Formation, Extraction and Analytical Application of Ionic Associates of Dicamba with 5-thiocyanato-diindocarbocyanine

Z.O. Kormosh[†,‡]*, S.M. Golub[‡], V.O. Golub[‡], N.M. Horbatyuk[†], Yu.V. Bokhan[§], O.M. Yurchenko[‡], M.V. Shevchuk[ǁ]

[†] Pavlo Tychyna Uman State Pedagogical University, Uman, Ukraine; *e-mail: zholt-1971@ukr.net
[‡] Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine;
[§] Volodymyr Vynnychenko Central Ukrainian State University, Kropyvnytskyi, Ukraine
[ǁ] Lutsk National Technical University, Lutsk, Ukraine;

Received: August 28, 2024; Accepted: November 29, 2024
DOI: 10.17721/moca.2025.15-19

The formation and extraction of an ionic associate (IA) between dicamba (Dik) and the polymethine dye 5-thiocyanato-diindocarbocyanine (TIC) were investigated. Quantum chemical calculations confirmed the energetic feasibility of IA formation. The resulting IA demonstrated efficient extraction with various aromatic hydrocarbons, with maximum extraction observed in the pH range of 4.0–11.0. The effect of dye concentration on the optical density of toluene extracts of the Dik-TIC IA was studied, revealing optimal extraction at a dye concentration of (1.5–3.0) × 10⁻⁴ M. The extraction equilibrium was established within 50–60 seconds. Spectrophotometric methods, including isomolar series and equilibrium shift, determined the stoichiometric ratio of Dik to TIC in the IA as 1:1. A mechanism for IA formation and extraction was proposed, and the conditional molar absorption coefficient was found to be 8.2 × 10⁴. A calibration curve was constructed for the dependence of the optical density of extracts on the concentration of Dik in the range of 0.67–8.21 μg/mL. Based on these findings, an extraction-photometric method for the determination of Dik in commercial formulations was developed.

Keywords: dicamba, extraction, photometric determination, ion associate

Утворення, екстракція та аналітичне застосування іонних асоціатів дикамби з 5-тіоціанато-диіндокарбоціаніном

Ж.О. Кормош[†,‡]*, С.М. Голуб[‡], В.О. Голуб[‡], Н.М. Горбатюк[†], Ю.В. Бохан[§], О.М. Юрченко[‡], М.В. Шевчук[ǁ]

[†] Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини, м. Умань, Україна; *e-mail: zholt-1971@ukr.net
[‡] Волинський національний університет ім. Лесі Українки, м. Луцьк, Україна;
[§] Центральноукраїнський державний університет імені Володимира Винниченка, м. Кропивницький, Україна
[ǁ] Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна;

Надійшла: 28 серпня 2024 р.; Прийнята: 29 листопада 2024 р
DOI: 10.17721/moca.2025.15-19

Показано, що дикамба (Дик) з поліметиновим барвником 5-тіоціанато-диіндокарбоціаніном (ТІК) утворює іонний асоціат (ІА). Із залученням квантово-хімічних розрахунків обґрунтовано енергоефективність формування ІА. Отримані ІА досить добре екстрагуються різними ароматичними вуглеводнями. Максимальне вилучення ІА з водної фази досягається при pH 4.0–11.0. Вивчено вплив концентрації барвника на оптичну густину толуольних екстрактів іонних асоціатів Дик з ТІК. Екстракція ІА досягає максимального значення при концентрації барвника (1.5–3.0)·10⁻⁴ М. Рівновага екстракції досягається за 50–60 с. Стехіометрію ІА Дик з ТІК встановлено спектрофотометричними методами ізомолярних серій та зсуву рівноваги; співвідношення компонентів складає 1:1. Запропоновано схему утворення та екстракції ІА. Умовний молярний коефіцієнт поглинання ІА становить 8.2·10⁴. Градуювальний графік залежності оптичної густини екстрактів від концентрації Дик виконується в інтервалі концентрацій 0.67–8.21 мкг/мл Дик. Розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення Дик у комерційних препаратах.

Ключові слова: дикамба, екстракція, фотометричне визначення, іонний асоціат

Вступ

У всьому світі для захисту сільськогосподарських культур та підвищення їх урожайності використовується декілька сотень пестицидних препаратів і тисячі діючих речовин [1]. Однак, вони токсичні. Токсичність цих органічних забруднювачів пов'язана з їх стабільною молекулярною структурою, яка протистоїть деградації, або з тим фактом, що вони розкладаються на більш небезпечні та канцерогенні побічні продукти [2]. Низку досліджень присвячено виявленню слідів пестицидів у харчових продуктах [3–5], а також у

підземних і поверхневих водах [6, 7].

