

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: «Комплексоутворення Mo(VI) з галогенопохідними
6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію у водних розчинах
та їх міцелярна екстракція»**

«Complexation of Mo(VI) with halogen derivatives of 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium in aqueous solutions and their cloud point extraction»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія
Жеребка Марія Вікторівна

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

Рецензент: к. х. н., доц. Федько Н. Ф.

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

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню комплексоутворення Молібдену(VI) з синтезованими галогенпохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. 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: синтез, вивчення умов взаємодії та міцелярної екстракції комплексів Мо(VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7-дигідроксобензопірилію.

Таким чином, у даній роботі, досліджено комплексоутворення молібдену з синтезованими новими галогенпохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2-(4'-хлорфеніл)-4-метилбензопірилії і 6,7-дигідрокси-2-(4'-бромфеніл)-4-метилбензопірилії, встановлено їх аналітичні характеристики, склад та заряд комплексів. Оптимізовано умови їх міцелярної екстракції в фазу нПАР тритону X-100.

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

Ключові слова: Молібден(VI), перхлорати 6,7-дигідроксобензопірилію, комплексоутворення, хіміко-аналітичні характеристики, спектрофотометрія.

Кваліфікаційна робота складається з: 53 стор. машинописного тексту, 12 рисунків, 2 таблиць, та 74 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Прогнозування селективності органічних аналітичних реагентів	7
1.2. Стан іонів молібдену (VI) у розведених водних розчинах.....	14
1.3. Методи розділення, концентрування та визначення молібдену	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	25
2.1. Застосовані реактиви та апаратура.....	25
2.2. Методики проведення експерименту.....	26
2.2.1. Методика синтезу перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію.....	26
2.2.2. Стандартизація вихідного розчину Mo(VI).....	27
2.2.3. Вивчення впливу рН середовища на взаємодію молібдену (VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині	28
2.2.4. Вивчення кінетики комплексоутворення молібдену (VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині	28
2.2.5. Визначення оптимального вмісту полівінілового спирту та етанолу для стабілізації комплексів молібдену (VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині	29
2.2.6. Визначення складу комплексів методами молярних співвідношень та зсуву рівноваги	29
2.2.7. Встановлення числа витіснених протонів методом Назаренко.....	30
2.2.8. Визначення величин молярного коефіцієнта поглинання та константи стійкості комплексів молібдену (VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчині	31
2.2.9. Методика побудови градуйованого графіку для визначення концентрації молібдену (VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7-	

	дигідроксибензопірилію у розчині	31
2.2.10.	<i>Оптимізація міцелярної екстракції комплексів Мо(VI).....</i>	31
2.2.11.	<i>Оптимізація умов вимірювання аналітичного сигналу після міцелярної екстракції.....</i>	32
2.2.12.	<i>Методика побудови градувального графіку для спектрофотометричного визначення Мо(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування.....</i>	32
2.3.	Результати та їх обговорення.....	33
2.3.1.	<i>Синтез похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію</i>	33
2.3.2.	<i>Особливості утворення комплексів молібдену(VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію</i>	34
2.3.3.	<i>Аналітичні характеристики комплексів молібдену(VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію</i>	
2.3.4.	<i>Міцелярна екстракція комплексів молібдену(VI) з галогенпохідними 6,7-дигідроксибензопірилію.....</i>	41
		44
	ВИСНОВКИ	
	ЛІТЕРАТУРА.....	45

ВСТУП

Органічні аналітичні реагенти різних класів широко застосовують для розділення та концентрування, маскуванню й визначення іонів елементів та їх сполук у всіх відомих аналітичних методах та пробопідготовці. Органічні аналітичні реагенти завдяки високій чутливості їх реакцій та можливостям ціленаправленої зміни властивостей набули особливого значення при визначенні іонів металів в об'єктах різної природи. солі 6,7-дигідрокси- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які містять замісники в положеннях 2 і 4 називають о-діоксихроменолами [1-3]. Завдяки введенню замісників різної природи вдається покращувати чутливість та/або селективність органічних аналітичних реагентів. Препаративний синтез даних реагентів відносно простий, який полягає в реакції конденсації багатоатомних фенолів з β -дикарбонільними сполуками [2-5]. Різноманітні похідні солей бензопірилію використовуються в практиці аналізу в якості високочутливих реагентів при спектрофотометричному та екстракційно-фотометричному визначенні іонів полівалентних металів [6].

