

УДК 543.49.062:546.56

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) С 2-ГИДРОКСИ-5-ЙОДТИОФЕНОЛОМ И ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ

© А. З. Залов¹*Статья поступила 9 июля 2014 г.*

Изучено взаимодействие меди с 2-гидрокси-5-йодтиофенолом (H_2R) и дифенилгуанидином (ДФГ). При pH 2,5 – 4,8 медь (II) образует комплекс, молярный коэффициент поглощения которого равен $3,30 \cdot 10^4$ (460 нм). По изученной фотометрической реакции разработана методика определения меди, апробированная при анализе стандартных образцов сплавов и ряда природных объектов.

Ключевые слова: комплексообразование; экстракция; медь; 2-гидрокси-5-йодтиофенол; закон Бера.

Для современной аналитической химии характерно использование гибридных и комбинированных методов, сочетающих отделение, концентрирование аналита и его определение физическими и физико-химическими методами. Вследствие сочетания этих приемов и методов разработаны очень чувствительные методики, пригодные для анализа многих объектов с низким содержанием аналитов. Определение компонентов в шлаках, отвалах и отходах металлургического производства, а также в смесях солей, технологических растворах и других аналогичных объектах требует оперативности и высокой точности [1, 2]. При этом органические реагенты широко используют на всех стадиях анализа.

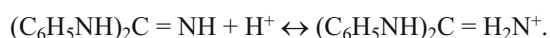
Известно, что реакции образования разнолигандных комплексов (РЛК) нашли широкое применение при фотометрическом определении элементов [3 – 16]. Ранее [9 – 12, 17 – 19] авторами исследовано комплексообразование *d*-элементов с 2,6-дитио-4-алкилфенолом и 2-гидрокси-5-галогентиофенолами в присутствии гидрофобных аминов и установлено, что за счет лиганд-лигандного взаимодействия улучшаются аналитические характеристики определения по этой реакции. Изучено также комплексообразование меди (II) с 2-гидрокси-5-йодтиофенолом (H_2R) в присутствии дифенилгуанидина (ДФГ). Реагент 2-гидрокси-5-йодтиофенол получали по методике [20], его чистоту проверяли по температуре плавления и методом хроматографии на бумаге. В работе использовали 0,01 М растворы H_2R и ДФГ в хлороформе. Раствор меди (1,0 мг/мл) готовили по рекомендациям [21], стандартизацию полученного раствора проводили йодометрически [22]. Для создания необходимых значений pH использовали 0,1 М NaOH. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-120.2 со стеклянным электродом. Оптическую

плотность растворов измеряли с использованием КФК-2 и СФ-26 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 0,5 и 1,0 см соответственно.

Ранее [4] было показано, что условия совместимости лигандов при образовании РЛК мало изучены. Поэтому нами исследовано влияние ДФГ на комплексообразование меди (II) с H_2R в широком интервале pH (1,7 – 5,9). Показано, что при pH 2,5 – 4,8 (рис. 1) под влиянием ДФГ аналитические характеристики определения меди по реакции с R улучшаются (табл. 1).

Известны [4 – 5, 23 – 26] два механизма образования РЛК: 1) каждый лиганд входит в координационную сферу металла; 2) реализуется межлигандное взаимодействие. Для уточнения характера взаимодействия исследована система Cu (II)-ДФГ в присутствии и в отсутствие H_2R при pH 1,7 – 5,9. Показано, что при pH 2,5 – 4,8 в системе медь (II) — ДФГ не образуются комплексные соединения, однако в результате влияния ДФГ в спектре однороднолигандного комплекса $[Cu(HR)_2]^{2-}$ наблюдаются гипсохромные эффекты (см. табл. 1). Установлено [27 – 28], что под влиянием введенных функциональных групп одно из ароматических ядер ДФГ играет роль акцептора электронов, а другое — донора. При этом образуется π -комплекс и наблюдается гипсохромный эффект. На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что при pH 2,5 – 4,8 между H_2R и ДФГ реализуется лиганд-лигандное взаимодействие.