Дикамба, 3,6-дихлор-2-метоксибензойна кислота (Дик) – гербіцид листової і ґрунтової дії. Пригнічує стійкі до 2-метил-4-хлорфеноксіацетатної кислоти (2М4Х) і 2,4-дихлорфноксіацетатної кислоти (2,4-Д) бур'яни. Застосовується для боротьби з багаторічними коренепаростковими бур'янами. За гербіцидною активністю дикамба подібна до 2,3,6-трихлорбензойної кислоти, але трохи перевершує її за силою дії. Дик може бути віднесена до групи гербіцидів з ауксіноподібною активністю. Її дія проявляється в збільшенні швидкості синтезу РНК, прискоренні синтезу ліпідів і білка, збільшення розтяжності оболонок і зростанні клітин в довжину. Дик характеризується рухливістю в рослинах. Проникаючи через листя в рослини, швидко переміщується в кореневу систему. Переміщається по флоемі і ксилемі, накопичуючись в основному в зростаючих верхівках. З коренів незначна кількість препарату може перейти в навколишнє середовище. При обробці коренів не накопичується в них, а переміщується у верхні частини рослини. Можливий також розподіл гербіциду зі зрілого листя і його концентрування в молодому листі , звідки перенесення його частково сповільнюється. У стійких до препарату рослинах гербіцид, рівномірно розподіляючи по всій рослині, руйнується досить швидко. Велика його частина виділяється в навколишнє середовище з кореневої системи. Зернові культури у фазі кущіння нечутливі до цієї сполуки. Зовнішні ознаки пошкодження дикамбою включають в себе подовження стебла, скручування і в'янення листя, з подальшим їх відмиранням [8].

Враховуючи широке застосування дикамби, а також дозозалежність дії, вкрай бажаною є розробка нових методів його визначення. Для визначення Дик запропоновано та використано методи високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [9–11], газової хроматографії [12–15], капілярного електрофорезу [16], кінетично–спектрофотометричні [17] та ін. Більшість методів потребує складної пробопідготовки. Методи газової хроматографії придатні для визначення Дик тільки з попередньою дериватизацією, що дозволяє перевести його у леткі сполуки.

Відомо, що іонні асоціати (ІА) на базі основних барвників є ефективними аналітичними формами для визначення багатьох біологічно активних та токсичних речовин [18].

Мета нашої роботи – розробка нової високочутливої методики екстракційно-фотометричного визначення Дик з використанням 5-тіоціанато-диіндокарбоціаніну (ТІК).

На рис.1 показано графічні формули аніонної форми Дик (а) та катіону ТІК (б).

Методика експерименту

Реагенти та матеріали. Вихідний 0.01М стандартний розчин Дик готували розчиненням точної наважки комерційного препарату в 0.1 М розчині NaOH. Робочі $1\cdot10^{-4}$–$1\cdot10^{-3}$ М розчини готували послідовним розбавленням початкового бідистильованою водою на день експерименту. Водний $1\cdot10^{-3}$ М розчин ТІК готували розчиненням точної наважки препарату в дистильованій воді з додаванням невеликої кількості етилового спирту. Кислотність середовища регулювали додаванням універсального буферного розчину, H_2SO_4 (ч.д.а.) або розчину NaOH (ч.д.а.). Іонну силу контролювали 2 М розчином Na_2SO_4 (ч.д.а).

Апаратура. Спектрофотометричні вимірювання виконували за допомогою спектрофотометра СФ-2000 (ЛОМО, Росія) в кварцевих кюветах. pH розчинів контролювали потенціометрично іономіром Al-123 (MLsoft Instruments, Україна) зі скляним електродом.

Процедура. Іонний асоціат Дик з ТІК екстрагували при кімнатній температурі (18–20°С) у пробірках із притертими корками. Для цього в пробірки вводили піддослідний розчин, що містить 3.5–11.05 мкг Дик, додавали 1.0 мл буферного розчину з pH 6.5; 0.8 мл $1\cdot10^{-3}$ М розчину ТІК, 2 мл 2М розчину Na_2SO_4 і розбавляли водну фазу до 5 мл бідистильованою водою. Вводили 5 мл толуолу та екстрагували протягом однієї хвилини. Паралельно проводили контрольний дослід. Після розділення фаз екстракти відокремлювали, центрифугували та вимірювали оптичну густину на спектрофотометрі у кварцевих кюветах (l = 0.5 см) при довжині хвилі 562 нм.

