

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

## Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

на тему: «**Комплексоутворення та спектрофотометричного визначення Bi(III) й Sb(III) з солями 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію та катіонними ПАР**»

«Complexation and spectrophotometric determination of Bi(III) and Sb(III) with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-carboxylbenzopyrylium salts and cationic surfactants»

Виконав: студент денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Гребенюк Денис Русланович**

Керівник: к.х.н., доц. Сергій ТОПОРОВ \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: к.х.н., доц. Тетяна КІОСЕ

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ 2023 р.

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 р.  
Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ к.х.н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА  
(підпис)

Голова ЕК  
\_\_\_\_\_ д.х.н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО  
(підпис)

Одеса – 2023

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну магістерську дипломну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та спрямовано на вивчення особливостей комплексоутворення солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з катіонами Бісмуту(III) та Стибію(III) у водних розчинах та в присутності катіонних поверхнево-активних речовин. Робота є частиною наукових досліджень, що проводяться за темою кафедри № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (№ держ. реєстрації 0122U00230).

Мета роботи: встановлення умов взаємодії, складу й хіміко-аналітичних характеристик подвійних і потрійних комплексів 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з катіонами Бісмуту(III) та Стибію(III), а також їх аналітичне використання.

В результаті даної роботи досліджено умови взаємодії, хіміко-аналітичних характеристик подвійних і потрійних комплексів 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з катіонами Бісмуту(III) та Стибію(III) та розроблено відповідні методики їх спектрофотометричного визначення.

Можлива область застосування: визначення мікрокількостей Бісмуту(III) та Стибію(III) в різноманітних об'єктах спектрофотометричним методом.

*Ключові слова:* спектрофотометрія, комплексоутворення, катіонні ПАР, Бісмут(III), Стибій(III).

Кваліфікаційна робота складається з: 53 стор. машинописного тексту, 6 рисунків, 1 схеми, 6 таблиць та 46 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	8
1.1. Фізико-хімічні властивості й стан у розчинах іонів Бусмуту(III) та Стибію(III).....	8
1.2. Методи відокремлення Sb(III) та Bi(III) від супутніх іонів .....	13
1.3. Спектрофотометричні методи визначення Sb(III) та Bi(III).....	17
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	24
2.1. Застосовані реактиви та апаратура .....	24
2.2. Методики проведення експерименту .....	25
2.2.1. <i>Методика синтезу 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію броміду</i> .....	25
2.2.2. <i>Методика визначення оптимального значення рН утворення комплексів Bi(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом</i> .....	26
2.2.3. <i>Методика визначення оптимального значення рН утворення комплексів Sb(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом</i> .....	27
2.2.4. <i>Методика визначення складу та стійкості комплексу Bi(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом методом Остромисленського-Жоба</i> .....	27
2.2.5. <i>Методика визначення складу та стійкості комплексу Sb(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом методом Остромисленського-Жоба</i> .....	28
2.2.6. <i>Методика визначення складу комплексу Bi(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом методом молярних відношень та зсуву рівноваги</i> .....	28

2.2.7. Методика визначення складу комплексу $Sb(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом методом молярних відношень та зсуву рівноваги.....	29
2.2.8. Методика визначення констант стійкості і молярних коефіцієнтів світлопоглинання комплексу $Bi(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом методом Комаря.....	29
2.2.9. Методика визначення констант стійкості і молярних коефіцієнтів світлопоглинання комплексу $St(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом методом Комаря.....	30
2.2.10. Методика побудови градувального графіку для визначення $Bi(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом у подвійних системах.....	31
2.2.11. Методика побудови градувального графіку для визначення $Sb(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом у подвійних системах.....	31
2.2.12. Методика дослідження впливу ПАР на комплексоутворення $Bi(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом..	32
2.2.13. Методика дослідження впливу ПАР на комплексоутворення $Sb(III)$ з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом.	32
2.2.14. Практичне використання запропонованих аналітичних форм для визначення Вісмуту(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом.....	32
2.2.15. Практичне використання запропонованих аналітичних форм для визначення Стибію(III) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію бромідом.....	34
2.3. Результати та їх обговорення.....	34
2.3.1. Синтез броміду 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію .....	34