ДФГ в кислой среде переходит в дифенилгуанидиневый ион (ДФГН⁺):



Под влиянием ДФГ в спектре H_2R наблюдается гипсохромный эффект. При pH 2,5 – 4,8 группа =NH ДФГ протонируется, в результате чего на атоме азота возникает положительный заряд и протонированный атом азота (H_2N^+ — антиауксохром) электростатически взаимодействует с сульфгидрильной группой, обра-

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Республика Азербайджан;
e-mail: Zalov1966@mail.ru

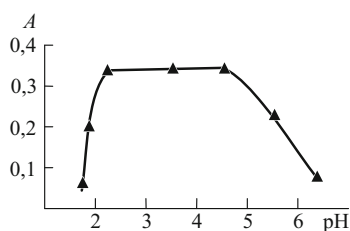


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК меди с H_2R и ДФГ от pH водной фазы ($C_{Cu} = 1,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{H_2R} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ДФГ} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; КФК-2, $\epsilon = 440$ нм, $l = 0,5$ см)

зующейся в результате диссоциации H_2R [29]. В результате этого эффекта ориентации происходит смещение π -электронов в молекуле. Поэтому под влиянием ДФГ максимум поглощения H_2R сдвигается в коротковолновую область. Сравнение стехиометрии компонентов в ассоциате и в разнолигандном комплексе еще раз показывает, что ДФГ не влияет на координационную сферу меди (II), а влияет на H_2R , т.е. реализуется межлигандное взаимодействие. Из табл. 1 видно, что при переходе от однородно- к смешаннолигандному комплексу молярный коэффициент поглощения комплекса увеличивается и возможно определять более низкие содержания меди (II).

Для экстракции РЛК использовали неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. При однократной экстракции хлороформом, который применяли в дальнейших исследованиях, в виде РЛК извлекается 98,0 % меди. Содержание меди в органической фазе определяли фотометрически с пикраминэпсином [30] после реэкстракции, а в водной фазе — по разности.

Для образования и экстракции РЛК необходимы $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2R и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДФГ. Молярные соотношения H_2R и ДФГ в комплексе установлены методами относительного выхода, сдвига равновесия (рис. 2) и прямой линии. Стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов $Cu:R:ДФГ$ — 1:2:2. Молярный коэффициент поглощения комплекса вычислен по кривой насыщения [31]. Установлен интервал концентраций, для которого соблюдается закон Бера (см. табл. 1).

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование (табл. 2). Видно, что определение меди по реакции комплексообразования с H_2R в присутствии ДФГ характеризуется более высокой селективностью, чем при использовании

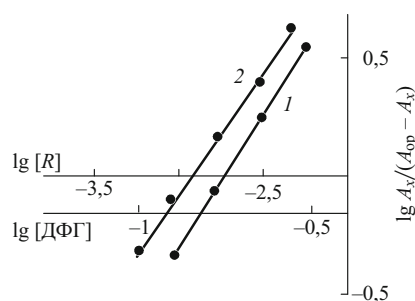


Рис. 2. Определение молярных соотношений компонентов методом сдвига равновесия для $Cu(II) - R - ДФГ$: 1 — $Cu:R$; 2 — $Cu:ДФГ$ ($C_{Cu} = 1,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 3,0; СФ-26; $l = 1$ см)

пикраминэпсилона [30], пикрамина М [32], капризона [27] и 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]пентадиона-2,4 (ГСНФАП) [8].

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методики определения меди (II) с уже известными методиками [8, 30, 32, 33]. Видно, что H_2R имеет преимущества перед другими реагентами: максимум светопоглощения смещен в длинноволновую область спектра [8, 30], молярный коэффициент светопоглощения образующегося комплекса намного превышает аналогичные значения для других реагентов [8, 30, 32], сдвиг pH реакции в более кислую область [33] позволил повысить избирательность определения.

Разработанная методика применена для определения меди (II) в разных промышленных и природных объектах.