Таким чином, мета роботи: полягає в синтезі та вивченні аналітичних властивостей нових похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію, які містять атом галогену (хлору або бром) у фенольному заміснику в положенні 2.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- 1) синтезувати перхлорати 6,7-дигідрокси-2-(4'-хлорфеніл)-4-метилбензопірилію і 6,7-дигідрокси-2-(4'-бромфеніл)-4-

ВИСНОВКИ

1. Конденсацією еквімолярних кількостей галогенпохідних бензоїлацетону з пірогалолом А одержані нові галогенпохідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2-(4'-хлорфеніл)-4-метилбензопірилій перхлорат і 6,7-дигідрокси-2-(4'-бромфеніл)-4-метилбензопірилій перхлорат. Чистоту і індивідуальність одержаних сполук доведено методом тонкошарової хроматографії, а їх структуру підтверджено методами ІЧ- та мас-спектроскопії.
2. Показано, що молібден(VI) з новими аналітичними реагентами утворює сполуки складу 1:2 при pH_{opt} (1,0 та 1,5 відповідно для хлор та бромпохідного). Взаємодія компонентів супроводжується батохромним зсувом основної смуги поглинання на 65 нм та на 70 нм при взаємодії з хлор- та бром похідним відповідно. Відзначено, що координуючою часткою є катіон молібденілу, а реагент взаємодіє у формі ангідрооснови. Показано, що при введенні в молекулу реагенту атомів галогену відбувається зсуває pH_{opt} комплексоутворення в кислу область тим сильніше, чим електронегативнішим є галоген. Відмічено, що молярний коефіцієнт поглинання збільшується у ряду МФДОХ – Cl-МФДОХ – Br-МФДОХ.
3. Оптимізовано умові міцелярної екстракції нових аналітичних форм на совної комплексів молібдену(VI) з галогенопохідними 6,7-дигідроксибензопірилію. Розраховані аналітичні характеристики запропонованих нових екстракційних систем.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Citak D. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry / D. Citak, M. Tuzen. // *Food and Chemical toxicology*. – 2010. – V. 48. – p. 1399-1404.
3. Simitchiev K. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products / K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, G. Andreev, N. Kovachev. A. Canals // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 2008 – V.23. – p. 717–726.
4. Quina F.H. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach / F.H. Quina, W.L. Hinze. // *Ind. Eng. Chem. Res.* –1999. –V. 38.– p. 4150 – 4168
5. Pytlakowska K. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review / K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Dabioch // *Talanta*. – 2013– V.110. – p. 202 – 228.
6. 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.
7. Kulichenko S. The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase / S. Kulichenko, V. Doroshchuk, S. Lelyushok // *Talanta*. – 2003 – V. 59. – p. 767–773.

8. Stefanova-Bahchevanska T. A green cloud-point extraction-chromogenic system for vanadium determination / T. Stefanova-Bahchevanska, N. Milcheva, S. Zaruba, V. Andruch, V. Delchev, K. Simitchiev, K. Gavazov. // *J. Mol.Liquids.* –2017 – V.248. – p. 135–142.
9. Tang X. Simultaneous extraction and separation of flavonoids and alkaloids from *Crotalaria sessiliflora* L. by microwave-assisted cloud-point extraction / X. Tang, D. Zhu, W. Huai, W. Zhang, C. Fu, X. Xie, S. Quan, H. Fan. // *Separation and Purification Technology.* – 2017 –V.175. – p. 266 –273.
10. Gürkan R. 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, S. Korkmaz, N. Altunay. // *Talanta.* –2016– V. 155. – p. 38-46.
11. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М., «Наука», 1968.
12. Моррисон Дж. Экстракция в аналитической химии / Дж. Моррисон, Г. Фрайзер. – Л.,Госхимиздат, 1960.
13. Саввин С.Б. Электронны еспектры и структуры органических реагентов / С.Б. Саввин, Э.Л. Кузин. – М.: Наука. 1974. 277 с.
14. Староч И. Экстракция хелатов / И. Староч. – М., «Мир», 1966.
15. Саввин С.Б. Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе / С.Б. Саввин // *Успехи химии*, 1985, т. 54, No 11, с. 1814.
16. Блюм И. А. Экетракционно-фотометрические методы анализа / И. А. Блюм. – М.«Наука», 1970.
17. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов элементов / Е. Сендел. – М., «Мир», 1964.
18. Кузнецов В. И. Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа / В. И. Кузнецов. – М., Госгеолтехиздат, 1963.

