

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
Хімічний факультет  
Кафедра аналітичної хімії

## Дипломна робота

### магістра

на тему: «**Комплексні сполуки похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію з Мо(VI) для його міцелярно-екстракційного концентрування та спектрофотометричного визначення**»

«Complex compounds of 6,7-dihydroxybenzopyrilium chloride derivatives from Mo(VI) for its micellar-extraction concentration and spectrophotometric determination»

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Михайлова Анна Сергіївна**

Керівник: к. х. н., доц. Щербакова Т. М. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Шматкова Н. В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 11 від 14 червня 2018 р.

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О.М.  
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № \_\_\_\_

протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2018 р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова екзаменаційної комісії

\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.  
(підпис)

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню комплексоутворення Мо(VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію, оптимізації умов міцелярно-екстракційного концентрування та розробці відповідних комбінованих методик визначення Мо(VI) в об'єктах різної природи. 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 роботи: розробка способу міцелярно-екстракційного концентрування Мо(VI) у вигляді його комплексу з похідним хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію для його спектрофотометричного визначення в об'єктах різної природи.

В результаті даної роботи досліджено та оптимізовано умови комплексоутворення Мо(VI) з деякими похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. З використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію досліджено умови міцелярно-екстракційного концентрування Мо(VI) для його подальшого спектрофотометричного визначення. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Мо(VI) з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням, яку апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, водопровідної та морської води, а також рослинного матеріалу (ягоди шипшини).

Можлива область застосування: визначення Мо(VI) в об'єктах різної природи (фармпрепарати, рослинна сировина, води різних категорій).

*Ключові слова:* Мо(VI), хлориди 6,7-дигідроксибензопірилію, комплексоутворення, спектрофотометрія, міцелярна екстракція.

Кваліфікаційна робота складається з: 62 стор. машинописного тексту, 11 рисунків, 8 таблиць, та 81 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

	Стор.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	7
<b>1.1.</b> Загальна характеристика елементів-аналогів молібдену та вольфраму.....	7
<b>1.2.</b> Методи визначення елементів-аналогів Mo(VI) та W(VI) в об'єктах різного походження .....	9
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	24
<b>2.1.</b> Застосовані реактиви та апаратура .....	24
<b>2.2.</b> Методики проведення експерименту .....	26
<b>2.2.1.</b> <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію</i> .....	26
<b>2.2.2.</b> <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію</i> .....	26
<b>2.2.3.</b> <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію</i> .....	27
<b>2.2.4.</b> <i>Визначення точної концентрації молібдену (VI)</i> .....	27
<b>2.2.5.</b> <i>Методика вивчення впливу кислотності середовища на комплексоутворення молібдену (VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині</i> .....	28
<b>2.2.6.</b> <i>Методика дослідження кінетики комплексоутворення молібдену(VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині</i> .....	28
<b>2.2.7.</b> <i>Методика визначення оптимальної концентрації етанолу для стабілізації комплексу молібдену (VI) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилій хлоридом у розчині</i> .....	29
<b>2.2.8.</b> <i>Встановлення складу комплексів методом ізомолярної серії</i> ...	29
<b>2.2.9</b> <i>Встановлення складу комплексів методами молярних</i>	

<i>відношень, зсуву рівноваги та відношення нахилів Гарвея-Менінга....</i>	29
<b>2.2.10.</b> <i>Методика визначення діапазону виконання закону Бера при спектрофотометричному визначенні молібдену (VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині.....</i>	30
<b>2.2.11.</b> <i>Оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення комплексу Mo(VI).....</i>	31
<b>2.2.12.</b> <i>Оптимізація умов вимірювання аналітичного сигналу після міцелярної екстракції.....</i>	31
<b>2.2.13.</b> <i>Методика побудови градувального графіку для спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування.....</i>	32
<b>2.2.14.</b> <i>Методика пробопідготовки та хід аналізу об'єктів різної природи.....</i>	32
<b>2.3.</b> <i>Результати та їх обговорення .....</i>	33
<b>2.3.1.</b> <i>Синтез похідних хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію.....</i>	33
<b>2.3.2.</b> <i>Склад, стійкість та хімізм утворення комплексів Mo(VI) та W(VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію .....</i>	35
<b>2.3.3.</b> <i>Хіміко-аналітичні характеристики аналітичних форм на основі комплексів з о-діоксихроменоломи.....</i>	42
<b>2.3.4.</b> <i>Оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення комплексу Mo(VI) з МФДОХ .....</i>	43
<b>2.3.5</b> <i>Метрологічні характеристики та практичне використання запропонованої спектрофотометричної методики з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.....</i>	48
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	52
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>	53

