

УДК 541.43.542.61:543.420.62

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С 2,6-ДИМЕРКАПТО-4-*трет*-БУТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

© К. А. Кулиев, Н. А. Вердизаде, У. Б. Абаскулиева¹*Статья поступила 21 октября 2014 г.*

Изучено комплексообразование титана с 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенолом в присутствии гидрофобных аминов. Определены состав, молярные коэффициенты поглощения, оптимальные значения pH для экстракции образующихся разнолигандных комплексов, их максимумы светопоглощения. На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционно-фотометрического определения титана, которые апробированы при анализе различных объектов.

Ключевые слова: титан; экстракционно-фотометрический метод; определение.

Наибольшее распространение для фотометрического определения титана получили методы с применением тайрона, хромотроповой кислоты и диантипирилметана. К наиболее чувствительным относятся роданид-ный метод (с экстракцией) и методы с применением флуоронов [1]. Реагенты, содержащие гидроксильную и карбоксильную или две гидроксильные группы в орто-положении друг к другу, взаимодействуют с титаном преимущественно в слабокислых растворах с образованием окрашенных комплексных соединений [2]. Для определения титана использовали 2-гидрокси-5-хлортиофенол, 2-гидрокси-5-бром-тиофенол и 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенол [3 – 6].

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования титана с 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенолом (ДМБФ) и гидрофобными аминами (Ам), а также возможности использования образующихся разнолигандных комплексов (РЛК) для фотометрического определения титана.

ДМБФ с титаном образует окрашенный комплекс, не растворимый в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали анионный характер однороднолигандного комплекса. При введении в систему гидрофобных аминов [анилина (Ан), N-метиланилина (мАн), N,N-диметиланилина (дАн)] наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. На основании полученных данных разработаны новые высокочувствительные методики фотометрического определения микроколичеств Ti в разных объектах.

Для экстракции РЛК использовали неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, кси-

лол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8 – 98,2 % титана в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Существенное влияние на интенсивность окраски экстрактов оказывает чистота применяемого хлороформа. Присутствие в нем спирта снижает поглощение экстрактов. Содержание титана в органической фазе определяли фотометрически с тайроном после реэкстракции, а в водной — по разности.

Влияние кислотности на комплексообразование изучали в интервале pH 1 – 6. Для образования и экстракции ионных ассоциатов оптимальным является значение pH = 1,3 – 3,2. При pH ≈ 1 и ниже оптическая плотность образующихся комплексов заметно снижается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы (вероятнее всего, в растворе комплексы находятся в недиссоциированном виде). При pH ≥ 5,2 экстракция ассоциатов практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонирования аминов. Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

РЛК титана образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений являются концентрации ДМБФ и Ам, равные $0,96 \cdot 10^{-3}$ и 0,25 – 0,28 моль/л соответственно.

РЛК титана с ДМБФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в те-

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан; e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

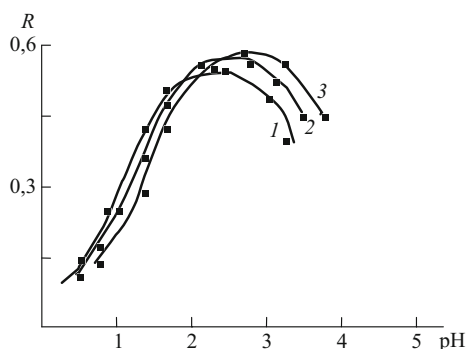


Рис. 1. Зависимость степени извлечения титана в виде РЛК от pH водной фазы: 1 — Ti (IV)-ДМБФ-Ан; 2 — Ti (IV)-ДМБФ-мАн; 3 — Ti (IV)-ДМБФ-дАн ($C_{\text{Ti}} = 4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ДМБФ}} = 0,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Ан}} = 0,25 - 0,28$ моль/л; КФК-2; $\lambda = 440$ нм; $l = 0,5$ см)

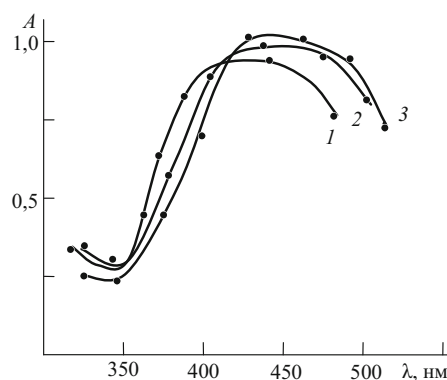


Рис. 2. Светопоглощение РЛК титана с 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами: 1 — Ti (IV)-ДМБФ-Ан; 2 — Ti (IV)-ДМБФ-мАн; 3 — Ti (IV)-ДМБФ-дАн (СФ-26, $l = 1$ см)