Определение меди в стандартных образцах сплавов. Навески образцов сплавов массой 0,1 – 0,5 г (А 95-4 — 0,180 Al; 0,025 Fe; 0,025 Pb; 0,010 Cd; 0,010 Cu; 0,010 Sb; 0,007 % Sn; ост. Zn, А 95-5 — 0,230 Al; 0,040 Fe; 0,040 Pb; 0,015 Cd; 0,015 Cu; 0,015 Sb; 0,010 % Sn; ост. Zn, 69^б — 0,90 Mn; 12,51 Cr; 11,90 Ni; 9,70 Co; 3,03 W; 0,16 V; 2,09 Mo; 0,09 Ti; 4,23 % Cu; ост. Fe, 69^в — 0,39 Mn; 12,71 Cr; 8,05 Ni; 1,51 V; 1,15 Mo; 0,07 Ti; 4,43 % Cu; ост. Fe, А-195 – 3 — 11,3 Si; 0,3 Mn; 0,6 Fe; 0,23 Zn; 0,14 Cu; 0,08 Ti; 0,17 Mg; ост. Al, А-195-4 — 12,3 Si; 0,13 Mn; 0,9 Fe; 0,3 Zn; 0,11 Cu; 0,2 Ti; 0,12 Mg; ост. Al, А-195 – 5 — 13,2 Si; 0,08 Mn; 1,1 Fe; 0,38 Zn; 0,04 Cu; 0,4 Ti; 0,09 Mg; ост. Al) растворяли в 5 мл HCl (1:1) + 1 – 2 мл HNO₃ (1:1) при 50 °С, переносили в колбу вместимостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Полученный раствор (1 мл) помещали в цилиндр вместимостью 100 мл, добавляли 2 мл 0,01 М раствора H_2R и 2 мл 0,01 М раствора ДФГ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением рассчитанного количества 0,1 М NaOH. Объем

Таблица 1. Некоторые характеристики комплексов меди (II) (СФ-26; $l = 1,0$ см; $\lambda_{max}(H_2R) = 290$ нм)

Реагенты	pH _{опт}	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$	$Cu:R:ДФГ$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
H_2R	2,5 – 4,8	430	140	3,17	1:1	0,20 – 25,6
$H_2R - ДФГ$	2,5 – 4,8	460	170	3,30	1:2: 2	0,15 – 25,6

Таблица 2. Допустимые соотношения посторонних веществ к меди (II) при ее определении в виде РЛК (введено 30 мкг Cu, $n = 9$; $P = 0,95$)

Ион	H ₂ R + ДФГ	$\pm \Delta c/c \cdot 100 \%$	ГСНФАП [8]	Капризон [27]	Пикраминэпсилон [30]	Пикрамин М [32]
Na ⁺	*	—	*	—	—	—
K ⁺	*	—	*	—	—	—
Be ²⁺	250	+2,8	—	—	—	—
Zn ²⁺	250	-3,1	*	—	—	1500
Cd ²⁺	300	-4,5	*	—	—	1000
Al ³⁺	500	-5,0	127	—	—	10
Ca ²⁺	500	-2,2	312	*	—	20
Mg ²⁺	150	-1,5	37	—	—	1000
Ba ²⁺	70	-3,4	1170	—	—	15
Zr (IV)	830	+1,6	711	—	0,1	0,1
Sn (IV)	40	-4,8	93	—	—	—
Bi (III)	1200	+1,7	—	—	40	—
Cr (III)	170	-1,1	—	80	80	—
Te (IV)	130	1,8	—	—	100	—
Mn ²⁺	140	+4,7	*	100	—	—
Co ²⁺	480	+0,8	461	—	—	—
Ni ²⁺	480	-2,2	461	—	—	50
Nb (V)	140	+4,4	—	90	—	—
Ta (V)	130	-3,0	—	100	—	—
Ti (IV)	90	+2,6	37	80	—	—
Fe (III)	280	+1,4	9	—	—	—
Fe (II)	500	+4,1	—	—	—	—
UO ₂ ²⁺	100	+2,8	—	—	—	—
Pd ²⁺	80	-1,5	—	—	—	—
Pt ²⁺	120	+3,8	—	60	—	—
V (V)	70	+2,7	—	—	—	—
Hg (II)	110	-1,9	450	30	3	—
Mo (VI)	40	+3,0	144	40	100	—
W (VI)	50	+2,2	578	—	—	—
F ⁻	690	+3,4	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	120	+2,4	—	—	—	—
PO ₄ ³⁻	56	-3,1	—	—	—	—

* Не мешает.

