

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

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «Дисперсійна рідинна екстракція комплексів V(IV) та V(V) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилій бромідом»

«Dispersive liquid extraction of V(IV) and V(V) complexes with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium bromide»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Ключкова Анастасія Олександрівна

Керівник: к. х. н., доц. Снігур Д.В.

_____ (підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Ішков Ю.В.

Рекомендовано до захисту:

протокол засідання кафедри

№ ____ від ____ 20__ р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії

протокол № ____ від « ____ » ____ 20__ р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри

_____ к. х. н., доц. Щербакова О. М.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії

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

Одеса – 2021

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню умов комплексоутворення Ванадію(IV) та Ванадію(V) з бромідом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію і їхнього дисперсійно-екстракційного концентрування із подальшим спектрофотометричним визначенням. 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), а також за підтримки гранту від International Visegrad Fund виконана в Університеті П.Й. Шафарика (м. Кошице, Словацька Республіка).

Мета роботи: дослідження комплексоутворення Ванадію(IV) та Ванадію(V) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію бромідом та умов їхньої дисперсійної екстракції із водних розчинів.

В результаті даної роботи оптимізовано умови взаємодії Ванадію(IV) та Ванадію(V) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію бромідом, встановлено склад, стійкість та хіміко-аналітичні характеристики відповідних комплексів, а також визначені умови їх дисперсійно-екстракційного концентрування та показано можливість розділення різновалентних форм Ванадію.

Можлива область застосування: концентрування та визначення мікрокількостей Ванадію(IV) та Ванадію(V) у водах промислового походження.

Ключові слова: Ванадій(IV), Ванадій(V), 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилії бромід, дисперсійна екстракція.

Кваліфікаційна робота складається з: 52 стор. машинописного тексту, 12 рисунків, 2 таблиць, та 69 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Ванадій: загальна характеристика та розповсюдження у навколишньому середовищі.....	7
1.2. Біологічна роль для живих організмів та токсичність	9
1.3. Сучасні комбіновані методи визначення Ванадію(IV) та Ванадію(V)	10
1.4. Дисперсійна рідинна екстракція та її аналітичне застосування.....	16
1.5. Методи розділення та визначення форм Ванадію	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	21
2.1. Застосовані реактиви та апаратура	21
2.2. Методики проведення експерименту	22
2.2.1. Синтез реагенту 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію броміду (МФДОХ)	22
2.2.2. Стандартизація вихідних розчинів Ванадію.....	23
2.2.3. Методика вивчення впливу кислотності середовища на комплексоутворення Ванадію(VI) та Ванадію(V) з бромідом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію у розчині.....	24
2.2.4. Встановлення складу комплексів методом зсуву рівноваги.....	24
2.2.5. Встановлення молярного коефіцієнта світлопоглинання комплексів Ванадію(IV) та Ванадію(V) з МФДОХ у розчині.....	25
2.2.6. Дослідження впливу типу екстракційного розчинника на спектрофотометричне визначення V(IV) та V(V).....	25
2.2.7. Дослідження впливу концентрації ліганду на спектрофотометричне визначення V(IV) та V(V) після екстракції...	26
2.2.8. Дослідження впливу типу та об'єму донорно-активного розчинника (ДАР) на спектрофотометричне визначення V(IV) та V(V) після екстракції.....	26
2.2.9. Дослідження впливу типу та об'єму дисперсійного	

<i>розчинника на спектрофотометричне визначення V(IV) та V(V).....</i>	26
2.2.10. <i>Дослідження впливу об'єму екстракційної суміші на спектрофотометричне визначення V(IV) та V(V).....</i>	27
2.2.11. <i>Дослідження впливу об'єму водного розчину, з якого проводять екстракцію.....</i>	27
2.2.12. <i>Методика побудови градувального графіку для визначення концентрації V(IV) та V(V) з бромідом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію після дисперсійно-екстракційного концентрування.....</i>	28
2.3 <i>Результати та їх обговорення.....</i>	28
2.3.1. <i>Дослідження комплексоутворення Ванадію(IV) та Ванадію V(V) з МФДОХ.....</i>	28
2.3.2. <i>Оптимізація умов дисперсійно-екстракційного концентрування Ванадію(IV) та Ванадію V(V) з МФДОХ з подальшим спектрофотометричним визначенням.....</i>	31
ВИСНОВКИ	43
ЛІТЕРАТУРА	44

