

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

Дипломна робота
на здобуття ступеня вищої освіти магістр

**на тему: «Хімічно-ініційована міцелярна екстракція для
концентрування та спектрофотометричного визначення
фосфору(V)»**

«Chemically initiated cloud point extraction for preconcentration and spectrophotometric
determination of phosphorus (V)»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Булат (Діаковська) Ксенія Вікторівна

Керівник: к. х. н., Снігур Д. В. _____
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Ішков Ю. В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ 2020 р.

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

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2020 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Марцинко О. Е.
(підпис)

Одеса – 2020

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню шляхів інтенсифікації та хімічного ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури та розробку методики спектрофотометричного визначення фосфору у вигляді (синьої) відновленої молібдостибієвої гетерополікислоти. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за науковою темою № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокілЬкостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями», ДР № 0115U001937.

Мета даної роботи полягає у вивченні можливостей хімічного ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури та її застосування для концентрування й спектрофотометричного визначення фосфору у вигляді відновленої молібдостибієвої гетерополікислоти.

В представлений роботі встановлено умови міцелярно-екстракційного концентрування фосфатів у вигляді відновленої гетерополікислоти та визначені основні хіміко-аналітичні характеристики.

Можлива область застосування: визначення мікрокілЬкостей фосфатів у водах різних категорій.

Ключові слова: міцелярна екстракція, фосфати, спектрофотометрія, аналіз води.

Дипломна робота складається з: 51 стор. машинописного тексту, 9 рис., 3 табл., 85 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
 РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	 7
1.1. Особливості будови, властивості та аналітичне застосування гетерополісполук.....	7
1.2. Вплив ПАР на хіміко-аналітичні характеристики органічних аналітичних реагентів	14
1.3. Методи вивчення протолітичних рівноваг у розчинах	17
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	 20
2.1. Застосовані реактиви, прилади, апаратура та об'єкти дослідження...	20
2.1.1. Застосовані реактиви.....	20
2.1.2. Застосовані прилади та апаратура.....	21
2.2. Методики проведення експерименту	21
2.2.1. Вивчення впливу допоміжних речовин на утворення міцелярної фази.....	21
2.2.2. Визначення кислотно-основних характеристики ініціаторів у міцелярних розчинах нПАР.....	22
2.2.3. Визначення оптимальної концентрації нПАР тритону X-100.....	22
2.2.4. Визначення оптимальної кількості амоній бензоату	22
2.2.5. Визначення оптимального часу відновлення ГПС	23
2.2.6. Визначення оптимальної кількості змішаного реактиву	23
2.2.7. Визначення оптимальної кількості відновника ГПС.....	24

2.2.8. Методика побудови градувального графіку для фотометричного визначення фосфору після його міцелярної екстракції	24
2.2.9. Відбір проб та пробопідготовка	25
2.3. Результати та їх обговорення	26
2.3.1. Особливості утворення міцелярної фази та ініціювання міцелярної екстракції	26
2.3.2. Аналітичні характеристики та апробація розробленої методики визначення фосфатів	35
ВИСНОВКИ	40
ЛІТЕРАТУРА	41
ДОДАТОК	

ВСТУП

Гетерополісполуки (ГПС) - особливий клас олігомерів неорганічної природи, що знайшов широке застосування в біохімії для осадження нітрогеновмісних основ [1], при вивченні протікання процесів фотосинтезу; в медицині за рахунок протипухлинної активності вольфрамових ГПК; в промисловості як каталізatori [2].

В практиці хімічного аналізу ГПС використовують як аналітичні форми для визначення силіцію, фосфору, арсену та германію. Необхідно відзначити, що для арсену та германію існує безліч різних методів визначення, в тому числі спектроскопічних, проте для силіцію та фосфору найбільш поширеним методами є ті, що засновані на попередньому утворенні ГПС [3].

Як правило, для визначення ГПС застосовують спектрофотометричні, екстракційно-спектрофотометричні та деякі електрохімічні методи.

Подібність умов утворення ГПС та близькість аналітичних характеристики визначення ряду елементів у вигляді ГПС робить їх визначення при сумісній присутності доволі складним завданням. Можна виділити два шляхи її розв'язання: застосування селективного методу (наприклад, РФА), що не завжди можливо, або попереднє розділення визначуваних елементів. На сьогоднішній день, найбільш вивченим шляхом розділення ГПС є класична рідинно-рідинна екстракція, що дозволяє не тільки розділяти, а й концентрувати ГПС.