Таблица 3. Сравнительные характеристики методик определения меди (II) с различными реагентами

Реагент(ы)	pH _{опт} (растворитель)	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	Ссылка
H ₂ R – ДФГ	2,5 – 4,8 (хлороформ)	460	170	3,30	0,15 – 2,56	Данная работа
Пикрамин М	0,7 М HCl	530	—	1,67	1,0 – 70	[32]
Пикраминэпсилон	0,1 – 0,2 М HCl	550	—	0,26	—	[30]
Тиоксамид + пиридин	4,5 – 5,0	380	—	1,75	—	[30]
ГСНФАП + ДФГ	2,0	431	61	2,87	0,12 – 2,56	[8]
ОНТ* + анилин	3,6 – 5,4 (хлороформ)	660	300	2,86	0,2 – 20	[33]

* 1-бром-2-окси-3-нафтойная кислота.

органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем — до 25 мл дистиллированной водой. Полученный раствор переносили в делительную воронку. После полного расслаивания фаз органический слой отделяли и оптическую плотность растворов измеряли при $\lambda = 440$ нм в кювете с $l = 0,5$ см с использованием КФК-2 относительно раствора контрольного опыта (табл. 4).

Определение меди в желатине. Желатин (5 г) в фарфоровой чашке размачивали 50 мл дистиллированной воды в течение 2 – 3 ч. К набухшему желатину

добавляли 25 мл (1:1) HNO₃ и нагревали на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Раствор отфильтровывали и нейтрализовывали NaOH (1:1). Аликвотную часть 20 мл вносили в экстракционный сосуд, добавляли 2,0 мл 0,01 М раствора H₂R и ДФГ в хлороформе. Объемное соотношение фаз не превышало 1:5 (CHCl₃:H₂O), время контакта фаз составляло 2 мин. Светопоглощение экстрактов измеряли с использованием КФК-2 при 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 0,5 см. Содержание меди находили по

градуировочному графику. Результаты представлены в табл. 5.

Определение меди в пшеничных отрубях. Навеску (5 г) пшеничных отрубей высушивали в сушильном шкафу в фарфоровых чашках при температуре 105 °С до воздушно-сухого состояния. Затем чашку устанавливали на асбестовую пластинку, содержимое сжигали на открытом огне. Обугленный остаток вместе с чашкой переносили в муфельную печь и прокаливали при температуре 800 °С. Минерализованный остаток растворяли в 0,1 М HNO₃ и фильтровали через фильтр средней плотности в колбу на 100 мл. Аликвотную часть 20 мл вносили в экстракционный сосуд, и содержание меди определяли как описано выше (см. табл. 5).

Определение меди в фасоли. Навеску фасоли (≈10 г) измельчали и высушивали в фарфоровой чашке сначала при 60 – 70 °С, далее при 105 °С. Сухой остаток озоляли в муфельной печи при 500 °С. Золу растворяли в разбавленной (1:1) HNO₃ и упаривали до влажных солей, которые далее растворяли в воде, отфильтровывали в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть 20 мл вносили в экстракционный сосуд, содержание меди определяли как описано выше (см. табл. 5).

Определение меди в бараньих почках. Навеску (3 г) почек высушивали в фарфоровом тигле в сушильном шкафу до удаления влаги и озоляли сначала при низкой, затем при более высокой температуре. После прекращения выделения паров обеспечивали лучший приток воздуха к озоляемому веществу. Одновременно усиливали нагревание до очистки стенок тигля и крышки от налета летучих продуктов горения. Крышку снимали и озоление продолжали в муфельной печи, доведенной до темно-красного каления, что соответ-

ствует ~500 °С. Для ускорения озоления вынимали тигель из муфельной печи, охлаждали, содержимое тигля смачивали 3 %-ным раствором H₂O₂, подсушивали на водяной бане и в сушильном шкафу и вновь прокаливали до получения однородной массы бурого цвета, которую растворяли в горячей воде, подкисленной 2 М HCl. Фильтровали в мерную колбу на 100 мл, алиquotную часть 20 мл вносили в экстракционный сосуд, содержание меди определяли как указано выше (см. табл. 5).

Для контроля правильности результатов, полученных по предлагаемой методике, содержание меди в растворах перечисленных объектов определяли фотометрически по известным методикам с применением диэтилдитиокарбамата свинца (ДЭДТК Рb), 1-бром-2-окси-3-нафтойной кислоты и анилина (см. табл. 5).

