

Solid-phase Spectrophotometric Determination of Mo(VI) using Organopolymeric Cation Exchange Resin KU-2-8 Modified by 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium chloride

O. M. Zhukovetska, E. M. Guzenko, A. N. Chebotarev, D. V. Snigur*

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine;

*e-mail: 270892denis@gmail.com

Received: June 12, 2021; Accepted: October 11, 2021

DOI: 10.17721/moca.2022.10-16

The current work is devoted to the study of a sorbent based on organopolymeric cation exchange resin KU-2-8 modified with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium chloride for preconcentration and solid-phase spectrophotometric determination of Mo(VI) microquantities. The optimal conditions for the preconcentration of Mo(VI) by the proposed sorbent were found to be: pH 5.5, a portion of the sorbent 0.5 g with a grain diameter of $0.43 \div 0.50$ mm with shaking for 60 min (for static mode) or at a rate of $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ with using a column with a 10 mm diameter (for dynamic mode). The calibration graph for solid-phase spectrophotometric determination of Mo(VI) after its sorption preconcentration using the modified sorbent in static mode is linear in the concentration range of $0.15\text{--}4.24 \text{ mg/dm}^3$, and the values of the limit of detection and limit of determination are 0.05 and 0.15 mg/dm^3 respectively. The proposed method was tested in the analysis of a sample of peas with a relative standard deviation no more than 4.9%.

Keywords: 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium chloride, cation exchange resin KU-2-8, sorption, molybdenum(VI), solid-phase spectrophotometry

Твердофазно-спектрофотометричне визначення Mo(VI) з використанням модифікованого хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію органополімерного катіоніту КУ-2-8

О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082;

*e-mail: 270892denis@gmail.com

Надійшла: 12 червня 2021 р; Прийнята: 11 жовтня 2021 р

DOI: 10.17721/moca.2022.10-16

Дану роботу присвячено дослідженню сорбенту на основі органополімерного катіоніту КУ-2-8, модифікованого 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилієм хлоридом для концентрування та твердофазно-спектрофотометричного визначення мікрокількостей Mo(VI). Встановлено оптимальні умови вилучення Mo(VI) запропонованим сорбентом: рН 5.5, наважка сорбенту 0.5 г з діаметром зерна $0.43 \div 0.50$ мм при струшуванні 60 хв (для статичного режиму) або при швидкості $2 \text{ cm}^3/\text{хв}$ із застосуванням колонки діаметром 10 мм (для динамічного режиму). Градувальний графік для твердофазно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його сорбційного концентрування з використанням модифікованого сорбенту в статичному режимі є лінійним в інтервалі концентрацій $0.15 \div 4.24 \text{ мг/дм}^3$, а величини межі виявлення та визначення відповідно становлять 0.05 та 0.15 мг/дм^3 . Запропонована методика була апробована при аналізі зразку гороху з відносною похибкою, величина якої не перевищує 4.9%.

Ключові слова: 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилієм хлорид, катіонообмінник КУ-2-8, сорбція, молибден(VI), твердофазна спектрофотометрія

Молибден є есенціальним елементом, проте високий вміст його сполук у воді та продуктах харчування може негативно впливати на здоров'я людини [1]. Отже, одним із актуальних завдань щодо контролю якості та безпеки об'єктів навколишнього середовища, зокрема харчових продуктів є визначення Mo(VI). Для визначення

молибдену(VI) часто використовують такі методи, як атомно-абсорбційні [2, 3], вольтамперометричні [4] та хромато-мас-спектроскопічні [5]. Детальне обговорення відомих методів визначення Mo(VI) висвітлено в оглядових статтях [6, 7]. Застосування даних методів потребує коштовного обладнання, висококваліфікованого персоналу, а також є