Високоєфективною та екологічно привабливою альтернативою рідинній екстракції є міцелярна екстракція (МЕ), що заснована на утворенні псевдо рідкої міцелярної фази при нагріванні розчину вище температури помутніння (cloud point temperature). Основним недоліком МЕ є тривале (25-60 хв) нагрівання (45-80°C) системи для утворення міцелярної фази, що помітно подовжує час аналізу. Таким чином, одним з шляхів удосконалення МЕ можна розглядати зменшення температури й часу необхідних для утворення міцелярно-збагаченої фази. Основними підходами до зниження температури

помутніння є введення у розчин неорганічних електролітів, органічних розчинників та інших сполук. Для прискорення утворення міцелярної фази застосовують ультразвукове опромінення, що сприяє скороченню часу до 10-20 хв, проте ускладнює процедуру аналізу оскільки вимагає застосування ультразвукових диспергаторів тощо. Отже, пошук нових шляхів інтенсифікації МЕ є актуальною та своєчасною задачею, а поєднання МЕ-концентрування відновлених ГПС із подальшим спектрофотометричним вимірюванням аналітичного сигналу дозволить розробити високочутливі методики визначення фосфору.

Виходячи з вищевикладеного, **мета** даної роботи полягає у вивченні можливостей хімічного ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури та її застосування для концентрування й спектрофотометричного визначення фосфору у вигляді відновленої молібдостибієвої гетерополікислоти.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **задачі**:

1. Вивчити шляхи інтенсифікації міцелярної екстракції та запропонувати речовини-ініціатори утворення міцелярної фази;
2. Дослідити та оптимізувати умови утворення й екстракції в міцелярну фазу Тритону X-100 відновленої гетерополікислоти;
3. Розрахувати аналітичні характеристики пропонованої аналітичної форми;
4. Розробити методику спектрофотометричного визначення фосфору після його міцелярної екстракції у вигляді відновленої молібдостибієвої ГПС;
5. Апробувати розроблену методику при визначенні фосфору водах різних категорій.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено особливості ініціювання міцелярної екстракції. Показано, що відомі неорганічні виколювачі, які застосовують для інтенсифікації рідинної екстракції у випадку міцелярної екстракції суттєвих ефектів не виявляють. Відзначено, що солі ароматичних карбонових кислот та ароматичних амінів суттєво знижують температуру помутніння розчинів Тртона Х-100. Розроблено спосіб хімічного ініціювання утворення міцелярної фази, який засновується на введенні в хімічну систему солей ароматичних карбонових кислот (на прикладі амоній бензоату).
2. Встановлено оптимальні умови міцелярної екстракції та відновлення молібдостибієвої ГПС: 1об.% тритону Х-100; хімічний ініціатор: 0,05 моль/л амоній бензоату; 0,3 мл змішаного реактиву, що відповідає змісту в хімічній системі $6,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2SO_4 ; $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л молібдату амонію й $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л антимо́ніл-тартрату калію. Для відділення міцелярної фази декантацією необхідно попереднє центрифугування протягом 5 хв при 2000 об.хв. Відновлення жовтої ГПС, що перейшла в міцелярну фазу Тритону Х-100 спостерігається впродовж 10-15 хв при введенні в систему $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л етанольного розчину аскорбінової кислоти.
3. Запропоновано методику міцелярної екстракції та подальшого фотометричного визначення фосфатів у вигляді відновленої (синьої) молібдостибієвої ГПС. Показано, що градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій 0,16-21 мкг/л PO_4^{3-} .
4. Розроблену комбіновану методику апробовано при аналізі зразків води. Правильність одержаних результатів перевірено способом «введено-знайдено», а величина відносного стандартного відхилення не перевищує 4,8%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Geisinger K. R. Serum uric acid / K. R. Geisinger, J. G. Batsakis, R. C. Bauer // *Am. J. Clinic. Path.* – 1979. – V. 72. – P. 330-336.
2. Капустин Г. И. Изучение кислотности гетерополиоксидов / Г. И. Капустин, Т. Р. Бруева, А. Л. Клячко, М. Н. Тимофеева, С. М. Куликов // *Кинетика и катализ.* – 1990. – Т. 31, № 4. – С. 1017-1019.
3. Spivakov B. Y. Phosphorus speciation in water and sediments / B. Y. Spivakov, T. A. Maryutina, H. Muntau // *Pure Appl. Chem.* – 1999. – V. 71, № 11. – P. 2161-2176.
4. Алимарин И. П. Кинетика и механизм образования и восстановления гетерополиоксидов в растворах / И. П. Алимарин, Е. Н. Семеновская, Е. М. Басова // *Журн. аналит. химии.* – 1981. – Т. 36, № 12. – С. 2435-2456.
5. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М. С. Поп. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
6. Карякин Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – Москва: Химия, 1974. – 408 с.
7. Максимов Г. М. Достижения в области синтеза полиоксометаллатов / Г. М. Максимов // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 5. – С. 480-496.
8. Кожевников И. В. Успехи в области катализа гетерополиоксидов / И. В. Кожевников // *Успехи химии.* – 1987. – Т. 56, № 9. – С. 1417-1443.
9. Ивакин А. А. Потенциометрическое исследование кислотно-основных свойств фосфорнованадиевомолибденовых гетерополиоксидов / А. А. Ивакин, Л. Д. Курбатова, Л. А. Капустина // *Ж. неорг. химии.* – 1973. – Т. 23, № 12. – С. 2545-2547.