<i>2.3.2. Склад, стійкість та хімізм утворення комплексів <math>Vi(III)</math> з 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію в подвійних системах та в присутності катіонних ПАР .....</i>	35
<i>2.3.3. Хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми на основі комплексів <math>Vi(III)</math> з бромідом 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію.....</i>	40
<i>2.3.4. Склад, стійкість та хімізм утворення комплексів <math>Sb(III)</math> з 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію в подвійних системах та в присутності катіонних ПАР.....</i>	43
<i>2.3.5. Хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми на основі комплексів <math>Sb(III)</math> з бромідом 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію та їх аналітичне застосування.....</i>	47
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	48
<b>ЛІТЕРАТУРА .....</b>	50

## ВСТУП

Різноманітні сполуки  $\text{Vi(III)}$  широко використовуються як добавки для поліпшення властивостей сплавів, а також в скловарінні, напівпровідниковій техніці та в створенні функціональних матеріалів [1]. Фармацевтичні препарати, засновані на сполуках  $\text{Vi(III)}$ , розроблені для лікування виразкової хвороби. Однак сполуки  $\text{Vi(III)}$  також є токсичними і можуть негативно впливати на здоров'я людини та навколишнє середовище. Тому виникає потреба в контролі за їх вмістом у лікарських препаратах та навколишньому середовищі.

Сучасні методи визначення  $\text{Vi(III)}$  включають інверсійно-вольтамперометричні [2, 3], атомно-флуоресцентні [4] та атомно-абсорбційні методи [5]. У роботі [6] представлений проточно-інжекційний метод у поєднанні з дисперсійною рідина-рідина мікроекстракцією і мас-спектрометричним із індуктивно зв'язаною плазмою детектуванням. Описана також твердофазно-спектрофотометрична методика визначення  $\text{Vi(III)}$  за допомогою волокнистих іонітів, модифікованих 4-(2-піридилазо)резорцином [7]. Проте ці методи високо вартісні, вимагають висококваліфікованого персоналу, і їх використання трудомістке. У зв'язку з цим спектрофотометрія залишається найбільш доступним і широко використовуваним методом для визначення  $\text{Vi(III)}$ . Таким чином, розробка простих, чутливих, економічно ефективних і надійних спектрофотометричних методик для визначення  $\text{Vi(III)}$ , включаючи фармацевтичні препарати, є актуальною задачею сучасного хімічного аналізу. Незважаючи на велику кількість органічних реагентів для спектрофотометричного визначення  $\text{Vi(III)}$ , рекомендовано використовувати ксиленоловий оранжевий (КО), йодид калію, тіосечовину і роданід амонію [8]. Застосування трьох останніх реагентів ускладнено їх легким окисненням у розчинах, що особливо важливо при визначенні  $\text{Vi(III)}$  після кислотної і/або окислювальної пробопідготовки. Більшість органічних реагентів, таких як триоксифлуорони, флавоноїди, гетероциклічні азобарвники та інші, не знаходять широкого застосування через відсутність

помітних переваг перед ксиленоловим оранжевим (КО) щодо чутливості і селективності [8-10].

Також слід враховувати суперечливість даних щодо комплексоутворення  $\text{Bi(III)}$  з КО та неоднозначності аналітичних характеристик запропонованих аналітичних форм для його фотометричного визначення [11]. Наприклад, в роботі [12] зазначено утворення в кислому середовищі ( $\text{pH} \sim 1$ ) комплексу складу  $\text{Bi(III): КО} = 1: 1$  ( $\epsilon_{530} = 16000$ ), тоді як автори [13] в тих же умовах визначили  $\epsilon_{560} = 28500$ . Ченг [14] встановив, що комплекс того ж складу з максимумом поглинання при 540-545 нм характеризується величиною  $\epsilon_{545} = 24000$ . Робота [15] також присвячена вивченню взаємодії  $\text{Bi(III)}$  з КО та показала можливість утворення двох комплексів складу 1:1 ( $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм) при  $\text{pH} \sim 1$  і, ймовірно, 1:2 ( $\lambda_{\text{макс}} = 500$  нм) в нейтральному середовищі, але докладне вивчення комплексів та їх характеристик не проведено [15]. У роботі [16] встановлена стехіометрія комплексу 2:2 ( $\epsilon_{560} = 16000$ ). Отже, пошук ефективних аналітичних форм для визначення  $\text{Bi(III)}$  залишається відкритою проблемою. Заслуговують на увагу також похідні 6,7-дигідроксобензоперилію.

Отже, **метою** цієї роботи є встановлення умов взаємодії, складу й хіміко-аналітичних характеристик подвійних і потрійних комплексів 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з катіонами Бісмуту(III) та Стибію(III), а також їх аналітичне використання.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Дослідити умови взаємодії Бісмуту(III) та Стибію(III) з солями 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію у водних розчинах та в присутності кПАР;
2. Методами спектрофотометрії встановити склад подвійних і потрійних комплексів та обчислити аналітичні характеристики відповідних аналітичних форм;
3. Розробити та апробувати спектрофотометричні методики визначення Бісмуту(III) та Стибію(III) з використанням нових аналітичних форм.