## ВСТУП

Молибден є есенційним елементом, але при високих концентраціях може негативно впливати на здоров'я людини [1]. Споживання високих кількостей молибдену може призвести до таких наслідків як серцева недостатність, гастроентерологічні розлади та ін. [2]. Для визначення цього елементу розроблено багато аналітичних методів, таких як атомна абсорбційна спектрометрія з графітовою піччю [3], полумнева атомно-абсорбційна спектрометрія [4], спектрофотометрія [5], ICP-MS [6] та ICP - OES [7]. Проте найбільш використовуваними для визначення молибдену залишаються спектрофотометричні методи. Багато реагентів, таких як роданід-йони, бромпірігалоловий червоний, толуол-3,4-дітол, морин, 7,8-дигідрокси-4-метикумарин та похідні бензопірилію використовується для спектрофотометричного визначення іонів Мо (VI) [8, 9]. Проте молибден у навколишньому середовищі та біологічних зразках присутній у мікрокількостях і постає необхідність в розробці методів його концентрування та відокремлення від матриці незалежно від способу вимірювання аналітичного сигналу, будь то спектрофотометрія або атомно-абсорбційна спектроскопія тощо. Серед запропонованих способів розділення молибдену найчастіше використовують рідинну екстракцію, а особливої уваги заслуговує міцелярна екстракція [10]. Серед аналітичних реагентів уваги заслуговують так звані о-діоксихроменолої (похідні хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію), препаративний синтез яких є відносно простим.

Мета роботи: розробка способу міцелярно-екстракційного концентрування Мо(VI) у вигляді його комплексу з похідним хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію для його спектрофотометричного визначення в об'єктах різної природи.

Завдання дослідження:

- оптимізувати умови утворення аналітичних форм Мо(VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію в розчинах;

- обчислити хіміко-аналітичні характеристики досліджених комплексів та обґрунтувати вибір аналітичної форми;
- оптимізувати оптимальні умови вилучення комплексу в міцелярну фазу тритону X-100;
- випробувати запропонований спосіб концентрування та спектрофотометричного визначення Mo(VI) при аналізі об'єктів різної природи.

## ВИСНОВКИ

1. Оптимізовані умови взаємодії молібдену(VI) з похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. Комплексоутворення супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання на 50 нм при взаємодії з 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбезопірилій хлоридом, на 60-70 нм при взаємодії з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію та на 100-120 нм – з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбезопірилій хлоридом. Молярний коефіцієнт світлопоглинання поступово збільшується з 11000 до 18000. Встановлено стехіометрію комплексів, яка складає 1:2. Методами спектрофотометрії та мас-спектрометрії встановлено хімізм взаємодії: координуючою часткою є катіони молібденілу, а ліганд вступає в реакцію у вигляді ангідрооснови. Показано, що в якості аналітичних реагентів раціонально застосовувати не тільки дифенільне похідне але й хлорид 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію, який не поступається своїми хіміко-аналітичними характеристиками ( $\epsilon_{485}=16000$ ) й простіший в препаративному синтезі.
2. Запропоновано новий підхід до міцелярно-екстракційного концентрування речовин. Досліджено саліциловою кислотою ініційовану міцелярно-екстракційну процедуру для концентрування молібдену(VI). Метод включає комплексоутворення Mo(VI) з 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилій хлоридом при рН 2 та екстракцію утвореного комплексу в міцелярну фазу Triton X-100. Зміна макрофізичних властивостей мікрооточення комплексу сприяє виникненню явищ періхромізму і сольватохромізму і призводить до батохромного зсуву смуги поглинання комплексу та гіперхромного ефекту -  $\epsilon_{530} = 1,5 \cdot 10^5$ .
3. В оптимальних умовах градувальник графік лінійний в діапазоні концентрацій 0,06-1,8 мкг/мл Mo(VI). Межа виявлення становить 0,05 мкг/мл. Розроблена методика апробована для визначення слідів Mo(VI) в зразках води, шипшини і фармацевтичних препаратах з задовільними результатами ( $RSD(\leq 3,8\%)$ ). Пропонований метод є простим, недорогим і екологічно безпечним.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. V.M. Sardesai, Molybdenum: an essential trace element, *Nutr. Clin. Pract.*/ V.M. Sardesai // *Analytica Chimica Acta.* – 1993.- № 78. – P. 277–281.
2. H. Filik, T. Çengel, R. Apak. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum (VI) ion in seawater samples/ H. Filik and etc.// *Journal of Hazardous Materials.* – 2009.- № 69. – P. 766-771.
3. R. Gürkan, Ü. Aksoy, H.İ. Ulusoy, M. Akçay, Determination of low levels of molybdenum (VI) in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry/ R. Gürkan and etc.// *Journal of Food Composition and Analysis.* – 2013. - № 32. – P. 74-82.
4. M.J. Ahmed, M.N. Uddin, T. Zannat, S. Sultana, A simple spectrophotometric method for the determination of trace levels of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using benzoylacetone-benzoylhydrazone/ M.J. Ahmed and etc.// *Analytical Methods.* – 2014.- № 7. – P. 282-293.
5. P. Nisianakis, I. Giannenas, A. Gavriil, G. Kontopidis, I. Kyriazakis, Variation in trace element contents among chicken, turkey, duck, goose, and pigeon eggs analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)/ P. Nisianakis and etc.// *Biological Trace Element Research.* – 2009. - № 28. P – 62-71.
6. P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, J.N. Kamau, T.A. Msagati, B. Moodley, Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma–optical emission spectrometry/ P.N. Nomngongo and etc. // *Talanta.* – 2013. - № 128. – P. 153-159.
7. K. Pyrzynska, Determination of molybdenum in environmental samples/ K. Pyrzynska// *Anal. Chim. Acta.* – 2007. - № 590. – P. 40-48.