складним у виконанні. Варто зазначити, що поряд із цим спектрофотометричний метод не поступається за своїми аналітичними характеристиками [8]. При цьому спектрофотометричне визначення мікрокілностей молібдену(VI), зазвичай поєднується з попереднім екстракційним (сорбційним) концентруванням аналітичної форми або проводиться у варіанті проточно-інжекційного аналізу [9-14]. Відомо [8], що для спектрофотометричного визначення молібдену(VI) можна застосовувати різноманітні органічні реагенти, з якими молібден(VI) взаємодіє, зазвичай в кислому середовищі. Найбільш вивченими і описаними є гідроксилвмісні ліганди – гідроксibenзоли, триоксифлуорони, діоксикроменоло, флаваноди та деякі інші [8, 15-17]. Однак, триоксифлуорони та похідні бензопірилію є одними з найкращих реагентів для спектрофотометричного визначення Mo(VI) [17].

Відомо, що для зниження межі визначення аналітів знаходять широке застосування методи попереднього екстракційного або сорбційного концентрування [18-21]. Уваги заслуговує твердофазна спектрофотометрія, яка дозволяє поєднати стадії розділення, сорбційного концентрування та детектування аналітичного сигналу [22, 23].

Мета даної роботи полягає у встановленні оптимальних умов та аналітичних характеристик твердофазно-спектрофотометричного визначення молібдену(VI) на поверхні органополімерного катіоніту КУ-2-8, модифікованого 6,7-дигідроксиз-2-феніл-4-метилбензопірилію хлоридом (МФДОХ). Раніше [24] нами було детально досліджено взаємодію Mo(VI) та W(VI) з низкою 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксibenзопірилію та показано, що МФДОХ утворює з Mo(VI) при pH 2.5 комплекс складу 1:2. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення мікрокілностей Mo(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з МФДОХ [25]. Дотого ж препаративний синтез МФДОХ, який полягає в конденсації пірогалолу А з бензоїлацетоном є простим у виконанні та проходить з помірно високими виходами [26, 27].

Експериментальна частина

Розчин МФДОХ з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готували розчиненням точної наважки сухого реагенту в етанолі. Вихідний розчин Mo(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готували розчиненням точної наважки молібдату амонію та стандартизовували комплексонометрично. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідного безпосередньо перед використанням. Для одержання модифікованого сорбенту наважку 10 г катіоніту КУ-2-8 переносили в конічну колбу місткістю 500 см³ із попередньо внесеними 200 см³ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину МФДОХ та проводили сорбцію у статичному

режимі при pH 5.5 впродовж 60 хв. Сорбцію Mo(VI) модифікованим сорбентом вивчали в статичному та динамічному режимах, варіюючи наважку сорбенту, температуру сорбції, діаметр сорбційної колонки та зерна. Для визначення термодинамічних характеристик систем проводили сорбційне вилучення Mo(VI) модифікованим МФДОХ сорбентом КУ-2-8 за оптимальних умов у статичному режимі сорбції ($m_c = 0.5$ г, pH 5.5, $\tau_{\text{конт}} = 60$ хв., $d_z = 0.43 \div 0.50$ мм та у динамічному режимі ($m_c = 0.5$ г, pH 5.5, $d_z = 0.43 \div 0.50$ мм, $V_{\text{об}} = 2$ см³/хв, $d_k = 10$ мм) при варіюванні температури ($293 \div 313$ К). Побудову та обробку ізотерм сорбції, а також розрахунок термодинамічних параметрів сорбції проводили відповідно до рекомендацій [28]. Ефективну площу сорбату розраховували за допомогою програми Marvin 5.9.1.

Для реєстрації залишкової концентрації молібдену(VI) у розчині використовували спектрофотометричне визначення із саліцилфлуороном [16].

Ступінь сорбції (S, %) та кількість сорбованого МФДОХ (Q) обчислювали за формулами:

$$S, \% = \frac{C_n - C_p}{C_n} \cdot 100,$$

$$Q = \frac{C_n - C_p}{m_c} \cdot V_{\text{р-ну}},$$

де S – ступінь сорбції МФДОХ поверхнею сорбенту, %; C_n – початкова концентрація МФДОХ, моль/дм³; C_p – рівноважна концентрація МФДОХ, моль/дм³; Q – кількість сорбованого МФДОХ, моль/г; m_c – маса наважки сорбенту, г; $V_{\text{р-ну}}$ – об'єм робочого розчину МФДОХ, який був у контакті з фазою сорбенту, дм³.