чение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 20 мин. При слабом нагревании (до 30 °C) окраска развивается мгновенно.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании титана с ДМБФ и Ам наблюдается при 430 – 440 нм (рис. 2). Максимум поглощения ДМБФ — 280 нм. Батохромный сдвиг составляет 150 – 160 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы — желтого цвета. Молярные коэффициенты поглощения $\epsilon = (2,6 - 2,8) \cdot 10^4$.

Стехиометрию исследуемых комплексов определяли методами сдвига равновесия и относительного выхода [7]. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что в составе РЛК на один моль металла приходится по два моля ДМБФ и Ам. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой титана является TiO^{2+} [8, 9]. При этом число протонов, вытесняемых из одной молекулы ДМБФ, оказалось равным единице.

В ИК-спектрах комплекса в области 780 – 810 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $[\text{Ti}=\text{O}]^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДМБФ, и появление в спектре комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из $-\text{SH}$ групп участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200 – 3600 см^{-1} с максимумом при 3460 см^{-1} и появление широкой полосы в области 3050 – 3180 см^{-1} показывает, что $-\text{OH}$ группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1380 см^{-1} указывает на наличие протонированного анилина [10, 11].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,05 - 1,08$) [12].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы титана при взаимодей-

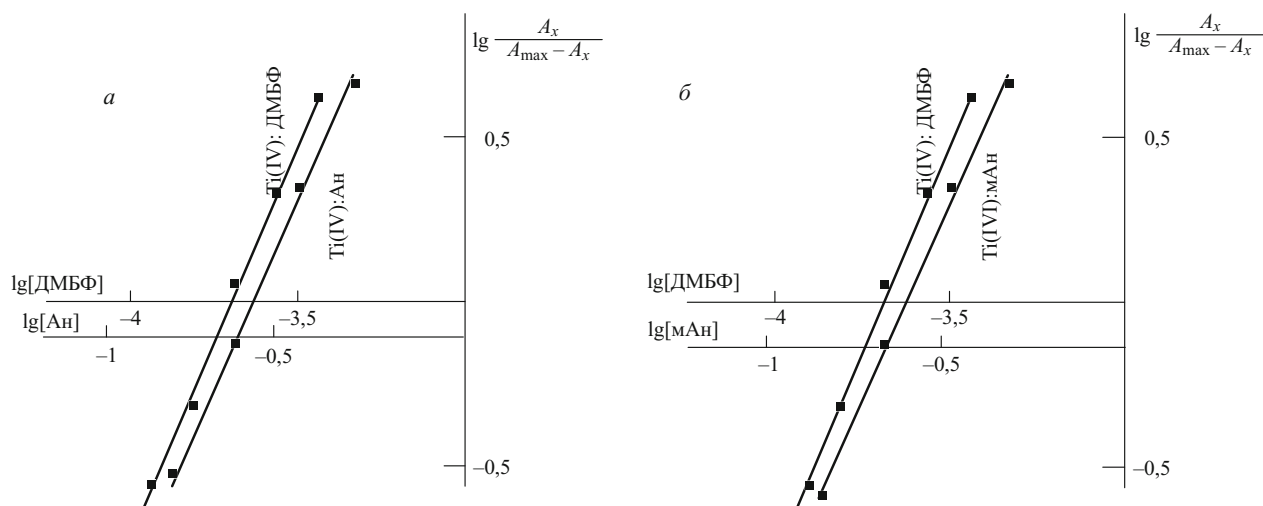


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия для Ti (IV)-ДМБФ-Ан (а) и Ti (IV)-ДМБФ-мАн (б) ($C_{\text{Ti}} = 4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л; СФ-26; $\lambda = 440$ нм; $l = 1$ см)

Таблица 1. Основные спектрофотометрические характеристики РЛК Ti (IV) с ДМБФ и Ам

Соединение	pH	λ , нм	Контрастность, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/л
TiO (ДМБФ) ₂ (АнН ₂)	1,3 – 2,8	430	150	2,6	0,05 – 10
TiO (ДМБФ) ₂ (мАнН ₂)	1,4 – 3,0	435	155	2,7	0,05 – 12
TiO (ДМБФ) ₂ (дАнН ₂)	1,5 – 3,2	440	160	2,8	0,1 – 12