10. Кожевников И. В. Гетерополикислоты в катализе / И. В. Кожевников, К. И. Матвеев // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 11. – С. 1875-1896.
11. Птушкина М. Н. Оптические свойства двойных и тройных молибдофосфатов в среде смешанных растворителей / М. Н. Птушкина, Л. И. Лебедева // Ж. общей химии. – 1979. – Т. 49, № 7. – С. 1433-1438.
12. Юрченко Э. Н. Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов / Э. Н. Юрченко. – Новосибирск: Наука, 1986. – 248 с.
13. Алимарин И. П. Электрохимические методы в аналитической химии гетерополисоединений / И. П. Алимарин, Е. Н. Дорохова, Л. П. Казанский, Г. В. Прохорова // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, №10. – С. 2000-2025.
14. Neier R., Mattes R. 15th Eur. Crystallogr. Meet. (ECM-15) / R. Neier, R. Mattes – Dresden: Book Abstract, 1994. – 389 p.
15. Aveston J. Hydrolysis of molybdenum (VI), acidity, reasurements, and raman spectra of polymolybdates / J. Aveston, E. W. Anacker, J. S. Johnson // Inorg. Chem. –1964. – V. 3. – P. 735-746.
16. Pope M. T. Structural Isomers of 1:12 and 1:18 Heteropoly Anions. Novel and Unexpected Chirality / M. T. Pope // Inorg. Chem. – 1976. – V. 15. – P. 2068-2073.
17. Моросанова С. А. Фотохимическое восстановление мышьяковой кислоты в водноорганических средах / С. А. Моросанова, Н. Я. Колли, Т. Г. Кушниренко // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 1. – С. 96-100.

18. Федоров А. А. Фотохимическое восстановление молибдокремниевой кислоты и его применение / А. А. Федоров // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54, № 3. – С. 241-245.
19. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка / А. А. Немодрук. – М.: Наука, 1976. – 244 с.
20. Федоров А. А. Аналитическая химия фосфора / А. А. Федоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб и др. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
21. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия / В. А. Назаренко. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
22. Мышляева Л. В. Аналитическая химия кремния / Л. В. Мышляева, В. В. Краснощеков. – М.: Наука, 1972. – 212 с.
23. Towns T. G. Determination of aqueous phosphate by ascorbic acid reduction of phosphomolybdic acid / T. G. Towns // Anal.Chem. – 1986. – V. 56, № 1. – P. 223-229.
24. Lucena-Conde F. A new reagent for the colorimetric and spectrophotometric determination of phosphorus, arsenic and germanium / F. Lucena-Conde, L. Peat // Anal. chim. acta. – 1957. – V. 16. – P. 474-479.
25. Nall W. R. An improved method for determination of arsenic in steel / W. R. Nall // Analyst. – 1971. – V. 96. – 398–400.
26. Ганаго Л. И. Изучение германолибденового комплекса с красителями трифенил метанового ряда / Л. И. Ганаго, И. А. Простак // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26, № 1. – С. 106-109.
27. Постникова И. С. Спектрофотометрическое определение фосфора в объектах металлургического производства сложного состава / И. С. Постникова, Л. П. Лактюмина // Заводск. лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 5. – С. 11-13.