Квантово-хімічні розрахунки можливості утворення ІА. Квантово-хімічним методом обґрунтовано енергоефективність формування ІА. Молекулярне моделювання систем «Дик⁻ + ТІК⁺» та пов'язані з ним розрахунки проводили

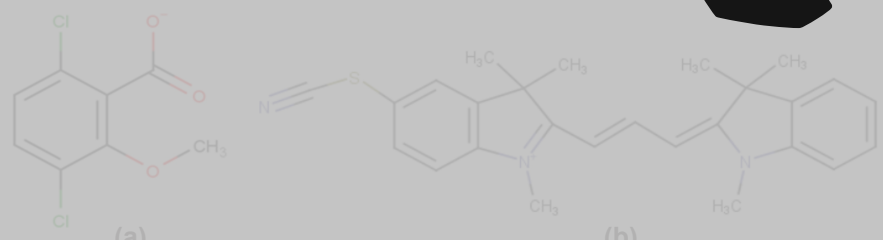

Рис. 1. Графічна формула аніонної форми Дик (а) та катіону ТІК (б).

For preview only

з використанням пакета «HyperChem 8.0» для різноманітних початкових варіантів розташування протиіонів відносно один одного (процедура «single point»). Геометричну оптимізацію іонів проводили методом молекулярної механіки ММ+.

Стандартну ентальпію (ΔH_0) утворення іонів та асоціату «Дик$^-$ + ТІК$^+$» визначали напівемпіричним методом РМ3. Параметри цих методів підібрані таким чином, щоб вони дозволяли найкращим чином відтворювати експериментальні значення ΔH_0 органічних сполук. Як приклад у табл. 1 наведено енергетичні характеристики взаємодії «Дик$^-$+ ТІК$^+$».

Таблиця 1. Енергетичні характеристики взаємодії Дик$^-$ + ТІК$^+$.

Частинка	Е, кДж/моль
ТІК$^+$	25291.0
Дик$^-$	8384.7
Σ (Дик$^-$ + ТІК$^+$)	33675.7
Дик$^-$ТІК$^+$	33958.6
Σ (Дик$^-$ + ТІК$^+$) – Дик$^-$ТІК$^+$	282.9

Як видно, різниця між енергією утворення іонного асоціату та сумою енергій утворення його компонентів дорівнює 282.9 кДж/моль. Отже, процес утворення ІА є термодинамічно вигідним.

Результати і їх обговорення

Оптимальні умови для екстракції. Дик – кислота середньої сили (pK = 2.34). Залежно від кислотності середовища ТІК може перебувати у трьох формах – однозарядній іонній (R^+), протонованій (RH^{2+}) та «гідролізованій» (ROH). Відповідні константи протолізу ТІК складають: $pK_1 = -2.74$ (константа протонування) та $pK_2 = 11.6$ (константа гідролізу) [19]. Барвник ТІК у широкому інтервалі pH водних розчинів домінує у вигляді однозарядної іонної форми, яка характеризується інтенсивним забарвленням: молярний коефіцієнт світлопоглинання при 566.2 нм становить $1.5 \cdot 10^5$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Максимуми світлопоглинання протонованої та гідролізованої форм ТІК зміщені у короткохвильову ділянку та характеризуються низькою інтенсивністю. Наведені значення констант протолізу дозволяють розрахувати діаграми виходу різних форм даних речовин та прогнозувати ймовірний інтервал pH утворення іонного асоціату Дик з ТІК.

Дик існує переважно в однозарядній реакційно-здатній формі (випливає із розрахованих діаграм розподілу Дик на основі pK дисоціації) при pH більше 2.4. Максимальний вихід при pH більше 4.0. Отже, слід очікувати, що оптимальними умовами утворення іонного асоціату Дик з ТІК буде pH в межах 4.0–11.0. Дані факти підтверджуються експериментальними даним (рис. 2). Як видно, максимальний аналітичний сигнал спостерігається при pH більше 4, що і відповідає максимальному виходу однозарядної форми Дик.