8. V. Ivanov, G. Kochelaeva, G. Prokhorova, Methods for determining molybdenum/ V. Ivanov and etc.// J. Anal. Chem. – 2002.- №36. – P. 758-772.
9. N. Kushchevskaya, A. Gorbachevskii, V. Doroshchuk, S. Kulichenko, Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point/ N. Kushchevskaya and etc.// J. Water Chem. Technol. – 2008.- № 74. – P. 296-308.
11. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена /А. И. Бусев// – М. Наука. – 1962. – С. 153.
12. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов / А. И Бусев и др// –М. «Химия». – 1978. – С. 432.
13. Бусев А.И. Аналитическая химия вольфрама / А.И. Бусев, В.М. Иванов, Т.А. Соколова //– М. Наука. – 1976. – С.240.
14. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан и др// – М.: Мир., –1972. –Т. 2. – С. 347-348.
15. Lobinski R., Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Biological Materials Based on Flotation of Its 3,5-Dinitrocatechol Complex Associated with Rhodamine B // Microchemical Journal. – 1990. – № 42. –P. 197-205.
16. Mihaljev Z., Cupic Z., Zivkov-Balos Milica, Ivancev Anica. Possibility of spectrophotometric determination of molybdenum in feed / Mihaljev Z. and etc. // Proceedings of the 7-th international symposium on metal elements in environment, Medicine and Biology, Timosoara, - P. 247-250.
17. Удобрения с микроэлементами. Методы определения содержания молибдена СТ СЭВ 3367-81.
18. Kamburova M., Kostova D. Tetrazolium violet – a new spectrophotometric reagent for molybdenum determination / M. Kamburova, D. Kostova // Chemija. - 2008. - № 2 vol. 19. – P.13–18.

19. Haddad P. R., Alexander P. W., Smythe L. E. Spectrophotometric and fluorometric determination of traces of molybdenum in soils and plants / P. R. Haddad and etc. // *Talanta*. - 1975. - № 22. – P. 61-69.
20. Почвы. Определение подвижных соединений молибдена по методу Григга в модификации ЦИНАО.: ГОСТ Р 50689-84. [Действителен с 1995-07-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. 1983. – 14 с. – (межгосударственный стандарт).
21. Li Zaijuna, Yang Yulingb, Tang Jiana, Pan Jiaomaic. 9-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone as analytical reagent for spectrophotometric determination of molybdenum in plant tissues / Li Zaijuna and etc. // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2005. - № 18. – P.561–569.
22. Вода питьева. Метод определения содержания молибдена: Гост 18308-72. – [Действителен от 1974-01-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1973. – 7 с. – (межгосударственный стандарт).
23. Quanmin Li, Xiaohong Zhao, Xia Guan, Guoguang Liu. A novel method of the separation/preconcentration and determination of trace molybdenum in water samples using microcrystalline triphenylmethane loaded with salicyl fluoride / Quanmin Li and etc. // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. - № 562. –P.44-50.
24. Hayati Filik, Tayfun Cengel, Resat Apak. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum ion in seawater samples / Hayati Filik and etc. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. - № 169. –P.766-771.
25. R.B. Henrickson, E.B. Sandell Photometric determination of traces of molybdenum after sulfide precipitation / R.B. Henrickson, E.B. Sandell // *Analytica Chimica Acta*. – 1952. - № 7. – P. 57–62.
26. B.F. Quin, R. R. Brooks The rapid determination of molybdenum with dithiol in biological geochemical and steel samples / B.F. Quin, R. R. Brooks // *Analytica Chimica Acta*. – 1975. - № 74. – P. 75-84.