ВСТУП

Одним із актуальних питань сучасної аналітичної хімії є розробка методик визначення форм існування елементів, зокрема різновалентних (speciation analysis, речовинний аналіз). На сьогодні не існує чіткої методології та підходів для вирішення цих задач. Слід зазначити, що в більшості випадків для речовинного аналізу (для розділення кількох форм елементів) застосовують різноманітні методи розділення та концентрування. Серед арсеналу відомих методів концентрування, які включають в себе такі великі групи методів, як екстракційні та сорбційні, варто виділити низку сучасних їх модифікацій. Зокрема уваги заслуговує дисперсійна рідинна екстракція (ДРЕ), яка дозволяє підвищити ефективність екстракційного концентрування, а із застосуванням деякого нескладного та розповсюдженого в лабораторній практиці обладнання сприяє суттєвому зменшенню витрат токсичних органічних розчинників та зменшенню кількості аналізованого зразка, що відповідає принципам «зеленої хімії».

З іншого боку, для реалізації будь-якої екстракційної методики аналізовану сполуку необхідно перевести в електронейтральний комплекс, а враховуючи, що в більшості випадків такі комплекси є забарвленими, спектрофотометрія представляється найбільш доречним методом детектування аналітичного сигналу. Серед хелатуючих реагентів уваги заслуговують похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які зарекомендували себе як високочутливі реагенти для визначення йонів низки полівалентних елементів, відповідні комплекси є зручними аналітичними формами для розробки комбінованих методик аналізу, а самі ці сполуки достатньо просто одержати синтетично [1-5].

Таким чином, **мета** даної роботи полягає в дослідженні комплексоутворення Ванадію(IV) та Ванадію(V) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію бромідом (МФДОХ) та умов їхньої дисперсійної екстракції із водних розчинів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задач:

1. Оптимізувати умови взаємодії різновалентних форм Ванадію з МФДОХ та встановити склад, стійкість та хіміко-аналітичні характеристики відповідних комплексів.

2. Встановити оптимальні умови екстракційного вилучення нових аналітичних форм.

3. Дослідити вплив донорно-активних розчинників (ДАР) на особливості та ефективність вилучення, а також можливість розділення комплексів Ванадію(IV) та Ванадію(V) з МФДОХ.

4. Розробити підхід для дисперсійно-рідинного екстракційного розділення різновалентних форм Ванадію та визначити відповідні аналітичні характеристики.

ВИСНОВКИ

1. Оптимізовано умови взаємодії різновалентних форм Ванадію з МФДОХ та встановлено, що комплекси Ванадію(IV) та Ванадію(V) утворюються при рН 4 та мають такі характеристики: склад $M : R = 1:3$, константи стійкості $1,62 \cdot 10^{11}$ та $5,89 \cdot 10^{14}$ відповідно, а молярні коефіцієнти світлопоглинання досягають значень $11872,5$ та $12217 \text{ см}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Встановлено оптимальні умови екстракційного вилучення нових аналітичних форм. Показано, що найбільш повно комплекси вилучаються хлороформом, а для інтенсифікації екстракції доцільно використовувати в якості дисперсійного розчинника метанол. Визначено оптимальний об'єм екстракційної суміші, що складається із 3 частин хлороформу та 4 частин метанолу, та складає $2,5 \text{ см}^3$, час центрифугування 5 хвилин при 2500 об/хв., а 30-кратного надлишку МФДОХ достатньо для найбільш повного зв'язування металу у комплекс та його екстракції.