19. Ю. А. Золотов, В. В. Багреев. Сб. «Органические реагенты в неорганическом анализе. Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, т. 17. М., «Наука», 1969, стр. 251.
20. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III / С. Б. Саввин. – М., Атомиздат, 1971.
21. Михайлов В. А. Аналитическая химия нептуния / В. А. Михайлов. – М., «Наука», 1971.
22. Синявский В.Г. Селективные иониты / В. Г. Синявский. – Киев, «Техника», 1967.
23. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники / Р. Херинг. – М., "Мир", 1971.
24. Салдадзе К. М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. Н. Титов. – М., Госхимиздат, 1960.
25. Кунин К. Ионообменные смолы / К. Кунин, Р. Майерс. – М., ил, 1958.
26. Дятлова Н. М. Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова. – М.: «Химия», 1970.
27. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршибил. – М., «Мир», 1960.
28. Schwarzenbach G. Die chemische Analyse. Die Komplexometrische Titration / G. Schwarzenbach, H. Flaschka. Stuttgart, – 1965.
29. Бабко А. К. Фотометрический анализ / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. – М., «Химия», 1968.
30. Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі А. Т. Пилипенко. – Київ, «Вища школа», 1972.
31. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала / И. М. Гибало. – М., «Наука», 1967.
32. Пешкова В. М. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. / В. М. Пешкова, М. И. Громова. – М.: Изд-во МГУ, 1965.

33. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. / Д. Перрин. – М., «Мир», 1967.
34. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. / З. Марченко. – М., «Мир», 1971.
35. Барковский В. Ф. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. / В. Ф. Барковский, В. И. Ганопольский. – М., «Химия», 1969.
36. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. / Л. М. Кульберг М. – Л., Госхимиздат, 1950.
37. Россоти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. / Ф. Россоти, Х. Россоти. – М., «Мир», 1965.
38. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. / А. К. Бабко – Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
39. Адамович Л. П. Рациональные приемы составления аналитических прописей / Л. П. Адамович. – Харьков: Изд. Харьковского гос. ун-та, 1966.
40. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
41. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена /А. И. Бусев// – М. Наука. – 1962. – С. 153.
42. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Д.А. Барбалат, А.С. Михайлова // Укр. хим. журн. – 2016. – Т.82, № 11. – С. 44-51.
43. 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.
44. Снигур Д.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / Д.В.

Снигур, А.Н. Чеботарёв, Е.В. Бевзюк // Вестн. МГУ. Сер. Химия. – 2017. – Т.58, №4. – С. 193-198.

45. Filik H. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum (VI) ion in seawater samples / H. Filik, T. Çengel, R. Apak // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009– V. 169. – p. 766–771.

46. Gürkan R. Determination of low levels of molybdenum (VI) in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry / R. Gürkan, Ü. Aksoy, H.İ. Ulusoy, M. Akçay // *Journal of Food Composition and Analysis*. –2013–V. 32. –p. 74–82.

47. Ahmed M.J. 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, M.N. Uddin, T. Zannat, S. Sultana // *Analytical Methods*. –2014 –V.6. –p. 2282–2293.

48. Nisianakis P. Variation in trace element contents among chicken, turkey, duck, goose, and pigeon eggs analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / P. Nisianakis, I. Giannenas, A. Gavriil, G. Kontopidis, I. Kyriazakis // *Biological Trace Element Research*. –2009 –V.128. –p. 62–71.

49. Nomngongo P.N. 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, J.C. Ngila, J.N. Kamau, T.A. Msagati, B. Moodley // *Talanta*. – 2013 –V.110. –p. 153–159.