27. Krug F. J., O. Bahia. F., Zagalto E. A. G. Determination of molybdenum in steels by flow-injection spectrophotometry / Krug F. J. and etc. // *Analytica Chimica Acta*. - 1984. - № 161. – P.245-255.
28. K. N. Thimmaiah, H. Sankegowda, K. Krishna Murthy Extractive Spectrophotometric Determination of Molybdenum as a Thiocyanate-2-Acetylpyridinethiosemicarbazone complex / K. N. Thimmaiah and etc. // *Microchemical Journal*. - 1985. - № 32. – P. 8-12.
29. Kunihiro Akatsuka, Ikuo Atsuya. Determination of molybdenum in iron and steels by U.H.F. plasma torch spectrometry / Kunihiro Akatsuka, Ikuo Atsuya // *Analytica Chimica Acta*. – 1978. - № 99. – P.351-356.
30. Ферротитан Методы определение молибдена: ГОСТ 14250.9-80. – [Действителен от 1980-07-01]. – М. : ИПК Издательство стандартов. 1985. – 7 с. – (Межгосударственный стандарт).
31. Сплавы и лигатуры на основе ванадия. Методы определение молибдена: Гост 26473.6-85. – [Действителен от 1986-07-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. 1985. – 15 с. – (межгосударственный стандарт).
32. Титан губчатый. Методы определение молибдена: Гост 9853.15-96. – [Действителен от 2000-07-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. 2000. – 7 с. – (межгосударственный стандарт).
33. Наплавочные материалы. Методы определение молибдена: Гост 11930.11-79. – [Действителен от 1980-07-01]. – М11: ИПК Издательство стандартов. 1979. – 4 с. – (межгосударственный стандарт).
34. Ниобий. Методы определение молибдена: Гост 18385.3-89. – [Действителен от 1980-07-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1979. – 9 с. – (межгосударственный стандарт).
35. C. Pita Calvo, P. Bermejo Barrera, A. Bermejo Barrera. Determination of molybdenum in human urine by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / C. Pita Calvo and etc. // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. - № 310. – P.189-198.

36. J.L. Burguera, C. Rondon, M. Burguera, M.E. Roa, Y. Petit de Pena  
Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of  
molybdenum in whole blood / J.L. Burguera and etc. // *Spectrochimica Acta*.  
- 2002. - № 57 Part B. – P.561–569.
37. March J. G., Forteza R., Grases F. Determination of Molybdenum in Rat  
Organs by Extraction and Atomic Spectrophotometry: Study of the  
Influence of Anthocyanes in the Distribution of Mo (W) // *Microchemical  
Journal*. – 1986. - № 33. – P.39-45.
38. Ramazan Gürkan, Ümmügülsüm Aksoy, Halil İbrahim Ulusoy, Mehmet  
Akçay Determination of low levels of molybdenum in food samples and  
beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption  
spectrometry / Ramazan Gürkan and etc. // *Journal of Food Composition and  
Analysis*. – 2013. - №32. – P.74-82.
39. Щепина Н.Д. Новые химические модификаторы при  
электротермическом атомно-абсорбционном определении молибдена в  
молоке / Н.Д. Щепина // *Вісник Донецького Нац.Університету, Сер.ТА:  
природничі науки*. – 2012. - №2. – С. 152-156.
40. I. Lopez-Garcia, P. Vinas, R. Romero- Romero, M. Hernandez- Cordoba  
Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for  
the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant  
formulas / I. Lopez-Garcia and etc. // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. -  
№597. – P.187-194
41. Flávia Regina de Amorim, Milton Batista Franco, Clésia Cristina  
Nascentes, José Bento Borba da Silva. Direct Determination of  
Molybdenum in Milk and Infant Food Samples Using Slurry Sampling and  
Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry // *Food Anal. Methods*.  
– 2011. - № 4. – P. 41–48.
42. Jenny A. Oviedo, Lucimar I. Fialho, Joaquim A. Nobrega. Determination of  
molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating  
organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry /