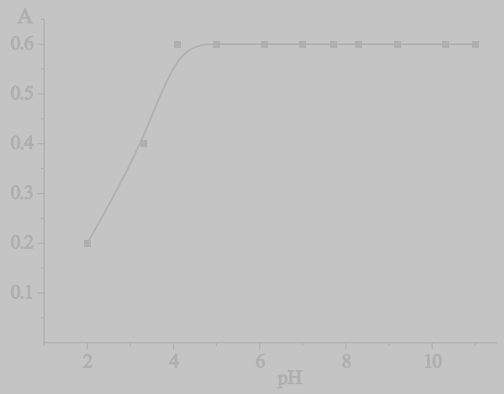

Рис. 2. Вплив pH розчину на оптичну густину екстрактів ІА Дик.

Для розробки методики визначення Дик запропоновано pH 6.5, оскільки таке значення добре підтримується ацетатним буферним розчином і є приблизно серединою інтервалу оптимального значення pH екстракції ІА.

Вплив концентрації ТІК. Концентрація барвника має значний вплив на утворення та вилучення іонної пари Дик.

Для оптимізації вмісту ТІК, було побудовано залежність оптичної густини екстракту як функція від концентрації ТІК. Оптична густина системи зростала в діапазоні концентрацій $(0.0–1.6) \cdot 10^{-4}$ моль/л і була практично постійною в діапазоні $(1.0–1.6) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Враховуючи результати досліджень, концентрація $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТІК у розчині виявилася оптимальною. Методами ізомолярної серії та зсувом рівноваг встановлено склад ІА, що становить 1:1.

Дія висолювача. Відомо, що висолювачі покращують екстракцію органічними розчинниками. Досліджено вплив на комплексоутворення та екстракцію ІА таких висолювачів, як Na_2SO_4, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$. Результати показують, що всі ці сполуки не мають властивостей ефективних висолювачів в досліджуваній системі.

Вплив органічних розчинників, які змішуються з водною фазою. Відомо, що в аналогічних аналітичних системах за участю катіонних барвників, у деяких випадках введення органічного розчинника, який добре змішується з водою, підвищує аналітичний сигнал утвореного іонного асоціату. Разом з тим, часто спостерігається одночасне зниження сигналу холостого досліду [20–24]. Це явище дуже важливе, оскільки воно сприяє підвищенню чутливості даної аналітичної системи.

Додавання розчинників-донорів у водну фазу призводить до значного покращення екстракції ІА Дик (синергетичний ефект) і одночасного пригнічення екстракції простих солей барвників (антагоністичний ефект).

For preview only

Розчинники-донори можна умовно поділити на групи за константами розподілу вода – толуол: розчинники-донори, які легко екстрагуються в толуол ($K_d > 0.01$) (ацетон, етанол, піридин, діоксан та інші розчинники, які важко переходять у толуол) та які переважно залишаються у водній фазі ($K_d < 0.01$) (ДМФА, ДМСО, ГМФТА та ін.). На практиці також слід враховувати концентраційний фактор, але в нашому випадку цей поділ досить добре пояснюється антагоністичним ефектом, який спостерігається при екстракції простих солей барвників.

Досліджено цей поділ у даній системі для визначення органічного аніону Дик. Для цього тесту використовували ДМФА, ДМСО, ацетон, 1,4-діоксан.

Припускаючи, що сольвати барвників утворюються у водній фазі відповідно до рівняння

$$ТІК^+ \times Дик^- + kS \leftrightarrow [ТІК^+ \times Дик^-] \times S_k,$$

де $ТІК^+$ – катіон барвника, а S – молекула донорного розчинника, а враховуючи те, що гідратовані форми $Дик^-$ та ІА переважно знаходяться у водній фазі, можна записати коефіцієнт розподілу $Дик^-$ так:

$$D = [ТІК^+ \times Дик^- \times RS_k]_{org} / ([ТІК^+ \times Дик^-]_{aq} + [Дик^-]_{aq})$$

Після нескладних перетворень (при $[Д_{ик}^-]$ = const) ми отримали лінійне рівняння:

$$\log(K_d/D\text{-}1) = \log K_s + k \log [S],$$

що дозволило розрахувати *Ks* (константи сольватації ІА) для різних донорних розчинників.

Константи сольватації (log*Ks*) становлять 1.3 для ДМФА, 1.9 для ДМСО, 1.1 для ацетону, але лише 0.6 для 1,4-діоксану.

Вплив органічних розчинників. Досліджено вплив природи екстрагентів на утворення та вилучення іон-асоціатів Дик з ТІК.