## ВИСНОВКИ

1. Вивчено особливості комплексоутворення Ві(III) з бромідом 6,7-дигірокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією Ві(III):КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Для комплексів Ві(III) з КДХ розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання, які складають  $1,4 \cdot 10^4$  та  $1,0 \cdot 10^4$  відповідно.
2. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням Ві(III):КДХ:кПАР = 1:3:3. Введення кПАР призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10-15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до  $3,1 \cdot 10^4$  та  $4,1 \cdot 10^4$  при використанні хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію відповідно.
3. Розроблено методики спектрофотометричного визначення Ві(III) із застосуванням аналітичних форм на основі комплексів складу 1:2 та потрійного комплексу 1:3:3, які було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, сплавів та модельних розчинів.
4. Вивчено особливості комплексоутворення Стибію(III) з перхлоратом 6,7-дигірокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією Sb(III):КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,5 та рН 6,0 відповідно. Для комплексів Sb(III) з КДХ розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання, які складають  $1,2 \cdot 10^4$  та  $1,1 \cdot 10^4$  відповідно.

5. Показано, що в присутності катіонних поверхнево-активних речовин хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням компонентів  $\text{Sb(III):КДХ:кПАР} = 1:3:3$ . Введення катіонних поверхнево-активних речовин призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10-15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до  $2,8 \cdot 10^4$  та  $3,0 \cdot 10^4$  при використанні хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію відповідно.

6. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Стибію(III) із застосуванням аналітичної форми на основі потрійного комплексу  $\text{Sb(III):КДХ:кПАР} = 1:3:3$ , яку було апробовано при аналізі зразків полімерних матеріалів (поліетилентерефталат)..

## ЛІТЕРАТУРА

1. N.C. Norman Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998. – 484 p.
2. Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y. // Talanta. **74** (2008) 915-921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
3. В. И. Маншилин, Е.К. Винокурова, А.И. Дорошенко // Методы и объекты хим. анализа. **4** (2009) 127–129.
4. З. Марченко, М. Бальцежак Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
5. В.М. Иванов Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. – 230 с.
6. В.А. Назаренко, В.П. Антонович Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
7. О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, Д. В. Снігур, Д.О. Барбалат // Вісник ОНУ. Хімія. **26** (2021) 73-88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
8. D. Snigur, D. Barbalat, M. Fizer, A. Chebotarev, S. Shishkina // Tetrahedron. **76** (2020) 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
9. D.A. Barbalat, A.N. Chebotarev, D.V. Snigur // Russ. J. Gen. Chem. **90** (2020) P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
10. М.И. Булатов, И.П. Калинин Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985. – 432 с.
11. Д.В. Снігур, Д.О. Барбалат, О.М. Жуковецька, О.М. Гузенко, Т.М. Щербакова, О.М. Чеботарьов // Вісник ОНУ. Хімія. **27** (2022) 61-72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832)
12. С.Б. Савин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.

13. О. Г. Воронич Утворення, екстракція та аналітичне застосування іонних асоціатів  $\text{Vi(III)}$  за участю ціанінових барвників: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.02 «Аналітична хімія». Одеса, 2000. – 20 с.
14. А. Мицуике Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. – М.: Химия, 1986. 776 с.
15. В.В. Степин, В.И. Поносов, Е.В. Силаева // Заводск.лаборатория. **24** (1958) 934.
16. З. Хольцбер, Л. Дивиш, М. Крал, Л. Шука, Ф. Влачич Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1979. – 482, 500с.
17. А.Т. Пилипенко Органические реагенты в неорганическом анализе. – Высшая школа, 1972. – 131 с.
18. В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
19. Р. Айлер Химия кремнезема. – М.: «Мир», 1982. – т. 2, – С.927.
20. П.П. Коростелев Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 202 с.
21. P. A. R. de Sousa, A. L. Squissato, R. A. A. Munoz, L. M. Coelho, E. I. de Meloc, R. A. B. da Silva. // Anal. Methods, **12** (2020) 5801-5814  
<http://doi.org/10.1039/d0ay02057e>
22. D. Snigur, A. Chebotarev, K. Bulat, V. Duboviy. // Analytical Biochemistry, **597** (2020) 113671, <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>
23. M. Llaver, R. G. Wuilloud. // Talanta, **212** (2020) 120802  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120802>
24. I. Pita de Sá, G. B. de Souza, A. R. de Araujo Nogueira. // Microchemical Journal, **160** (2021) 105618, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105618>
25. E. A. Azooz, J. R. Moslim, S. M. Hameed, S. K. Jawad, E. A. J. Al-Mulla. // Nano Biomedicine and Engineering, **13** (2021) 62-71,  
<http://doi.org/10.5101/nbe.v13i1.p62-71>