- Jenny A. Oviedo and etc. // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2013.- № 86. – P. 142–145.
43. L. R. P. Butler, Phyllis M. Mathews The determination of trace quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy / L. R. P. Butler, Phyllis M. Mathews // *Analytica Chimica Acta.* - 1966. - № 36. – P.319-327.
44. Riccardo A. A. Muzzarelli. The determination of molybdenum in seawater by hot graphite atomic absorption spectrometry after concentration on p-aminobenzylcellulose or chitosan / Riccardo A. A. Muzzarelli // *Analytica Chimica Acta.* - 1973. - №64. – P. 371-379.
45. Zemberyova M., Hagarova I., Zimova J., Bartekova J., Kuss H.-M. Determination of molybdenum in extracts of soils and sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure / Zemberyova M and etc. // *Talanta.* – 2010. – № 82. – P.582-586.
46. Концентры молибденовые. Методы определения молибдена: Гост 2082.3-81. – [Действителен от 1982-01-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1981. –15 с. – (межгосударственный стандарт).
47. Ферромолибден. Методы определения молибдена: ГОСТ 13151.2-89. – [Действителен от 1990-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. 1985. – 11 с. – (Межгосударственный стандарт).
48. Minliang Xu Spectrophotometric determination of tungsten(VI) with rutin and cetyltrimethylammonium bromide / Minliang Xu // *Talanta.* – 1987. – Vol. 34. - № 5. – P. 512-514.
49. A. J. Bednar, J. E. Mirecki, L. S. Inouye, L. E. Winfield, S. I. Larson, D. B. Ringelberg The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry/ A. J. Bednar and etc. // *Talanta.* – 2007. - № 72. – P.1828–1832.
50. Takashi Tomiyasu Kinetic spectrophotometric determination of traces of tungsten(VI) by the catalytic reaction of chlorpromazine with hydrogen

- peroxide. A mechanistic study / Takashi Tomiyasu // *Analytica Chimica Acta*. - 1995. - № 312. – P. 179-187.
51. Shunxing Li, Nansheng Deng, Fengying Zheng, Yuzhen Huang Spectrophotometric determination of tungsten(VI) enriched by nanometer-size titanium dioxide in water and sediment / Shunxing Li and etc. // *Talanta*. – 2003. – № 60.– P. 1097-1104.
52. Zhen-Hai Fan, Li-Xing Zhang, Hui-De Zho Sequential determination of molybdenum and tungsten in silicate rocks by a spectrophotometric method / Zhen-Hai Fan and etc. // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. - № 270. – P. 267-269.
53. V. S. Sastri Determination of tungsten in complex sulphide ore concentrates / V. S. Sastri // *Talanta*. – 1982. - № 29.– P. 405- 406.
54. Заиченко А.И. Методические указания на фотометрическое определение вольфрама, вольфрамового ангидрида и карбида вольфрама в воздухе / А. И. Заиченко // 1977. - №16 14-77 с.
55. Nazarenko V. A., Antonowch V. P., Veschikova N. A. Photometric determination of tungsten in rocks with trihydroxyfluorones / V. A. Nazarenko, V. P. Antonowch // *Talanta*. – 1987. Vol. 34. - № 1. – P. 215-218.
56. Ферромолибден. Методы определение вольфрама: ГОСТ 13151.2-82. – [Действителен от 1983-01-01]. - М. : ИПК Издательство стандартов. 1985. – 16 с. – (Межгосударственный стандарт).
57. Сплавы титановые. Методы определение вольфрама: Гост 19863.4-91.– [Действителен от 1992-07-01]. - м.: ИПК Издательство стандартов. 1992. – 11 с. – (межгосударственный стандарт).
58. Титан губчатый. Методы определение вольфрама: Гост 9853.16-96.– [Действителен от 2000-07-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. 2000. – 7 с. – (межгосударственный стандарт).
59. Сплавы и лигатуры на основе ванадия. Методы определение вольфрама: Гост 26473.2-85. – [Действителен от 1986-07-01]. - М.: ИПК