Для виділення комплексу ІА досліджено такі органічні розчинники, як толуол, бензол, бутилацетат, хлороформ. Найкращі результати отримано для бензолу, толуолу. Толуол був обраний замість бензолу, який відомий як канцероген. У таблиці 2 наведено основні спектрофотометричні характеристики цих систем.

Таблиця 2. Основні спектрофотометричні характеристики екстрактів ІА ($A_к$ – оптична густина екстрактів ІА, A_0 – оптична густина контрольного розчину, відсоток одноразової екстракції).

Екстрагент	λ, нм	ε x 10^{-4}, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$	$A_к/A_o$	R (%)
Бутилацетат	558.1	5.2	1.4	83.0
Бензол	566.2	6.8	7.0	97.8
Толуол	566.2	8.2	9.5	98.9

На підставі проведених досліджень розроблено ефективну, просту у виконанні методику визначення Дик. У градуйовані пробірки з притертими корками вводять піддослідний розчин, що містить 3.35–41.05 мкг Дик, додають 0.8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ТІК, 0.5 мл 2 моль/л Na_2SO_4, 1 мл буферного розчину з pH 6.5 і доводять дистильованою водою до мітки; добавляють 5 мл толуолу і екстрагують протягом 60 секунд. Екстракт відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густину при 566.2 нм. Вміст Дик визначають за градуювальним графіком, побудованим в аналогічних умовах. Результати визначення Дик подано у таблиці 3.

Таблиця 3. Результати визначення Дик у комерційних препаратах.

Препарат	Згідно специфікації	Знайдено	Sr
Стеллар® Плюс	160 мг/мл	157.2 ±2.3	0.01
Штефамба, РК	480 мг/мл	478.2 ± 9.7	0.01
КомбоПротект, РК	120 мг/мл	121.0 ± 2.2	0.01
Дімбо Форте	150 мг/мл	146.3 ± 1.6	0.01
Дік	120 мг/мл	115.2 ± 2.2	0.02

Висновки

Показано, що Дик з поліметиновим барвником ТІК утворює іонний асоціат (ІА). Квантово-хімічним методом обґрунтовано енергоефективність формування ІА. Отримані ІА досить добре екстрагуються різними ароматичними вуглеводнями. Максимальне вилучення ІА з водної фази досягається при pH 4.0–11.0. Вивчено вплив концентрації барвника на оптичну густину толуольних екстрактів іонних асоціатів Дик з ТІК. Екстракція ІА досягає максимального значення при концентрації барвника $(1.5–3.0) \cdot 10^{-4}$ М. Рівновага екстракції досягається впродовж 50–60 с. Стехіометрію ІА Дик з ТІК встановлено спектрофотометричними методами ізомолярних серій та зсуву рівноваги, співвідношення компонентів складає 1:1. Запропоновано схему утворення та екстракції ІА. Умовний молярний коефіцієнт поглинання ІА становить $8.2 \cdot 10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

Градуювальний графік залежності оптичної густини екстрактів від концентрації Дик виконується в інтервалі концентрацій 0.67–8.21 мкг/мл Дик. Розроблена методика екстракційно-фотометричного визначення Дик у комерційних препаратах.

For preview only

Література

1. Wilson, C.; Tisdell C. Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs. *Ecological Economics* .2001, *39*, 449-462.

2. Jatoi, A.S.; Hashmi, Z.; Adriyani, R.; Yuniarto, A.; Mazari, S.A.; Akhter, F.; Mubarak, N.M. Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques – A comprehensive review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, *9*, 105571.

3. Evrendilek, A.G.; Kerkiz, E.; Golge, O. Interaction and multi-objective effects of multiple nonthermal treatments of sour cherry juice: pesticide removal, microbial inactivation, and quality preservation. *J. Sci. Food Agric*. 2020, 100, 1650–1661.

4. Rodrigues, T.F.; Bender, P.K.; Sanzovo, A.W.S.; et al. Impact of pesticidesin properties of *Bradyrhizobium* spp. and in the symbiotic performance with soybean. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2020, *36*, 1–16.

5. Mir, S.A.; Dar, B.N.; Mir, M.M.; et al. Current strategies for the reduction of pesticide residues in food products. *J. Food Compos. Anal.* 2021, *106*, 104274.

6. Nowell, L.H.; Moran, P.W.; Bexfield, L.M.; et al. Is there an urban pesticide signature? Urban streams in five U.S. regions share common dissolved-phase pesticides but differ in predicted aquatic toxicity. *Sci. Total Environ.* 2021, *793*, 148453.