3. Досліджено вплив донорно-активних розчинників на особливості та ефективність вилучення комплексів Ванадію(IV) та Ванадію(V) з МФДОХ. Та показано, що при введенні 10 об.% диметилформаміду спостерігається пригнічення екстракції комплексу Ванадію(IV) з МФДОХ, що може бути покладено в основу методики розділення різновалентних форм Ванадію при їхній сумісній присутності в об'єктах різного походження

4. Розроблено підхід для дисперсійно-рідинного екстракційного концентрування та розділення різновалентних форм Ванадію та встановлено, що градувальні графіки лінійні в інтервалі концентрацій $12,75\text{-}610 \text{ мкг/дм}^3$, а відповідні межі виявлення та визначення складають $4,25$ та $12,75 \text{ мкг/дм}^3$ для комплексів Ванадію(IV) та Ванадію(V).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76, No 42. P. 131514. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
2. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
3. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7-та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник ОНУ. Хімія*. 2021. Т. 26, № 2(78). С. 73-88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
4. Chebotarev A., Barbalat D., Guzenko O., Zhrebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Укр. хім. журн.* 2020. Т. 86, № 3. С.26-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
5. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Vi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2017. Т. 1. №110. С. 36–42.
6. Crans D. C., Amin S. S., Keramidas A. D. Vanadium in the Environment. Part 1: Chemistry and Biochemistry / Ed. Nriagu, J. O. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1998; Vol. 30, p. 73.
7. Crans D. C., Zhang B., Gaidamauskas E., Keramidas A. D., Willsky, G. R., Roberts C. R. Is Vanadate Reduced by Thiols under Biological Conditions? Changing the Redox Potential of V(V)/V(IV) by Complexation in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 49. No. 9, P. 4245-4256. <https://doi.org/10.1021/ic100080k>

8. Chatterjee P. B., Bhattacharya S., Audhya A., Choi K. Y., Endo A., Chaudhury M. Coordination Asymmetry in Divanadium(V) Compounds Containing a V_2O_3 Core: Synthesis, Characterization, and Redox Properties. *Inorganic Chemistry*. 2008. Vol. 47. No. 11. P. 4891-4902. <https://doi.org/10.1021/ic800208w>
9. Elvingson K., Fritzsche M., Rehder D., Pettersson L. Speciation in Vanadium Bioinorganic Systems. 1. A Potentiometric and ^{51}V NMR Study of Aqueous Equilibria in the H^+ -Vanadate(V)-L-alpha-Alanyl-L-histidine System. *Acta Chemica Scandinavica*. 1994, Vol. 48. No. 11. P. 878-885. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.48-0878>
10. Arena G., Copat C., Dimartino A., Grasso A., Fallico R., et al. Determination of total vanadium and vanadium(V) in groundwater from Mt. Etna and estimate of daily intake of vanadium(V) through drinking water. *Journal of Water and Health*. 2015, Vol. 13, P. 522–530. <https://doi.org/10.2166/wh.2014.209>
11. Rehder D. Vanadium. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier. 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11411-8>
12. Gruzewska K., Michno A., Pawelczyk T., Bielarczyk H. Essentiality and toxicity of vanadium supplements in health and pathology. *Journal of Physiology and Pharmacology*. 2014. Vol. 65. No. 5. P. 603–611. PMID: 25371519
13. Rehder D. Chapter 5. Vanadium: Its Role for Humans. *Metal Ions in Life Science* / Eds. Sigel A., Sigel H., Sigel R. K. O. Springer Science: Dordrecht. 2013. Vol. 13. P. 139–169. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_5
14. Rehder D. The role of Vanadium in biology. *Metallomics*. 2015. Vol. 7. No. 5. 730–742. <https://doi.org/10.1039/C4MT00304G>
15. Kamika I., Momba M. N. B. Effect of vanadium toxicity at its different oxidation states on selected bacterial and protozoan isolates in wastewater systems. *Environmental Technology*. 2014. Vol. 35. No. 16. P. 2075–2078. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2014.893023>
16. Fortoul T. I., Rodriguez-Lara V., Gonzales-Villalva A., Rojas-Lemus L., Cano-Gutiérrez G., et al. Inhalation of vanadium pentoxide and its toxic effects in a