- Издательство стандартов. 1985. –11 с. – (межгосударственный стандарт).
60. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения вольфрама: Гост 12349-83. – [Действителен от 1983-06-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1983. – 22 с.– (межгосударственный стандарт).
61. Ферровольфрам. Методы определения вольфрама: ГОСТ 14638.1-81. – [Действителен от 1983-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. 1981. – 12 с. – (Межгосударственный стандарт).
62. Ниобий. Методы определения вольфрама: Гост 18385.7-89. – [Действителен от 1991-01-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1991. – 7 с. – (межгосударственный стандарт).
63. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения вольфрама: Гост 6689.11-92. – [Действителен от 1993-01-01]. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1991. – 5 с. – (межгосударственный стандарт).
64. Yoshiki Sohrin, Kenji Isshiki, Eiichiro Nakayama Simultaneous determination of tungsten and molybdenum in sea water by catalytic current polarography after preconcentration on a resin column / Yoshiki Sohrin and etc. // *Analytica Chimica Acta*. - 1989. - № 218. – P.25-35.
65. Ülkü Ünal, Güler Some A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample / Ülkü Ünal, Güler Some // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2012. - № 687. – P. 64–70.
66. Peter L. Hagerdoorn, Petra van't Slot, Herman P. van Leeuwen, Wilfred R. Hagen Electroanalytical determination of Tungsten and Molybdenum in proteins / Peter L. Hagerdoorn and etc. // *Analytical Biochemistry*. – 2001. - № 297. – P. 71–78.

67. P. Samaddar, K. Sen, Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation/ P. Samaddar, K. Sen // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. - №124. – P. 1209-1219.
68. Ya. Bazel, A. Tupys, Yu. Ostapiuk, O. Tymoshuk, V. Matiichuk, A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol./ Ya. Bazel and etc.// *J. Mol. Liquids*. – 2017. - № 242. – P. 471-477.
69. H. Filik, D. Aksu, Determination of vanadium in food samples by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy/ H. Filik, D. Aksu // *Food Anal. Methods*. – 2012. - № 12. – P. 359-365.
70. S. Candir, I. Narin, M. Soylak, 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 // *Talanta*. – 2008. - № 77. – P. 289-293.
71. D. Citak, M. Tuzen, 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. - № 48. – P. 1399-1404.
72. K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, G. Andreev, N. Kovachev, A. Canals, 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 and etc. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 2008. - № 23. – P. 717-726.
73. F.H. Quina, W.L. Hinze, Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach/ F.H. Quina, W.L. Hinze // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. - № 38. – P. 4150–4168.
74. K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Dabioch, Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions/ K. Pytlakowska and etc. // *A review, Talanta*. . – 2013. - № 110. – P. 202-228.

75. N. Kushchevskaya, A. Gorbachevskii, V. Doroshchuk, S. Kulichenko, Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point/ N. Kushchevskaya and etc. // *J. Water Chem. Technol.* – 2008. - № 30. – P. 296-308.
76. S. Kulichenko, V. Doroshchuk, S. Lelyushok, The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase/ S. Kulichenko and etc.// *Talanta.* – 2003. - № 59. – P. 767-773.
77. T. Stefanova-Bahchevanska, N. Milcheva, S. Zaruba, V. Andruch, V. Delchev, K. Simitchiev, K. Gavazov, A green cloud-point extraction-chromogenic system for vanadium determination/ T. Stefanova-Bahchevanska and etc.// *J. Mol. Liquids.* – 2017. - № 248. – P. 135-142.
78. X. Tang, D. Zhu, W. Huai, W. Zhang, C. Fu, X. Xie, S. Quan, H. Fan Simultaneous extraction and separation of flavonoids and alkaloids from *Crotalaria sessiliflora* L. by microwave-assisted cloud-point extraction/ X. Tang and etc. // *Separation and Purification Technology.* – 2017. - № 175. – P. 266–273.
79. R. Gürkan, S. Korkmaz, N. Altunay, Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry/ R. Gürkan and etc.// *Talanta.* – 2016. - № 155. – P. 38-46.
80. N. Altunay, R. Gürkan, E. Yıldırım, A new ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry/ N. Altunay and etc.// *Food Anal. Methods.* – 2016. - № 9. – P. 2960-2971.
81. S. Yang, X. Fang, L. Duan, S. Yang, Z. Lei, X. Wen Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction for copper coupled with spectrophotometric determination/ S. Yang and etc.// *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2015. - № 148. – P. 72–77.