7. Janney, P.; Jenkins, J. Passive sampling and ecohydrologic modeling to investigate pesticide surface water loading in the Zollner Creek watershed, Oregon, USA. *Sci. Total Environ*. 2022, *819*, 152955.

8. Canella Vieira, C.; Jarquin, D.; do Nascimento, E.F.; et al. Identification of genomic regions associated with soybean responses to off-target dicamba exposure. *Front. Plant Sci*. 2022, 13, 1090072.

9. Dixon, S. E.; Henry, J. L.; Volenberg, D. S., Smeda, R. J. Simulated Particle and Vapor Drift of Dicamba to 'Vidal blanc' Hybrid Grapevine under Missouri Field Conditions. HortTechnology. 2021, 31(6), 723–732.

10. Fogarty, A. M.; Traina, S. J.; Tuovinen, O. H. Determination of dicamba by reverse-phase HPLC. *J. Liq. Chromatogr.*. 1994, 17(12), 2667–2674.

11. Hyland, K.C. The detection and quantification of dicamba and acid herbicides in agricultural samples. *Chromatography today.* 2020, 46–49. https://www.chromatographytoday.com/article/bioanalytical/40/sciex/the-detection-and-quantification-of-dicamba-and-acid-herbicides-in-agricultural-samples/2755.

12. Grover, R.; Cessna, A. J.; Kerr L. A. Procedure for the determination of 2,4-D and dicamba in inhalation, dermal, hand-wash, and urine samples from spray applicators. *J. Environ. Sci. Health, Part B*. 1985, 20(I), 113–128.

13. Lopez-Avila, V.; Hirata, P.; Kraska, S.; Taylor, J. H. Jr. Determination of Dicamba and 2,4-D in Water and Soil by Isotope Dilution GC/MS. *J. Agric. Food Chem*. 1986, 34, 530–535.

14. Woolson, E. A.; Harris C. I. Methylation of Herbicides for Gas Chromatographic Determination. *Weeds.* 1967, 15, 168–170.

15. Cessna, A.J.; Hunter J. H. Residues of 2,4-D and dicamba in wheat following postemergence field application as a tank mixture. *Can. J. Plant Sci*. 1993, 73, 345–349.

16. Liu, H.; Song, J.; Han, P.; et al. Separation and determination of 2,4-D, dicamba and 2,4,5-T in tobacco by nonaqueous capillary electrophoresis. *J. Sep. Sci.* 2006, *29*, 1038–1044.

17. Pecev-Marinković, E.; Miletić, A.; Pavlović, A.; et al. Optimization and validation of kinetic-spectrophotometric technique for the determination of pesticide dicamba in infant baby foods using solid phase extraction method. *Pol. J. Environ. Stud.* 2021, *30*(3), 2255–2263.

18. Antal, I.; Kormosh, Zh.; Kotsan, I.; et al. Selective extraction-photometric determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Pharm. Chem. J.* 2021, 55, 516–523.

19. Bazel, Ya.; Kormosh, Zh.; Tolmachev. A. State of polymethine (styryl and carbocyanine) indolium derivatives in aqueous solution and their analytical properties. *J. Analyt. Chem.* 2002, 57, 118–124.

20. Kish, P.P.; Bazel, Ya.R.; Studenyak, Ya.I. Extraction of thiocyanate complexes of elements with basic dyes from organo-aqueous solutions. Extraction-photometric determination of zinc. *Zh. Anal. Khim.*, 1992, 47, 1233–1240.

21. Bazel, Ya.R.; Kushnir, L.N.; Korzhova, E.P.; et al. Extraction of thiocyanate complexes of elements with cyanine dyes from water-organic solutions. Extraction-photometric determination of cobalt (II). *J. Anal. Chem.*, 1994, 49, 619–623.

22. Bazel, Ya.R.; Studenyak, Ya.I.; Tolmachev, A.A. Solvent extraction of thiocyanate complexes of elements with basic cyanine dyes from aqueous-organic solutions: extraction-photometric determination of palladium (II). *J. Anal. Chem.*, 1997, 52, 536.

23. Kormosh, Z.; Bazel, Y.; Balogh, J. Extraction of some ion-pairs of oxianions with basic polymethine dyes and their analytical application. ACH, models in chemistry. 1999, 136, 221–228.

24. Sukhareva, O.Y.; Sukharev, S.N; Chundak, S.Y. New Analytical Forms for the Extraction-Photometric Determination of Rhodium(III) and Iridium(III). *J. Anal. Chem.* 2005, 60, 914–919.

For preview only