- mouse model. *Inorganica Chimica Acta*. 2014. Vol. 420. P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.03.027>
17. Ulbricht C., Chao W., Costa D., Culwell S., Eichelderfer P., et al. An evidence-based systematic review of vanadium by the Natural Standard Research Collaboration. *Journal of Dietary Supplements*. 2012, Vol. 9. No. 3. P. 223–251. <https://doi.org/10.3109/19390211.2012.709365>
18. Yamane T., Osada Y., Suzuki M. Continuous flow system for the determination of trace vanadium in natural waters utilizing in-line preconcentration/separation coupled with catalytic photometric detection. *Talanta*. 1998. Vol. 45. No. 3. P. 583-589. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00188-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00188-4)
19. Palomeque M.E., Lista A.G., Band B.S.F. Determination of V(V) by a kinetic stopped-flow FIA method with spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 366. No. 1-3. P. 287-293. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00116-0)
20. Ahmed M.J., Banoo S. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples. *Talanta*. 1999. Vol. 48. No. 5. P.1085-1094.
21. Amin A.S. Solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium using 2,3-dichloro-6(3-carboxy-2-hydroxynaphthylazo)quinoxaline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2003. Vol. 59. No. 5. P. 1025-1033. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00259-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00259-7)
22. Nakano S., Tanaka E., Mizutani Y. Flow-injection spectrophotometry of vanadium by catalysis of the bromate oxidation of N,N'-bis(2-hydroxyl-3-sulfopropyl)-tolidine. *Talanta*. 2003. Vol. 61. No. 2. P. 203-210. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00241-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00241-8)
23. Gao J., Zhang X., Yang W., Zhao B., Hou J., Kang J. Kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium. *Talanta*. 2000. Vol. 51. No. 3. P. 447-453. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00284-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00284-2)
24. Safari A., Hormozi Nezhad H.R., Shams E. Highly selective and sensitive kinetic spectrophotometric determination of vanadium(IV) in the presence of

vanadium(V). *Analytica Chimica Acta*. 2000. Vol. 409. No. 1-2. P. 283-289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00794-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00794-1)

25. Ensafi A.A., Amini M.K., Mazloun M. Spectrophotometric Reaction Rate Method for the Determination of Trace Amounts of Vanadium(V) by its Catalytic Effect on the Oxidation of Nile Blue with Bromate. *Analytical Letters*. 1999. Vol. 32. No. 9. P. 1927-1937. <https://doi.org/10.1080/00032719908542943>

26. Filik H., Aksu D. Determination of vanadium in food samples by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food analytical methods*. 2012. Vol. 5. No. 3. P. 359-365. <http://dx.doi.org/10.1007%2Fs12161-011-9254-9>

27. Ali J., Tuzen M., Kazi T. G. Green and innovative technique develop for the determination of vanadium in different types of water and food samples by eutectic solvent extraction method. *Food Chemistry*. 2020. P. 125638. doi:10.1016/j.foodchem.2019.125638

28. Zounr R. A., Tuzen M., Khuhawar M. Y. Novel ultrasonic-assisted deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of vanadium in food samples by electrothermal atomic absorption spectrometry: A multivariate study. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018. Vol. 32. P. e4144. <https://doi.org/10.1002/aoc.4144>.

29. Yadamari T., Yakkala K., Gurijala R. N. Determination and Quantification of Vanadium(V) in Environmental Samples Using Chemically Modified Chitosan Sorbent. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*. 2014. Vol. 4. No. 2. P. 53-61. <http://dx.doi.org/10.4236/jeas.2014.42006>

30. Dadfarnia S., Shabani A. M. H., Mirshamsi A. Solidified floating organic drop microextraction and spectrophotometric determination of vanadium in water samples. *Turkish Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 35. No. 4. P. 625-636. <http://dx.doi.org/10.3906/kim-1101-12>

31. Souza V.S., Teixeira L.S., Bezerra M.A. Application of multivariate designs in the development of a method for vanadium determination in natural waters by HR-