28. Горюшина В. Г. Определение фосфора по восстановленной фосфорномолибденовой гетерополикислоте в водном растворе / В. Г. Горюшина, Н. В. Есенина, К. А. Снесарев // Журн. аналит. химии. – 1969. – Т. 24, № 11. – С. 1699-1703.
29. Bet-Pera F. Indirect spectrophotometric determination of phosphate employing the solubilization of methylene blue molybdophosphate with zephiramine / F. Bet-Pera, A. Srivastava, B. Jaselskis // Anal. Chem. – 1981. – V. 53, № 6. – P. 861-864
30. Дорохова Е. Н. Экстракция гетерополисоединений и ее применение в неорганическом анализе / Е. Н. Дорохова, И. П. Алимарин // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, № 5. – С. 930-956.
31. Тихомирова Т. И. Определение фосфора в виде вольфрамованадофосфорной кислоты / Т. И. Тихомирова, О. К. Чканикова, Е. Н. Дорохова // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33, № 11. – С. 2156-2161.
32. Duval L. Etude des conditions de validite du dosage ceruleomolybdique de l'acide phosphorique / L. Duval // Chimie Analytique. – 1963. – V. 45, № 5. – P. 237-250.
33. Sarkar R. C. Studies on the colorimetric determination of silica in rocks. Part II: a rapid method of determination of silica in presence of phosphorus / R. C. Sarkar // J. Indian Chem. Soc. – 1981. – V. 58. – P. 362-363.
34. Птушкина М. Н. Определение малых количеств фосфора в присутствии кремния по образованию молибдофосфорной сини в уксуснокислых растворах / М. Н. Птушкина, Л. И. Лебедева, И. П. Кравцова // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33, № 2. – С. 308-313.
35. Ohashi K. Dual-wavelength spectrophotometric determination of trace amounts of phosphate in the presence of large amounts of silicate

- using molybdenum blue / K. Ohashi, T. Enomoto, K. Yamamoto // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1981. – V. 54, № 6. – P. 1889-1890.
36. Малютина Т. М. Повышение чувствительности экстракционно-фотометрического определения микроколичеств мышьяка / Т. М. Малютина, С. Б. Саввин, В. А. Орлова и др. // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 5. – С. 925-928.
37. Bhathangar D. A spectrophotometric method for the determination of traces of silicon in copper and aluminium alloys / D. Bhathangar, R. Ramachandran, D. Parashar // Indian J. Chem. Sect. A. Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem. – 1991, – V. 30, № 3. – P. 296-298.
38. Янь Гуйю. Спектрофотометрическое определение кремния в сплавах алюминия / Гуйю Янь // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 2051-2054.
39. Дорохова Е. Н. Экстракционное фотометрическое определение кремния и фосфора в пятиокиси ванадия с использованием триоктиламина / Е. Н. Дорохова, Т. Н. Тихомирова, О. В. Черкасова // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 10. – С. 2014-2018.
40. Чканикова О. К. Экстракционно-фотометрическое определение фосфора в трехокиси вольфрама в виде вольфрамофосфорной кислоты без отделения основы / О. К. Чканикова, В. Ю. Кривцова, Е. Н. Дорохова // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 33, № 6. – С. 1207-1208.
41. Чканикова О. К. Косвенное фотометрическое определение фосфора в вольфрамсодержащих материалах / О. К. Чканикова, В. М. Иванов, Е. Н. Дорохова // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, № 3. – С. 521-524.
42. Пина Г. Л. Косвенный метод определения германия в минералах и продуктах их переработки / Г. Л. Пина, Д. Кастро, Е. Н. Дорохова // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 1. – С. 169-173.