50. 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

51. Bazel Ya. 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, A. Tupys, Yu. Ostapiuk, O. Tymoshuk, V. Matiichuk // *J.Mol. Liquids*. –2017 –V. 242. –p. 471– 477.
52. Filik H. Determination of vanadium in food samples by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy/ H. Filik, D. Aksu // *Food Anal. Methods*. – 2012 – V.5. – p. 359–365.
53. Krystyna Pyrzynska Determination of molybdenum in environmental samples / Krystyna Pyrzynska // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – p. 40-48.
54. Иванов В.М. Методы определения молибдена / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаев, Г.В. Прохорова // *Журнал аналитической химии*. – 2002. – том 57. – №9. С. 902 – 917.
55. Shigenori Nakano Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling of p-hydrazinobenzenesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine / Shigenori Nakano, Chie Kamaguchi, Naoki Hirakawa // *Talanta*. – 2010. – V. 81. – p.786–791.
56. M.S. El-Shahawi Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of tungsten species in water using the ion pairing reagent procaine hydrochloride / M.S. El-Shahawi, L.A. Al Khateeb // *Talanta*. – 2012. – V. 88. – p. 587– 592.
57. K. Pytlakowska Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyl dodecyl dimethyl ammonium bromide / K. Pytlakowska, B. Feist // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. – № 1. – p. 39-40.
58. Z. Zalov Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines / Z. Zalov, N. A. Verdizade // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. - № 3. – p. 212-217.

59. K. Zarei Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system / K. Zarei, M. Alinejad, R. Alizadeh // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. - № 10. – p. 885-890.
60. Flávia Regina de Amorim Determination of Molybdenum in Milk and Infant Food Samples Using Slurry Sampling and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Flávia Regina de Amorim, Milton Batista Franco, Clésia Cristina Nascentes, José Bento Borba da Silva Direct // *Food Analytical Methods*. – 2011. – V. 4. - № 4. – p. 41-48.
61. O. P. Shvoeva Complexation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) with pyrocatechol violet and phenylfluorone on a solid phase / O. P. Shvoeva, V. P. Dedkova, S. B. Savvin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 69. - № 2. – p. 111-115.
62. Chujie Zeng Hollowfiber supported liquid membrane extraction for ultrasensitive determination of trace lead by portable tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry / Chujie Zeng, Xiaodong Wen, Zhiqiang Tan, Pingyang Cai, Xiandeng Hou // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 96. – p. 238–242.
63. Jenny A. Oviedo Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry / Jenny A. Oviedo, Lucimar L. Fialho, Joaquim A. Nóbrega // *Spectrochimica Acta Part. B*. – 2013. – p. 4.
64. Philiswa N. Nomngongo Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma–optical emission spectrometry / Philiswa N. Nomngongo, J. Catherine Ngila, Joseph N. Kamau, Titus A.M. Msagati, Brenda Moodley // *Talanta*. – 2013. – V. 110. – p. 153–159.

65. Shvoeva O. P. Complexation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) with pyrocatechol violet and phenylfluorone on a solid phase / O. P. Shvoeva, V. P. Dedkova, S. B. Savvin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 69. - № 2. – p. 111-115.
66. Zalov Z. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines / Z. Zalov, N. A. Verdizade // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. - № 3. – p. 212-217.
67. Врублевська Т. Я. Спектрофотометричне визначення родію в інтерметалідах за допомогою флавоноїдів/ Т. Я. Врублевська, Г. М. Михалина, М. Б. Урись // *Chem. Met. Alloys* - 2012 - №5 - С. 113-117.
68. Zaporozhets O.A. Quercetin immobilized on silica gel as a solid phase reagent for tin(IV) determination by using the sorption-spectroscopic method / O.A. Zaporozhets, L.S. Ivanko, I.V. Marchenko, E.V. Orlichenko, V.V. Sukhan // *Talanta*, 2001 – 55. – P. 313 – 319.
69. K. Pytlakowska Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyl dodecyldimethylammonium bromide / K. Pytlakowska, B. Feist // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. – № 1. – p. 39-40.
70. M.S. El-Shahawi Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of tungsten species in water using the ion pairing reagent procaine hydrochloride / M.S. El-Shahawi, L.A. Al Khateeb // *Talanta*. – 2012. – V. 88. – p. 587– 592.
71. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Москва: Химия, 1985. – 432 с.

72. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах / Г. Л. Шлефер. – Москва: Химия, 1964. – 381 с.
73. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – Москва: Атомиздат, 1979. – 192 с.
74. Snigur D. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) / D. Snigur, A. Chebotarev, V. Duboviy, D. Barbalat, K. Bevziuk // *Microchemical Journal*. – 2018. – V. 142. – P. 273-278.