Определение меди в воде. Природный образец — поверхностную воду (р. Кура) — предварительно очищали фильтрованием через мелкопористый стеклянный фильтр Шота для удаления взвеси ила и грунта, добавляли персульфат аммония и кипятили в течение 20 мин. Аликвотную часть 20 мл вносили в экстракционный сосуд, вводили $n \cdot 10^3$ -кратный избыток PO₄³⁻ для маскирования Fe³⁺, добавляли 0,4 мл 0,1 М NaOH, 2,5 мл 0,01 М раствора H₂R и ДФГ в хлороформе. Объемное соотношение фаз не превышало 1:5 (CHCl₃:H₂O), время контакта фаз составляло 2 мин. Светопоглощение экстрактов измеряли с использованием КФК-2 при 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 0,5 см. Содержание меди находили по градуировочному графику.

Проверку правильности предложенной методики также проводили на модельной смеси, содержащей наиболее распространенные компоненты вод в $n \cdot 10^3$ -кратном избытке по отношению к Cu²⁺, и методом «введено – найдено» (табл. 6).

Таблица 4. Результаты экстракционно-фотометрического определения меди в сплавах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Анализируемый образец	Содержание Cu по паспорту, %	Найдено Cu, %
Сплав А 95-4	0,010	0,010 ± 0,003
Сплав А 95-5	0,015	0,018 ± 0,002
Сплав 69 ^б	4,230	4,226 ± 0,003
Сплав 69 ^в	4,430	4,400 ± 0,001
Сплав А 195-3	0,140	0,130 ± 0,003
Сплав А 195-4	0,110	0,120 ± 0,002
Сплав А 195-5	0,040	0,039 ± 0,001

Таблица 5. Результаты экстракционно-фотометрического определения меди в пищевых продуктах, мг/кг ($n = 5$; $P = 0,95$)

Объект анализа	Реагент		
	H ₂ R + ДФГ	ДЭДТК Рb	ОНТ + анилин
Фасоль	5,42 ± 0,03	5,39 ± 0,07	5,34 ± 0,05
Желатин	11,97 ± 0,08	11,96 ± 0,05	12,26 ± 0,07
Отруби пшеничные	4,98 ± 0,07	4,94 ± 0,09	4,91 ± 0,04
Почки	12,95 ± 0,06	12,93 ± 0,03	11,87 ± 0,06

Таблица 6. Результаты экстракционно-фотометрического определения меди, мкг, в модельной системе и образце воды (р. Кура) ($n = 6$; $P = 0,95$)

Реагент	Введено		Найдено	
	модельная смесь	образец воды	модельная смесь	образец воды
H ₂ R + ДФГ	1,41	—	1,42 ± 0,05	0,47 ± 0,02
ДЭДТК Рb	1,41	—	1,41 ± 0,04	0,46 ± 0,02
ОНТ + анилин	1,39	—	1,39 ± 0,08	0,46 ± 0,05

Примечание. $V_{\text{пробы}} = 20$ мл.

Таблица 7. Результаты экстракционно-фотометрического определения меди в воде, мкг (р. Кура) ($n = 6$; $P = 0,95$)

Реагент	Найдено	Добавлено	Найдено
H ₂ R + ДФГ	0,47	10,0	10,47 ± 0,03
ДЭДТК Рb	0,47	10,5	10,97 ± 0,04
ОНТ + анилин	0,45	10,8	11,25 ± 0,07

Правильность определения также подтверждена методом добавок (табл. 7).