Світлопоглинання розчинів та твердої фази вимірювали на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ Ломо-Спектр, РФ) у видимій області. Інтенсивність поглинання твердої фази вимірювали у кюветах з товщиною поглинаючого шару 0.1-0.5 см. Кювети заповнювалися сорбентом, а для зменшення розсіювання та зменшення світлопоглинання фону в них додавали гліцерин, та на шляху проходження світлового променя використовувався відзеркалювач, відповідно до рекомендацій описаних в роботі [29]. В якості референтного методу використовували атомно-абсорбційну спектрофотометрію з електротермічною атомізацією. Величини атомного поглинання Mo(VI) вимірювали у відповідності до рекомендацій [30] за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометру «Сатурн-3» з комплексом для електротермічної атомізації «Графіт-2». Кислотність середовища контролювали за допомогою іономеру И-160 з комбінованим скляним електродом. Необхідне pH

створювали з використанням розведених розчинів натрій гідроксиду та сульфатної кислоти, а також універсального буферного розчину. Всі використані у роботі реактиви мали кваліфікацію х.ч.

Побудова градувального графіку. У мірні колби місткістю 250 см³ вносили 0.8-1.6-3-6-10-14-18-22 мл розчину Mo(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, додавали по 5 см³ універсального буферного розчину з рН 5.5 та розбавляли дистильованою водою до позначки. Одержані розчини кількісно по 0.5 г модифікованого сорбенту. Колби закорковували та перемішували в термостатованому апараті для струшування Water bath shaker type 357 (Mechanika precyzyjna, Польща) протягом 60 хв. Сорбент відокремлювали та вимірювали його світлопоглинання в кюветах з товщиною поглинаючого шару 0.2 см відносно холостого досліду.

Пробопідготовка та хід аналізу. Наважку гороху масою 5 г подрібнюють, переносять у фарфоровий тигель та озольють в муфельній печі при 500 °С. Тигель охолоджують та золу розчиняють при нагріванні в суміші 5 см³ концентрованої нітратної кислоти, 1 см³ пероксиду водню (50%) та 5 см³ дистильованої води. В одержаний розчин додають розчин амоніаку, фільтрують через фільтр синя стрічка. В отриманому фільтраті з використанням універсального буферного розчину створюють рН 5.5 та розбавляють дистильованою водою до 50 см³. Одержаний розчин використовують для аналізу.

Результати та їх обговорення

Відомо [24], що у водних розчинах молібден(VI) взаємодіє з МФДОХ у помірно кислому середовищі (рН 2.5-3.0) з утворення комплексів складу 1:2. Досліджені спектри світлопоглинання сполук на поверхні КУ-2-8 представлено на рис. 1.

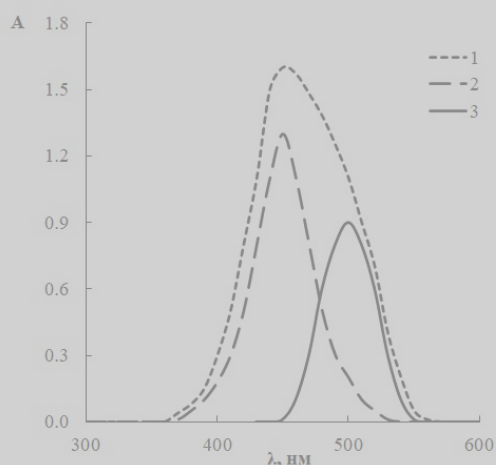


Рис. 1. Спектри світлопоглинання твердої фази: 1 - комплекс Mo(VI) з МФДОХ відносно холостого КУ-2-8; 2 – модифікований КУ-2-8 відносно холостого КУ-2-8; 3 - комплекс Mo(VI) з МФДОХ відносно модифікованого КУ-2-8: $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $Q_{\text{МФДОХ}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; рН 5.5; $l = 0.2$ см.