- CS GF AAS after cloud-point extraction. *Microchemical Journal*. 2016. Vol. 129. P. 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.06.029>.
32. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonicthermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2016. Vol. 155. P. 38–46, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>.
33. de Jesus A.M., Oliveira L.F., Canevari N.T., Pereira-Filho E.R. Sequential preconcentration using cloud point extraction: determination of vanadium and molybdenum in water and pharmaceutical samples using Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 3. No. 11. P. 476–480.
34. Ghasemi E., Kaykhahi M. Developing a new micro cloud point extraction method for simultaneous preconcentration and spectrophotometric determination of uranium and vanadium in brine. *Analytical Sciences*. 2015. Vol. 31. No. 5. P. 407–411. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.407>.
35. Temel N.K., Gürkan R. Preconcentration and determination of trace vanadium (V) in beverages by combination of ultrasound assisted-cloud point extraction with spectrophotometry. *Acta Chimica Slovenica*. 2018. Vol. 65. No. 1. P. 138–149. <https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3724>
36. Naeemullah, Tuzen M. A new portable switchable hydrophilicity microextraction method for determination of vanadium in microsampling micropipette tip syringe system couple with ETAAS. *Talanta*. 2018. Vol. 194. P. 991-996. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.052>
37. Temel N.K., Kus B., Gürkan R. A new ion-pair ultrasound assisted-cloud point extraction approach for determination of trace V(V) and V(IV) in edible vegetal oils and vinegar by spectrophotometry, *Microchemical Journal*. 2019. Vol. 150. P. 104139. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104139>.
38. Khammas Z.A., Ibrahim Z.T., Al-adilee K.J. Two-steps cloud point extractionspectrophotomtric method for separation, pre-concentration and

determination of V(IV) and V(V) ions in real samples using laboratory-made organic reagents, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 8. P. 33–48. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2015/16431>.

39. Pekiner O.Z., Naeemullah, Tüzen M. Preconcentration and speciation of vanadium by three phases liquid–liquid microextraction prior to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. No. 4. P. 1825-1829. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.037>

40. Naeemullah, et al. A new portable micropipette tip-syringe based solid phase microextraction for the determination of vanadium species in water and food samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 57. P. 188-192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.021>

41. López-García I., Marín-Hernández J. J., Hernández-Córdoba M. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of vanadium after cloud point extraction in the presence of graphene oxide. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2018. Vol. 143. P. 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.013>

42. Ulutürk H. A Sensitive Method for Selective Determination of Vanadium Species by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction (DLLME) with Spectrophotometric Detection. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013. Vol. 95. No. 10. P. 1638–1649. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.896920>

43. Kumar D.P., Kumar A.P., Sreevani I., Reddy P.R. Direct and Second Order Derivative Spectrophotometric Determination of Vanadium (IV). *International Journal of Chemtech Research*. 2012. Vol. 4. No. 2. P. 686–690

44. Rana P., Lokhande R., Pitale S., Janwadkar S., Yadav D. Spectrophotometric Determination of Vanadium with Acetophenone 2',4'-Dihydroxy Thiosemicarbazone. *International Journal of Chemtech Research*. 2014. Vol. 6. No. 4. P. 2295–2299.

45. Madrakian T., Afkhami A., Siri R., Mohammadnejad M. Micelle Mediated Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) and Molybdenum(VI) in Plant Foodstuff Samples. *Food Chemistry*. 2011. Vol. 127. No. 2. P. 769–773.

46. Genç F., Milcheva N. P., Hristov D. G., Gavazov K. B. A simple cloud point extraction-spectrophotometric method for total vanadium determination using 4-(2-thiazolylazo)resorcinol and H₂O₂. *Chemical Papers*. 2019. Vol. 74. P. 1891-1901. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01038-8>
47. Gürkan R., Gürkan O. Catalytic-kinetic spectrophotometric determination of vanadium (V) based on the Celestine blue-bromate-vanadium (V)-citric acid reaction. *Rare Metals*. 2011. Vol. 30. No. 4. P. 348–358. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0396-0>
48. Al-Tayar N. G. S., Nagaraja P., Vasantha R. A., Shresta A. K. A spectrophotometric assay method for vanadium in biological and environmental samples using 2,4-dinitrophenylhydrazine with imipramine hydrochloride. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011. Vol. 184. No. 1. P. 181–191. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1957-2>
49. Santos A. P., Lemos V. A. Determination of Vanadium Levels in Seafood Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Optical Sensors. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015. Vol. 226. No. 60. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2334-5>
50. Chebotarev A., Klochkova A., Dubovyi V., Snigur D. Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination, *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 4. P. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
51. Klochkova A., Barbalat D., Chebotarev A., Snigur D. Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021. Vol. 18. No. 1. P. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
52. Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M.-R., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1116. No. 1-2. P. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>