26. Q. Wang, Y. Zhao, J. Sun, J. Zhou. // *Microchemical Journal*, **168** (2021) 106457, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106457>
27. N. Yoo, Y. Jeon, S. Choi. // *Int. J. Mol. Sci.* **22** (2021) 7035 <https://doi.org/10.3390/ijms22137035>
28. Y. Ji, L. Wu, R. Lv, H. Wang, S. Song, M. Cao. // *ACS Omega* **6** (2021) 13508–13515, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01768>
29. W. Liu, M. Xie, X. Hao, Q. Xu, X. Jiang, T. Liu, M. Wang. // *Microchemical Journal*, **164** (2021) 105963, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>
30. N. P. Milcheva, F. Genç, P. V. Racheva, V. B. Delchev, V. Andruch, K. B. Gavazov. // *Journal of Molecular Liquids*, **334** (2021) 116086, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116086>
31. P. V. Racheva, N. P. Milcheva, F. Genc, K. B. Gavazov. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **262** (2021) 120106, <http://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120106>
32. M. Xie, X. Hao, X. Jiang, W. Liu, T. Liu, H. Zheng, M. Wang. // *J. Sep. Sci.*, **44** (2021) 2457-2464 <http://doi.org/10.1002/jssc.202100088>
33. X. Xu, L. Huang, Y. Wu, L. Yang, L. Huang. // *Journal of Chromatography B*, **1168** (2021) 122589, <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122589>
34. T. Xia, X. Yang, D. He, X. Liu, H. Chi, Y. Liu, S. Yang, X. Wen. // *Microchemical Journal*, **179** (2022) 107632, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107632>
35. W.I. Mortada, M.M. El-Defrawy, E. Erfan, H. A. El-Asmy. // *Journal of Food Composition and Analysis*, **108** (2022) 104445, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104445>
36. E. A. Azooz, G. J. Shabaa, E. H. B. Al-Muhanna, E. A. J. Al-Mulla, W. I. Mortada. // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **37** (2023) 1-10. <https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v37i1.1>.
37. D. He, X. Yang, R. Zhang, T. Xia, Y. Liu, S. Yang, K. Hu, Z. Li, X. Wen. // *At. Spectrosc.*, **43** (2022) 246–254 <http://doi.org/10.46770/AS.2022.100>

38. E. A. Azooz, G. J. Shabaa, E. A. J. Al-Mulla. // *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, **9** (2022) 39-48, <http://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR-61-2021>
39. A. B. Abdallah, A. M. Youins, M. R. El-Kholany. // *RSC Adv.*, **12** (2022) 8520-8529, <http://doi.org/10.1039/d2ra00274d>
40. K. B. Gavazov, P.V. Racheva, N. P. Milcheva, V. V. Divarova, D. D. Kiradzhiyska, F. Genç, A.D. Saravanska. // *Molecules*, **27** (2022) 4725 <https://doi.org/10.3390/molecules27154725>
41. S. Supharoek, B. Weerasuk, W. Siriangkawut, K. Grudpan K.Ponhong. // *Molecules* **27** (2022) 5697, <https://doi.org/10.3390/molecules27175697>
42. M. M. Garoub, A. A. Gouda, R. El-Sheikh, E. Fawzy, W. E. El-Toukhi. // *J.Umm Al-Qura Univ. Appl. Sci.* **9** (2023) 29–39 <https://doi.org/10.1007/s43994-022-00012-7>
43. K. Phomai, S. Supharoek, J. Vichapong, K. Grudpan, K. Ponhong. // *Talanta*, **252** (2023) 123852, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123852>
44. H.B. Zengin , R. Gürkan.// *Journal of Food Composition and Analysis*, **115** (2023) 104931, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104931>
45. N. N. Meeravali , K. Madhavi, A.C. Sahayam. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **200** (2023) 106613, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106613>
46. F.Wannas, E. A. Azooz, R. K. Ridha, S. K. Jawad. // *Iraqi Journal of Science*, **64** (2023) 1049–1061 <http://doi.org/10.24996/ijs.2023.64.3.2>