Як видно з рис. 1, в спектрах поглинання МФДОХ, яким модифіковано поверхню КУ-2-8, спостерігається один максимум світлопоглинання при довжині хвилі 445 нм, а при вилученні Mo(VI) модифікованою поверхнею спостерігається батохромний зсув на 55 нм внаслідок взаємодії молібдену з МФДОХ. Варто відзначити, що подібні зміни в спектрах світлопоглинання спостерігаються й для водних розчинів [24], що може вказувати на тотожність хімізму взаємодії Mo(VI) з МФДОХ у розчинах та на поверхні модифікованого КУ-2-8.

При вивченні впливу рН середовища на процес комплексоутворення в досліджуваній хімічній системі встановлено, що оптимальне рН взаємодії зсувається у слабокисле середовище, а максимальне значення оптичної густини спостерігається в діапазоні рН 5÷6 (рис. 2).

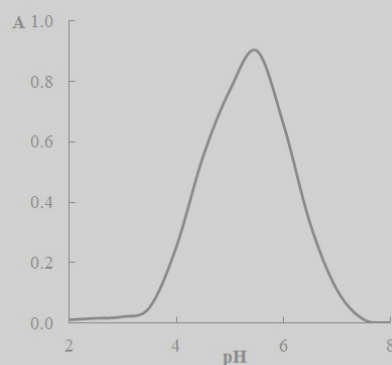


Рис. 2. Залежність оптичної густини твердої фази від рН сорбції при вилученні Mo(VI) модифікованою МФДОХ поверхнею КУ-2-8: $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $Q_{\text{МФДОХ}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $l = 0.2$ см.

Досліджено вплив концентрації МФДОХ на повноту зв'язування Mo(VI) у комплекс на поверхні сорбенту та показано, що достатньою кількістю реагенту є $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 3).

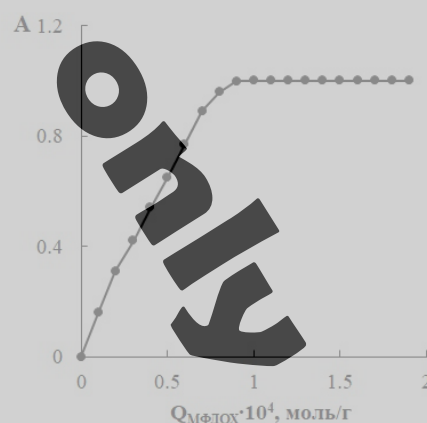


Рис. 3. Залежність оптичної густини твердої фази від концентрації МФДОХ на поверхні КУ-2-8, при вилученні Mo(VI): $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН 5.5; $l = 0.2$ см.

Для оптимізації умов сорбційного визначення Mo(VI) модифікованим КУ-2-8 вивчали залежність ступеня сорбції ($S\%$) при варіюванні параметрів системи: наважки сорбенту, часу контакту, діаметру зерна сорбенту, рН сорбції, діаметру сорбційної колонки та об'ємної швидкості проходження сорбату, для статичного та динамічного режимів відповідно. Максимальне вилучення Mo(VI) спостерігається при рН 5.5, наважці сорбенту 0.5 г з діаметром зерна 0.43 ± 0.50 мм при струшуванні 60 хв (для статичного режиму) або при швидкості $2 \text{ см}^3/\text{хв}$ із застосуванням колонки діаметром 10 мм (для динамічного режиму).

Досліджено особливості сорбційного вилучення Mo(VI) модифікованим МФДОХ іоном КУ-2-8 у статичному та динамічному режимах, а відповідні ізотерми наведено на рис. 4. Усі одержані криві (рис. 4) мають ідентичний характер з одним вираженим плато, що вказує на формування первинного монослою комплексу Mo(VI) з МФДОХ на поверхні сорбенту за рахунок координаційних зв'язків між закріпленою молекулою МФДОХ та катіоном молібденілу. При подальшому аналізі кривих видно, що з підвищенням температури збільшується кількість сорбованого Mo(VI) на поверхні модифікованого іоніту.

