869.
86. Shrivias K. Trace level determination of molybdenum in environmental and biological samples using surfactant-mediated liquid-liquid extraction, / K. Shrivias K; K. Agrawal; N. Harmukh // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 161. – P. 325-329.
87. Snigur D. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) / D. Snigur, A. Chebotarev, V. Duboviy, D. Barbalat, K. Bevziuk // *Microchemical Journaln.* – 2018. – V. 142. – P. 273-278.