43. Чканикова О. К. Определение фосфора и кремния в трехокиси вольфрама в виде восстановленных молибдовольфрамовых комплексов без отделения основы / О. К. Чканикова, Е. Н. Дорохова // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34, № 5. – С. 944-957.
44. Тарасова Н. С. Экстракционно-фотометрическое определение кремния и фосфора с использованием изомерии молибденовых гетерополикислот / Н. С. Тарасова, Е. Н. Дорохова, И. П. Алимарин // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, № 3. – С. 459-464.
45. Lakshmanan V. I. Extractive behavior of 12-heteropoly acids. II. Extraction of 12-molybdophosphoric, 12-tungstosilicic, and 12-molybdosilicic acids / V. I. Lakshmanan, B. C. Haldar // J. Indian Chem. Soc. – 1970 – V. 47. – P. 231–238.
46. Шахова З. Ф. Взаимодействие кремнемолибденовой кислоты с некоторыми основными красителями / З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Е. И. Миронцева // Ж. неорг. химии. – 1968. – Т. 13. – С. 2741-2746.
47. Schink D. R. Determination of Silica in Sea Water Using Solvent Extraction / D. R. Schink // Analytical Chemistry. – 1965. – V. 37, № 6. – P. 764-765.
48. Lakshmanan V. I. Extractive behavior of 12-heteropoly acids. I. Extraction of 12-tungstophosphoric acid / V. I. Lakshmanan, B. C. Haldar // J. Indian Chem. Soc. – 1969 – V. 46. – P. 512–524.
49. Wünsch G. Verteilung der molybdataarsensäure und molybdänsäure zwischen wäßriger Lösung und einigen organischen Lösungsmitteln / G. Wünsch, F. Umland // Z. anal. Chem. – 1969. – V. 247, № 5-6. – P. 287-291.
50. Казанский Л. П. Структурные принципы в химии гетерополисоединений / Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, № 7. – С. 1137-1159.

51. Wunsch G. Polarographische spurenbestimmungen des phosphors und siliciums in organischen lösungsmittelgemischen / G. Wunsch, F. Umland // Z. anal. Chem. – 1971. – V. 255, № 5. – P. 367-368.
52. Pakalns P. Spectrophotometric determination of traces of silicon by an extraction method / P. Pakalns, W. W. Flynn // Anal. Chim. Acta. – 1967. – V. 38. – P. 403-414.
53. Simon S. J. Atomic absorption spectrometric study of the extractability of selected molybdoheteropoly acids / S. J. Simon, D. F. Boltz // Analytical Chemistry. – 1975. – V. 47, № 11. – P. 1758-1763.
54. Paul J. Simultaneous determination of phosphorus, arsenic and germanium and the separation of silicon and arsenic by solvent extraction / J. Paul // Anal. Chim. Acta. – 1966. – V. 35, № 2. – P. 200-205.
55. Sorrentino F. A. Simultaneous determination of arsenic, germanium, phosphorus, and silicon / F. A. Sorrentino, J. Paul // Microchem. J. – 1970. – V. 15, № 5. – P. 446-451.
56. Ramakrishna T. V. Determination of phosphorus, arsenic or silicon by atomic absorption spectrometry of molybdenum heteropoly acids / T. V. Ramakrishna, J. W. Robinson, P. W. West // Anal. Chim. Acta. – 1969. – V. 45, № 1. – P. 43-49.
57. Alt P. Verteilung von molybdatoheteropoly-sauren des phosphors, siliciums, arsens und germaniums als ioenassoziante mit di-und tri-n-octylamin / P. Alt, F. Umland // Z.anal. chem. – 1975. – V. 274, № 2. – P. 103-108.
58. Булатов А. В. Циклическое инъекционное фотометрическое определение микроконцентраций фосфатионов в природных водах в виде ионного ассоциата молибдофосфата с астрафлксином / А. В. Булатов, П. А. Ивасенко, К. А. Субботина, А. Б. Вишникин, Л. Н. Москвин // Журн. аналит. химии. – 2010 – Т. 65. №3 – С. 240-244.