Наведені на рис. 4а ізотерми, отримані у статичному режимі, можна віднести до L2-типу за класифікацією Джайлса [26]. Вид кривих зберігається зі зміною температур, а величина адсорбції зростає, що вказує на переважно хемосорбційний механізм взаємодії між Mo(VI) та поверхнею модифікованого катіоніту КУ-2-8.

Слід зазначити, що проведення процесу у різних режимах виявляє деякі особливості формування адсорбційних шарів на поверхні сорбенту. Так, на початку процесу сорбції у статичному режимі молекули сорбату, ймовірно, розташовуються на поверхні сорбенту переважно планарно. При збільшенні часу контакту сорбату з сорбентом,

ймовірно, відбувається часткова переорієнтація молекул сорбату відносно сорбенту з планарного до вертикального положення, що супроводжується появою нових адсорбційних центрів, які попередньо були заблоковані. Ці міркування підтверджують розраховані значення граничної адсорбції (моль/г), які змінюються при варіюванні температури ($293\text{--}313 \text{ K}$) від $7.8 \cdot 10^{-5}$ до $8.4 \cdot 10^{-5}$ та від $6.4 \cdot 10^{-6}$ до $7.5 \cdot 10^{-6}$ для статичного та динамічного режимів концентрування відповідно. При вилученні Mo(VI) у динамічному режимі (рис. 4б) спостерігається зміна механізму сорбції, про що свідчить S-тип ізотерм та наявність взаємодій типу сорбат-сорбат, які обумовлюють менші значення сорбційної ємності.

З метою деталізації та узагальнення інформації щодо механізму сорбційного концентрування Mo(VI) на катіоніті КУ-2-8, модифікованого МФДОХ, розраховані числові значення константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра (K) та термодинамічних параметрів (табл. 1). Отримані значення вільної енергії Гіббса ΔG у випадку статичного режиму концентрування вказують на наявність самочинного процесу, обумовленого вираженою спорідненістю сорбату до поверхні модифікованого сорбенту. Позитивні значення ентальпії ΔH обумовлюють ендотермічний процес у системі, який більш виражений у статичному режимі, що, ймовірно, пов'язано з можливими процесами переорієнтації комплексу Mo(VI) з МФДОХ відносно поверхні КУ-2-8. Необхідно відмітити, що у динамічному режимі вказаний процес переорієнтації проходить значно швидше, що обумовлено специфікою режиму концентрування, а саме збільшенням часу контакту сорбату з поверхнею сорбенту, що сприяє утворенню більш щільного адсорбційного шару. Наведені дані підтверджуються значеннями ентропії ΔS , які характеризують енергетично вигідний стан у системі.