Таблица 2. Влияние посторонних ионов на определение титана (IV) в виде РЛК с ДМБФ и Ам (введено 50,0 мкг Ti (IV))

Ион	Молярный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено Ti, мкг	S_r
Co (II)	220	—	50,0	0,03
Ni (II)	220	—	50,2	0,03
Al	220	—	49,8	0,04
Fe (II)	300	—	49,6	0,04
Mn (II)	200	—	50,4	0,05
Fe (III)	80	Тиогликолевая кислота	50,2	0,04
Cd	210	—	30,2	0,03
Zr (IV)	75	Ортофосфат натрия	30,5	0,05
Cu (II)	80	Тиомочевина	50,8	0,05
V (IV)	80	Цианид калия	49,6	0,05
W (VI)	25	Ортофосфат натрия	49,8	0,04
Mo (VI)	5	Ортофосфат натрия	50,3	0,05
Cr (III)	350	—	50,2	0,02
Nb (V)	75	—	50,2	0,06
Ta (V)	75	—	50,2	0,05

ствии с двумя молекулами ДМБФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[\text{TiO}(\text{RH})_2](\text{AmH})_2$.

Экстракты ионных ассоциатов титана подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05 – 12 мкг/см³. Уравнения градуировочных графиков: $y = 0,014 + 0,01x$; $y = 0,016 + 0,0108x$ и $y = 0,014 + 0,011x$ для комплексов $[\text{TiO}(\text{ДМБФ})_2](\text{АнН})_2$, $[\text{TiO}(\text{ДМБФ})_2](\text{мАнН})_2$, $[\text{TiO}(\text{ДМБФ})_2](\text{дАнН})_2$ соответственно. Пределы обнаружения титана в виде указанных комплексов, рассчитанные по уравнению из работы [13], составляют 0,014; 0,011 и 0,010 мкг/мл соответственно.

В табл. 1. приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК титана.

С целью оценки применимости экстрактов РЛК для определения титана изучено мешающее влияние посторонних ионов (табл. 2). Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ не мешают определению титана, как и небольшие количества тартрат-, хлорид-, сульфат- и молибдат-ионов. Меша-

ют определению нитрит-, нитрат-, фторид-, оксалат- и цитрат-ионы. Мешающее влияние Fe (III) устраняли тиогликолевой кислотой, V (IV) — аскорбиновой кислотой, Cu (II) — тиомочевинной, а Mo (VI) и Nb (V) — ортофосфат-ионом. Большие количества Fe (III) можно маскировать ортофосфорной кислотой. Ортофосфорная кислота несколько снижает интенсивность окраски комплексов титана вследствие комплексообразования с ним. Цирконий не образует окрашенных комплексов с ДМБФ, однако в его присутствии несколько уменьшается поглощение комплексов титана.

Изучение спектрофотометрических параметров комплексов титана с ДМБФ и Ам позволяет сделать вывод об их применимости для фотометрического определения титана, на основании чего были разработаны методики его экстракционно-фотометрического определения.

Исходные $2,08 \cdot 10^{-2}$ М растворы Ti (IV) готовили следующим образом: 0,835 г чистого TiO_2 , прокаленного при температуре 900 °С, сплавляли с 8 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в кварцевом тигле. Прозрачный плав охлаждали и растворяли в 150 мл горячей H_2SO_4 (1:2). Раствор после охлаждения разбавляли серной кислотой (1:5) в мерной колбе емкостью 500 мл [1]. Концентрацию раствора титана устанавливали гравиметрически — осаждением титана в виде его гидрооксида и взвешиванием TiO_2 [14]. Рабочие растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением основного раствора 0,5 М серной кислотой. В работе использовали 0,01 М раствор ДМБФ. Анилин, N-метиланилин и N,N-диметиланилин использовали в свежеперегнанном виде. В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ. ДМБФ очищали переосаждением из этанольных растворов с добавлением воды и затем перегонкой. Постоянную ионную силу $\mu = 0,1$ поддерживали введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 0,1 М HCl и ацетатный буферный раствор.

Оптическую плотность органической фазы измеряли с помощью КФК-2 и СФ-26. Для измерения равновесного значения pH водной фазы использовали иономер И-120.2 со стеклянным электродом. ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра UR-20.