53. Quigley A., Cummins W., Connolly D. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction in the Analysis of Milk and Dairy Products: A Review. *Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 2016. Article ID 4040165. <https://doi.org/10.1155/2016/4040165>
54. Zgoła-Grześkowiak A., Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. *TrAC—Trends in Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 30. No. 9, P. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
55. Naemullah, Gul Kazi T., Tuzen M. Magnetic stirrer induced dispersive ionic-liquid microextraction for the determination of vanadium in water and food samples prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*. 2015. Vol. 172. No. 1. P. 161-165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.053>
56. Dakova I., Yordanova T., Karadjova I. Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core-shell ion-imprinted sorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 231-232. P. 49-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.034>
57. Komorowicz I., Barańkiewicz D. Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry—Last decade review. *Talanta*. 2011. Vol. 84. P. 247–261. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.065>
58. Rayman M. P. The importance of selenium to human health. *Lancet*. 2000. Vol. 356. No. 9225. P. 233–241. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02490-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02490-9)
59. MacFarquahar J., Broussard D.L., Melstrom P., Hutchinson R., Wolkin A., et al. Acute selenium toxicity associated with a dietary supplement. *Archives of Internal Medicine*. 2010. Vol. 170. P. 256–261. <https://doi.org/10.1001/archinternmed.2009.495>
60. Vinceti M., Crespi C.M., Bonvicini F., Malagoli C., Ferrante M., Marmiroli S., Stranges S. The need for a reassessment of the safe upper limit of selenium in drinking water. *Science of The Total Environment*. 2013. Vol. 443. P. 633–642. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.025>

61. Wake B.D., Bowie A.R., V.Butler E.C., Haddad P.R. Modern preconcentration methods for the determination of selenium species in environmental water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2004. Vol. 23. No. 7. P. 491–500. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00736-8](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00736-8)
62. Poucheret P., Verma S., Grynepas M.D., McNeill J.H. Vanadium and diabetes. *Molecular and cellular biochemistry*. 1998. Vol. 188. No. 1-2. P. 73-80. PMID: 9823013
63. Oguma K., Yoshioka O., Noro J., Sakurai H. Simultaneous determination of vanadium(IV) and vanadium(V) by flow injection analysis using kinetic spectrophotometry with Xylenol Orange. *Talanta*. 2012. Vol. 96. P. 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.062>
64. Kocúrová L., Balogh I., Fatl'ová M., Bazel Y., Simon A., et al. A Novel, Donor-Active Solvent-Assisted Liquid-Phase Microextraction Procedure for Spectrometric Determination of Zinc. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013. Vol. 25. P. 313-319. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130299>.
65. Analytical Procedures and Methods Validation: Chemistry, Manufacturing, and Controls, Federal Register (*Notices*). 2000. Vol. 65. P. 776-777.
66. Экспериандова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В., Бланк Т. А. Еще раз о пределах обнаружения и определения. *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65. № 3. С. 229-234.
67. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994 г.). *Журнал аналитической химии*. 1998. Т. 53. № 9. С. 999-1008.
68. International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures: *Text and Methodology*. ICH-Q2B, Geneva. 1996.
69. Putheti R.R., Okigbo R.N., Patil S.C., Advanapu M.S., Leburu R. Method Development and Validations: Characterization of Critical Elements in the Development of Pharmaceuticals. *International Journal of Health Research*. 2008. Vol. 1. P. 5-14.