59. Штыков С.Н. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на химико-аналитические свойства хромофорных органических реагентов в водных растворах: дис...канд. хим. Наук / С.Н. Штыков. –Саратов. 1980 – 287с.
60. Альбота Л.А. Фотометрия окрашенных диспергированных систем / Л.А. Альбота // Укр.хим.журн. – 1984. – 50, №6. – С. 607-611
61. Альбота Л.А. Влияние солубилизации на протолитические равновесия органических реагентов / Л.А. Альбота // Журн. аналит. хим. – 1986. – 41, №10. – С.1780-1787.
62. Кудрявцева Л.М. Некоторые вопросы теории и практики. Применение неионных поверхностно-активных веществ в спектрофотометрическом анализе: дис. ... канд. хим. наук / Л.М. Кудрявцева. Саратов, – 1979. – 233с.
63. Мартынов А.П. О взаимодействии хромазуrolа S с некоторыми катионными и неионогенными поверхностно-активными веществами, применяемыми в аналитической химии / А.П. Мартынов, В.Т. Новак, Б.Е. Резник // Укр.хим журнал. – 1978. – 44, № 2. – С.203-207.
64. Саввин С.Б. О взаимодействии неионных поверхностно-активных веществ с фенолкарбоновыми кислотами трифенилметанового ряда / С.Б. Саввин, И.Н. Маров, Р.К. Чернова // Журн. аналит. химии. 1981. –36, № 8. – С. 1461-1470.
65. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, №.7. – С. 679-686.
66. Сумина Е.Г. Хелаты металлов как аналитические реагенты для определения катионных и неионных поверхностно-активных веществ в присутствии фоновых электролитов: дис. ... канд. хим. наук / Е.Г. Сумина // Саратов. – 1985. – 259с.

67. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер. – М.: Мир, 1984. – 256с.
68. Назаренко В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антанович. – М.: Наука, 1973. – 182с.
69. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Гурьев К.И. Квантово-химическое и спектрофотометрическое изучение протолитических равновесий в растворах пирокатехинового фиолетового / Р.К. Чернова, Л.Н. Харламова, К.И. Гурьев // Журн. аналит. химии. – 1975. – 30. – С.1065-1070.
70. Чернова Р.К. Эффекты гидрофобных взаимодействий в системах органические реагенты – поверхностно-активные вещества – ионы металлов и значение их для анализа: дис. ... д-ра. хим. наук / Р.К. Чернова // Саратов. – 1981. – 660с.
71. Штыков С.Н. Кето-енольная таутомерия в растворах поверхностно-активных веществ / С.Н. Штыков, В.Г. Амелин, Н. Н. Сорокин, Р.К. Чернова // Журн. физич. химии. – 1986. – 60, № 2. – С. 345-349.
72. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии / И.В. Пятницкий. – Киев: Высшая школа, 1978. – 272 с.
73. Бейтс Р. Определение pH / Р. Бейтс. – Л.: Химия, 1968. – 368с.
74. Irving H. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents / H.M. Irving, H.S. Rossotti // J. Chem. Soc. – 1954. – 24. – P. 2904 – 2910.
75. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
76. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М.: Химия, 1964. – 178с.

77. Zaruba S. Application of solidification of floating organic drop microextraction for inorganic anions: Determination of phosphate in water samples / S. Zaruba, A. B. Vishnikin, V. Andruch // *Microchemical Journal*. – 2015. – V. 122. – P. 10-15.
78. Samaddar P. Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation / P. Samaddar, K. Sen // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014 – V. 20 – P. 1209-1219.
79. 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.
80. Pytlakowska K. Dabioch, 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.
81. 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.
82. 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. Dubovyyi, D. Barbalat, K. Bevziuk // *Microchemical Journal*. – 2018. – V. 142. – P. 273-278.
83. Afkhami A. Cloud point extraction for the spectrophotometric determination of phosphorus (V) in water samples / A. Afkhami, R. Nooraz-Asl // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 167. – P. 752-755.
84. Peno-Pereira F. Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV-vis spectrophotometry for

- determination of phosphate / F. Peno-Pereira, N. Cabaleiro, I. de la Calle, M. Costas, S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho // *Talanta* – 2011. – V. 85. – P. 1100-1104.
85. Giannoulis K. M. Dispersive micro-solid phase extraction of orthophosphate ions onto magnetite nanoparticles and determination as its molybdenum blue complex / K. M. Giannoulis, G. Z. Tsogas, D. L. Giokas, A. G. Vlessidis // *Talanta*. – 2012. – V. 99 – P. 62-68.