Таким образом, изучено комплексообразование меди (II) с 2-гидрокси-5-йодтиофенолом в присутствии дифенилгуанидина, на основе данной реакции разработана методика экстракционно-фотометрического определения меди. Указанная методика апробирована при анализе стандартных образцов сплавов и ряда природных объектов, правильность результатов подтверждена методами добавок, «введено – найдено», а также сравнением с известными методиками фотометрического определения меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудометкина Т. Ф., Иванов В. М. Фотометрическое определение хрома в природных и промышленных объектах в форме этилендиаминтетраацетата / Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 3. С. 164 – 167.
2. Рудометкина Т. Ф., Иванов В. М. Фотометрическое определение больших количеств никеля и меди природных и промышленных объектах в форме этилендиаминтетраацетатов / Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 3. С. 204 – 208.
3. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
4. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. — М.: Химия, 1983. — 221 с.
5. Лукачина В. В. Межлигандные связи в разнолигандных комплексах / Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 4. С. 419 – 429.
6. Хо Вьет Куй, Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Смешанолигандные комплексы в системах цирконий (гафний) 4-(2-пиридилazo) резорцин — уксусная кислота (ее хлорпроизводные) / Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 2. С. 299 – 307.
7. Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Фотометрическое определение меди (II) в нефтяных шлаках / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 9. С. 22 – 25.
8. Гаджиева С. Р., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Комплексообразование меди (II) с 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]пентадионом-2,4 в присутствии дифенилгуанидина / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 12. С. 18 – 20.
9. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Халафова Н. К., Кулиев К. А., Амрахов Т. И. Исследование комплексообразования меди (II) с 2,6-дифенол-4-третбутилфенолом и дифенилгуанидином / Азерб. хим. журн. 2000. № 1. С. 33 – 36.
10. Вердизаде Н. А., Амрахов Т. И., Кулиев К. А., Залов А. З. 2-окси-5-хлортиофенол как новый аналитический реагент для определения ванадия, молибдена и вольфрама / Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1042 – 1046.
11. Залов А. З., Вердизаде Н. А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 3. С. 230 – 236.
12. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Амрахов Т. И., Кулиев К. А. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена с 2-окси-5-хлортиофенолом и дифенилгуанидином в виде разнолигандного комплекса / Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 43. С. 371 – 375.
13. Gavazov K. B. Nitroderivatives of catechol: from synthesis to application / Acta Chim. Slov. 2012. Vol. 59. N 1. P. 1 – 17.
14. Гавазов К. Б., Димитров А. Н., Лекова В. Д. Применение тетразолиевых солей в неорганическом анализе / Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 187 – 199.
15. Ngoc Thu L., Ngoc Thiem L., Anh Tuan V. Research Complex ion formation of tungsten (VI) with methyl violet 2B reagent (M2B) in environmental water-acetone photometric method and usability analysis / Tap Chi Hoa Hoc. 2009. Vol. 47. N 6. P. 679 – 684.
16. Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum, tungsten and vanadium in products of ferrous metallurgy as ternary complexes with polyphenols and tetrazolium salts / 13th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul, 2006. P. 1305.
17. Залов А. З., Вердизаде Н. А. 2-гидрокси-5-хлортиофенол — новый аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения ванадия (IV) в нефти и почвах / Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4. Физика. Химия. 2012. Вып. 3. С. 111 – 118.
18. Вердизаде Н. А., Кулиев К. А., Залов А. З. и др. Экстракционно-фотометрическое определение титана (IV) / Рефераты докладов второго международного форума «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2008. Т. 2. С. 425 – 426.
19. Залов А. З., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У. Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана (IV) гидроксигалогенпроизводными тиофенола и аминотиофенолами / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2012. Т. 55. № 10. С. 23 – 29.
20. Кулиев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н., Мовсумзаде М. М. Синтез аминотильных производных 2-окси-5-трет-алкилтиофенолов и их расщепление тиолами / Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. № 2. С. 426 – 430.
21. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Изд-во АН СССР, 1964. — 401 с.
22. Гиллебранд В. Ф., Лендель Т. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Госхимиздат, 1966. С. 287.
23. Петрухин О. М., Цирельсон В. Г., Порай-Кошиц М. А. Методы разделения металлов и координационная сфера центрального атома комплекса / Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 961 – 972.
24. Иванов В. М., Мамедова А. М., Ахмедов С. А. Взаимодействие молибдена (VI) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 253 – 257.
25. Гарновский А. Д., Уфлянд И. Е., Васильченко И. С. и др. Металлокомплексы β-дикетонных производных / Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 1. С. 5 – 14.
26. Кузьмина Н. П., Миронов А. В., Рогачев А. Ю. Строение и летучесть фенантролин β-дикетонатных комплексов РЗЭ / Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 1. С. 15 – 23.
27. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. — М.: Мир, 1975. — 531 с.
28. Робертс Дж., Касерно М. Основы органической химии. Т. 2. — М.: Мир, 1978. — 888 с.
29. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. — М.: Химия, 1979. — 832 с.
30. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия металлов. — М.: Наука, 1990. — 280 с.
31. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическому и спектрофотометрическому методам анализа. — Л.: Химия, 1972. — 407 с.
32. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсенazo III. — М.: Атомиздат, 1971. — 349 с.
33. Гурбанов А. Н. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди (II) с 1-бром-2-окси-3-нафтой-

ной кислотой и анилином / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2000. Т. 43. № 3. С. 126 – 128.