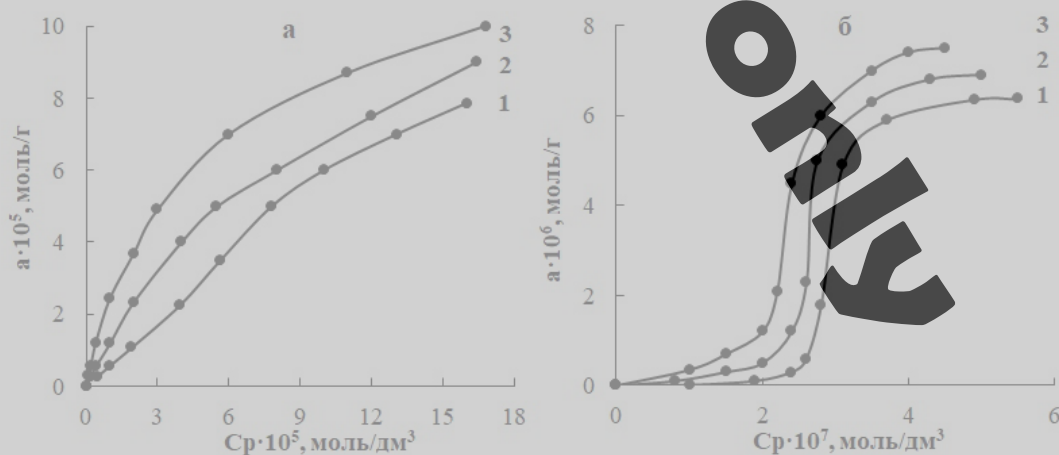


Рис. 4. Ізотерми сорбції Mo(VI) на поверхні модифікованого КУ-2-8, які отримані при температурах: 1 – 293 K, 2 – 303 K, 3 – 313 K; а – статичний режим, б – динамічний режим.

Таблиця 1. Сорбційні та термодинамічні параметри системи при вилученні Mo(VI) модифікованим катіонітом КУ-2-8.

T, K	K	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·K)
Статичний режим				
293	$0.9 \cdot 10^4$	-22.2	32.2	185.5
303	$2.0 \cdot 10^4$	-24.9		188.4
313	$2.9 \cdot 10^4$	-26.8		189.2
Динамічний режим				
293	$7.9 \cdot 10^5$	-34.7	23.7	199.3
303	$8.9 \cdot 10^5$	-37.4		201.8
313	$9.9 \cdot 10^5$	-39.7		202.5

Досліджено десорбцію Mo(VI) з поверхні модифікованого катіоніту КУ-2-8. Встановлено, що при елюванні водою та розчинами сульфатної кислоти (1 моль/дм^3) десорбція не відбувається. При використанні в якості елюенту різних об'ємів ($25\text{--}100 \text{ см}^3$) розчину NaOH (1 моль/дм^3) спостерігається майже повна десорбція (до 90 %) Mo(VI), що обумовлено руйнуванням поверхневого комплексу в лужному середовищі за рахунок утворення менш реакційно здатного молібдат-аніону.

Встановлено, що на визначенню Mo(VI) не заважають іони лужних, лужноземельних металів та Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а також деякі інші іони при таких співвідношеннях: 1:3400 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Br^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}); 1:350 (I^- , CO_3^{2-}); 1:30 (Cu^{2+} , Al^{3+}). Заважаючий вплив Fe^{2+} , Fe^{3+} можна нівелювати, маскуючи їх фторидом натрію, аскорбіновою або малоновою кислотами.

В оптимальних умовах побудовано градувальний графік для твердофазно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його сорбційного концентрування з використанням модифікованого сорбенту в статичному режимі, який є лінійним ($R^2 = 0.97$) в широкому інтервалі концентрацій ($0.15\text{--}4.24 \text{ мг/дм}^3$) та описується рівнянням $A = 0.248C_{\text{Mo(VI)}} + 0.0535$. Розраховані величини межі виявлення та визначення, які відповідно становлять 0.05 та 0.15 мг/дм^3 .

Пропонований спосіб концентрування Mo(VI) покладено в основу методики його твердофазно-спектрофотометричного визначення, яку апробовано при аналізі зразку гороху (табл. 2).

З табл. 2 видно, що пропонується методика характеризується малими значеннями відносного стандартного відхилення (RSD) та високим значенням коефіцієнту повернення (R), що свідчить

про її правильність. В якості референтного методу для перевірки правильності визначення Mo(VI) використовували атомно-абсорбційну спектрофотометрію з електротермічною атомізацією. Визначення проводили за умов рекомендованих в роботі [30]. Як видно, результати отримані обома методами близькі між собою, що підтверджує правильність даних та придатність розробленої методики для концентрування та визначення слідових кількостей Mo(VI).