REFERENCES

1. **Rudometkina T. F., Ivanov V. M.** Fotometricheskoe opredelenie khroma v prirodnykh i promyshlennykh ob'ektakh v forme étilendiamintetraatsetata / Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2013. Vol. 54. N 3. P. 164 – 167 [in Russian].
2. **Rudometkina T. F., Ivanov V. M.** Fotometricheskoe opredelenie bol'shikh kolichestv nikelya i medi prirodnykh i promyshlennykh ob'ektakh v forme étilendiamintetraatsetatov / Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2011. Vol. 52. N 3. P. 204 – 208 [in Russian].
3. **Marchenko Z., Bal'tsezhak M.** Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize. — Moscow: BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007. — 711 p. [in Russian].
4. **Pilipenko A. T., Tananaiko M. M.** Raznoligandnye i raznometall'nye komplekсы i ikh primeneniye v analiticheskoi khimii. — Moscow: Khimiya, 1983. — 221 p. [in Russian].
5. **Lukachina V. V.** Mezhligandnye svyazi v raznoligandnykh kompleksakh / Koord. Khimiya. 1982. Vol. 8. N 4. P. 419 – 429 [in Russian].
6. **Kho Vyat Kuy, Petrukhin O. M., Zolotov Yu. A.** Smeshanoligandnye komplekсы v sistemakh tsirkonii (gafnii) 4-(2-piridilazo) rezortsin — uksusnaya kislota (ee khlorproizvodnye) / Zh. Analit. Khim. 1987. Vol. 42. N 2. P. 299 – 307 [in Russian].
7. **Alieva R. A., Chyragov F. M., Makhmudov K. T.** Fotometricheskoe opredelenie medi (II) v neftnykh shlamakh / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 9. P. 22 – 25 [in Russian].
8. **Gadzhieva S. R., Chyragov F. M., Makhmudov K. T.** Kompleksoobrazovanie medi (II) s 3-[2-gidroksi-3-sul'fo-5-nitrofenilazo]pentadionom-2,4 v prisutstvii difenilguanidina / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 12. P. 18 – 20 [in Russian].
9. **Verdizade N. A., Zalov A. Z., Khalafova N. K., Kuliev K. A., Amrakhov T. I.** Issledovanie kompleksoobrazovaniya medi (II) s 2,6-ditio-4-tretbutilfenolom i difenilguanidinom / Azerb. Khim. Zh. 2000. N 1. P. 33 – 36 [in Russian].
10. **Verdizade N. A., Amrakhov T. I., Kuliev K. A., Zalov A. Z.** 2-oksi-5-khlortiofenol kak novyi analiticheskii reagent dlya opredeleniya vanadiya, molibdena i vol'frama / Zh. Analit. Khim. 1997. Vol. 52. N 10. P. 1042 – 1046 [in Russian].
11. **Zalov A. Z., Verdizade N. A.** Ékstraktsionno-spektrofotometricheskoe opredelenie vol'frama s 2-gidroksi-5-khlortiofenolom i gidrofobnymi aminami / Zh. Analit. Khim. 2013. Vol. 68. N 3. P. 230 – 236 [in Russian].
12. **Verdizade N. A., Zalov A. Z., Amrakhov T. I., Kuliev K. A.** Ékstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie molibdena s 2-oksi-5-khlortiofenolom i difenilguanidinom v vide raznoligandnogo kompleksa / Zh. Analit. Khim. 2000. Vol. 55. N 43. P. 371 – 375 [in Russian].
13. **Gavazov K. B.** Nitroderivatives of catechol: from synthesis to application / Acta Chim. Slov. 2012. Vol. 59. N 1. P. 1 – 17.
14. **Gavazov K. B., Dimitrov A. N., Lekova V. D.** Primeniye tetrazolievnykh soley v neorganicheskom analize / Usp. Khimii. 2007. Vol. 76. N 2. P. 187 – 199 [in Russian].
15. **Ngoc Thụ L., Ngoc Thiêm L., Anh Tuấn V.** Research Complex ion formation of tungsten (VI) with methyl violet 2B reagent (M2B) in environmental water-acetone photometric method and usability analysis / Tap Chi Hoa Hoc. 2009. Vol. 47. N 6. P. 679 – 684.
16. **Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N.** Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum, tungsten and vanadium in products of ferrous metallurgy as ternary complexes with polyphenols and tetrazolium salts / 13th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul, 2006. P. 1305.