Таким чином, в результаті даної роботи запропоновано сорбент на основі органо-полімерного катіоніту КУ-2-8, модифікованого 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилії хлоридом, для концентрування та твердофазно-спектрофотометричного визначення мікро-кількостей Mo(VI). Встановлено оптимальні умови вилучення Mo(VI) запропонованим сорбентом: рН 5.5, наважка сорбенту 0.5 г з діаметром зерна $0.43\text{--}0.50 \text{ мм}$ при струшуванні 60 хв (для статичного режиму) або при швидкості $2 \text{ см}^3/\text{хв}$ із застосуванням колонки діаметром 10 мм (для динамічного режиму). Градувальний графік для твердофазно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його сорбційного концентрування з використанням модифікованого сорбенту в статичному режимі є лінійним в інтервалі концентрацій $0.15\text{--}4.24 \text{ мг/дм}^3$, а величини межі виявлення та визначення відповідно становлять 0.05 та 0.15 мг/дм^3 . Пропонується методика за чутливістю не поступається відомим комбінованим екстракційно-фотометричним та сорбційно-спектроскопічним методикам визначення Mo(VI). Запропонована методика була апробована при аналізі зразку гороху з відносною похибкою, величина якої не перевищує 4.9% .

Таблиця 2. Результати твердофазно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) в зразку гороху ($n = 3$; $P = 0.95$).

Зразок	$C_{\text{Mo(VI)}}, \text{ мг/100г}$		RSD, %	R, %	$*C_{\text{Mo(VI)}}, \text{ мг/100г}$		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено			Введено	Знайдено		
Горох	-	0.496 ± 0.029	4.7	-	-	0.504 ± 0.031	4.9	-
	0.5	1.002 ± 0.061	4.9	101.2	0.5	1.009 ± 0.064	5.1	101.0

* Визначено методом атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією.