17. **Zalov A. Z., Verdizade N. A.** 2-gidroksi-5-khlortiofenol — novyi analiticheskii reagent dlya ékstraktsionno-fotometricheskogo opredeleniya vanadiya (IV) v nefi i pochvakh / Vestn. Sankt-Peterburg. Un-ta. Ser. 4. Fiz. Khim. 2012. Issue 3. P. 111 – 118 [in Russian].
18. **Verdizade N. A., Kuliev K. A., Zalov A. Z. i dr.** Ékstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie titana (IV) / Abstr. of the 2nd Int. Forum «Analytics and Analysts», Voronezh, 2008. Vol. 2. P. 425 – 426 [in Russian].
19. **Zalov A. Z., Verdizade N. A., Abaskulieva U. B.** Ékstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie titana (IV) gidroksigalogenproizvodnymi tiofenola i aminofenolami / Izv. Vuzov. Khim. Khimich. Tekhnol. 2012. Vol. 55. N 10. P. 23 – 29 [in Russian].
20. **Kuliev A. M., Aliev Sh. R., Mamedov F. N., Movsumzade M. M.** Sintez aminometil'nykh proizvodnykh 2-oksi-5-tretalkiltiofenolov i ikh rasshchepleniye tiolami / Zh. Org. Khimii. 1976. Vol. 12. N 2. P. 426 – 430 [in Russian].
21. **Korostelev P. P.** Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1964. — 401 p. [in Russian].
22. **Gillebrand V. F., Lendel' T. É., Brait G. A., Gofman D. I.** Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomu analizu. — Moscow: Goskhimizdat, 1966. P. 287 [in Russian].
23. **Petrukhin O. M., Tsirel'son V. G., Porai-Koshits M. A.** Metody razdeleniya metallov i koordinatsionnaya sfera tsentral'nogo atoma kompleksa / Zh. Neorg. Khimii. 1995. Vol. 40. N 6. P. 961 – 972 [in Russian].
24. **Ivanov V. M., Mamedova A. M., Akhmedov S. A.** Vzaimodeistvie molibdena (VI) s pirogallolovym krasnym i brompirogallolovym krasnym v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv / Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2003. Vol. 44. N 4. P. 253 – 257 [in Russian].
25. **Garnovskii A. D., Uflyand I. E., Vasil'chenko I. S., et al.** Metallokomplekсы β-diketonykh proizvodnykh / Ros. Khim. Zh. (Zh. Ros. Khim. Obsch. im. D. I. Mendeleeva). 2004. Vol. 48. N 1. P. 5 – 14 [in Russian].
26. **Kuz'mina N. P., Mironov A. V., Rogachev A. Yu.** Stroeniye i letuchest' fenantrolin β-diketonatnykh kompleksov RZÉ / Ros. Khim. Zh. (Zh. Ros. Khim. Obsch. im. D. I. Mendeleeva). 2004. Vol. 48. N 1. P. 15 – 23 [in Russian].
27. **Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G.** Kompleksnyye soedineniya v analiticheskoi khimii. Teoriya i praktika primeniya. — Moscow: Iëð, 1975. — 531 p. [in Russian].
28. **Roberts G., Casserio M.** Osnovy organicheskoi khimii. Vol. 2. — Moscow: Mir, 1978. — 888 p. [Russian translation].
29. **Gauptman Z., Grefe Yu., Remane Kh.** Organicheskaya khimiya. — Moscow: Khimiya, 1979. — 832 p. [in Russian].
30. **Podchainova V. N., Simonova L. N.** Analiticheskaya khimiya medi. — Moscow: Nauka, 1990. — 280 p. [in Russian].
31. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimtricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza. — Leningrad: Khimiya, 1972. — 407 p. [in Russian].
32. **Savvin S. B.** Organicheskie reagenty gruppy arsenazo III. — Moscow: Atomizdat, 1971. — 349 p. [in Russian].
33. **Gurbanov A. N.** Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksoobrazovaniya medi (II) s 1-brom-2-oksi-3-naftoinoi kislotoi i anilinom / Izv. Vuzov. Khim. Khimich. Tekhnol. 2000. Vol. 43. N 3. P. 126 – 128 [in Russian].