Література

- Anke, M.; Seifert, M. The biological and toxicological importance of molybdenum in the environment and in the nutrition of plants, animals and man. Part 1: Molybdenum in plants. *Acta Biol Hung.* 2007. 58(3), 311-24. <https://doi.org/10.1556/ABiol.58.2007.3.7>.
- Gürkan, R.; Aksoy, Ü.; Ulusoy, H.; et al. Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Food Comp. and Anal.* 2013 32, 74-82. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.08.005>.
- Oviedo, J.; Fialho, L.; Nobrega, J. Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. B.* 2013 86, 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.005>.
- Zarei, K. Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system. *J. Analyt. Chem.* 2013 68(10), 885-890. <https://doi.org/10.1134/S1061934813100134>.
- Bednar, A.J.; Mirecki, J.E.; Inoue, L.S.; et al. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta.* 2007 72, 1828–1832. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.02.016>.
- Pyrzyska, K. Determination of molybdenum in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.* 2007 590 (1), 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.013>.
- Ivanov, V.M.; Kochelaeva, G.A.; Prokhorova, G.V. Methods for Determining Molybdenum. *J. Analyt. Chem.* 2002 57 (9), 758–772. <https://doi.org/10.1023/A:1020015521584>.
- Marchenko, Z.; Bal'cezhak, M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize. Per. s pol'sk. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. 711 p.
- Filik, H.; Çengel, T.; Apak, R. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum (VI) ion in seawater samples. *J. Hazard. Mater.* 2009 169, 766-771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.017>.
- Snigur, D.; Barbalat, D.; Chebotarev, A.; et al. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Pap.* 2021 75 (5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>.
- Ahmed, M.J.; Uddin, M.N.; Zannat, T.; et al. A simple spectrophotometric method for the determination of trace levels of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using benzoylacetone-benzoylhydrazone. *Anal. Methods.* 2014 6, 2282-2293. <https://doi.org/10.1039/C3AY42113A>.
- Klochkova, A.; Barbalat, D.; Chebotarev, A.; et al. Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination. *J. Iran Chem Soc.* 2020 18 (1), 109-115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>.
- Lešková, M.; Sklenářová, H.; Bazel, Y.; et al. A non-extractive sequential injection method for determination of molybdenum. *Talanta.* 2012 96 185-189. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.040>.
- Nakano, S.; Kamaguchi, C.; Hirakawa, N. Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling of p-hydrazinobenzenesulfonic acid with N-(1-naphthyl) ethylenediamine. *Talanta.* 2010 81 (3), 786–791. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.011>.
- Kulichenko, S.A.; Shherbina, M.G. Kol'orometrichne viznachennja molibdenu v micel'jarnih ekstraktah kationnoi PAR. *Methods Objects Chem. Anal.* 2012 7 (1), 39 – 44.
- Nazarenko, V.A.; Antonovich, V.P. Trioksisfluorony. M.: Nauka, 1973. 182 p.
- Busev, A.I. Analiticheskaja himija molibdena. Monografija, Moskva: AN SSSR, 1962. 302 p.
- Chebotarev, A.N.; Snigur, D.V.; Shcherbakova, T.M.; et al. Sorption-spectrophotometric determination of nonionic surfactants traces in various categories of waters. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2020 2020 (3), 210–214. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-210-214>.
- Chebotarev, A.N.; Guzenko, E.M.; Shcherbakova, T.M. Mathematical modeling in the development of indicator tubes for determining chromium(VI) in natural waters. *J. Anal. Chem.*, 2003 63 (2), 121–126. <https://doi.org/10.1134/S1061934808020032>.
- Klovak, V.O.; Lelyushok, S.O.; Ischenko, M.V. The micellar extraction preconcentration of Pb(II) with sulfarsazen into the phase of non-ionic surfactant triton X-100. *Methods Objects Chem. Anal.* 2017 12 (3), 140–144. <https://doi.org/10.17721/moca.2017.140-144>.
- Trofimchuk, A.K.; Didukh, S.L.; Mukhina, A.N.; et al. Preconcentration and determination of nickel ions using silica with functional groups of sulfonic derivatives of nitroso naphthols. *Methods Objects Chem. Anal.* 2019 14 (1), 30–36. <https://doi.org/10.17721/moca.2019.30-36>.
- Kostenko, E.; Melnyk, L.; Matko, S.; et al. The use of sulphophthalein dyes immobilized on anionite Ab-17X8 to determine the contents of Pb(II), Cu(II), Hg(II) and Zn(II) in liquid medium. *Chem. Chem. Technol.* 2017 11 (1), 117–124. <https://doi.org/10.23939/chcht11.01.117>.
- Kostenko, E.E.; Shtokalo, M.I. Solid-phase spectrophotometry as an efficient method for the determination of heavy metals in foodstuffs. *J. Anal. Chem.* 2004 59 (12), 1158–1164. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>.

org/10.1023/B:JANC.0000049716.57228.34

24. Chebotarev, A.N.; Snigur, D.V.; Barbalat, D.A.; et al. Kompleksoobrazovanie Mo(VI) i W(VI) s nekotorymi proizvodnymi hlorida 6,7-digidroksiben-zopirilija v rastvorah. *Ukr. him. zhurn.* 2016 82 (11), 44–51.

25. Snigur, D.; Chebotarev, A.; Duboviy, V.; et al. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>

26. Snigur, D.; Chebotarev, A.; Bevziuk, K. A tri-stimulus colorimetric study of the acid–base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions. *Moscow university chemistry bulletin.* 2017 72, 187–191. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040095>

27. Barbalat, D.A.; Chebotarev, A.N.; Snigur, D.V.

Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts. *Russ. J. Gen. Chem.* 2020 90, 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>

28. Jagodovskij V.D. Adsorbcija. M.: Binom. Laboratorija znanij, 2015.

29. Brykina, G.D.; Krysina, L.S.; Ivanov, V.M. Tverdogaznaja spektrofotometrija (Obzor). *Zhurnal analiticheskoy himii.* 1988 43(9), 1547–1560.

30. Ermachenko, L.A.; Ermachenko, V.M. Atomno-absorbcionnyj analiz s grafitovoj pech'ju. M.: PAIMS, 1999.

31. Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1974 47, 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)