В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1 – 0,8 мл исходного раствора титана с интервалом 0,1 мл, 2,4 мл 0,01 М раствора ДМБФ и 1 – 1,2 мл Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 2 мл 0,1 М HCl и 5 мл ацетатного

Таблица 3. Сравнительные характеристики методик фотометрического определения титана (IV)

Реагент	pH	Растворитель	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Отношение Ме:R:Ам
Диантипирилметан	0,4 – 4 М HCl	Вода	380	1,8	0,01 – 1,0	
Тайрон	4,3 – 9,6	—	410	1,0	0,3 – 3,0	
Хромотроповая кислота	3,5	—	470	1,2	0,1 – 4,0	1:2
Дихлорхромотроповая кислота	2,0	—	490	1,12	0,1 – 5,0	
Тайрон + трибутиламин	4,0 – 5,5	Хлороформ	380	1,8	—	1:3:5
Хромотроповая кислота + трибутиламин	4,5 – 5,0	Хлороформ	425	2,7	—	1:2:4
ДМБФ + Ан	1,3 – 2,8	Хлороформ	430	2,6	0,05 – 10	1:2:2
ДМБФ + мАн	1,4 – 3,0	Хлороформ	435	2,7	0,1 – 12	1:2:2

Таблица 4. Результаты определения титана в металлическом алюминии ($n = 6$; $P = 0,95$)

Реагент	Содержание Ti, $\cdot 10^{-2}$ %	Сходимость, %	$S \cdot 10^{-3}$	S_r
Тайрон + трибутиламин	$2,36 \pm 0,13$	98	1,2	0,05
Хромотроповая кислота + трибутиламин	$2,38 \pm 0,13$	97	1,2	0,05
ДМБФ + Ан	$2,45 \pm 0,08$	102	0,75	0,03
ДМБФ + мАн	$2,44 \pm 0,10$	99	1,0	0,04
ДМБФ + дАн	$2,36 \pm 0,10$	98	0,94	0,04

буферного раствора. Объем органической фазы довели до 5 мл хлороформом, а водной фазы — до 20 мл дистиллированной водой. После полного расслаивания фаз органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре с использованием КФК-2 при 440 нм ($l = 0,5$ см).

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных методик определения титана (IV) с уже известными [1, 2] методиками. По основным характеристикам предложенные методики превосходят существующие.

Разработанные методики были апробированы при определении титана в различных объектах.

Определение титана в металлическом алюминии. Металлический алюминий содержит (%): Ti — $2,4 \cdot 10^{-2}$, Zr — $1,5 \cdot 10^{-2}$, Cu — $2,9 \cdot 10^{-2}$, Pb — $3,7 \cdot 10^{-2}$, As — $4,9 \cdot 10^{-3}$, Si — 0,19, Fe — 0,31, Zn — $6,5 \cdot 10^{-2}$, Ni — $9,1 \cdot 10^{-3}$, Mg — $2,2 \cdot 10^{-3}$, Mn — $1,3 \cdot 10^{-2}$.

Навеску металлического алюминия (1 г) растворяли при нагревании в 20 мл HCl (1:1). Раствор переносили в мерную колбу емкостью 25 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть (1 мл) помещали в делительную воронку и определяли титан по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл. 4.

Определение титана в сточной и морской воде. Для анализа взяли четыре разных образца воды: два образца сточной (Азернефтяг НПЗ) и два морской (г. Баку, Каспийское море) воды. Пробы сточной (0,5 и 1 л) и морской (1,5 и 2 л) воды испаряли, полученный твердый остаток растворяли в воде, обрабатывали

Таблица 5. Результаты определения титана с ДМБФ и дАн в сточной и морской воде ($n = 6$; $P = 0,95$)

Номер образца	Метод градуировочного графика			Метод добавок		
	Содержание Ti, $\cdot 10^{-6}$ %	$S \cdot 10^{-7}$	s_r	Содержание Ti, $\cdot 10^{-6}$ %	$S \cdot 10^{-7}$	s_r
Сточная вода						
1	$3,28 \pm 0,18$	1,74	0,053	$3,33 \pm 0,15$	1,49	0,045
2	$3,30 \pm 0,18$	1,68	0,051	$3,35 \pm 0,15$	1,40	0,042
Морская вода						
1	$3,35 \pm 0,16$	1,54	0,046	$3,44 \pm 0,10$	0,10	0,030
2	$3,36 \pm 0,15$	1,41	0,042	$3,42 \pm 0,09$	0,08	0,025

Таблица 6. Результаты определения титана в образце стали с 127^a ($n = 6$; $P = 0,95$)

Реагент	Содержание титана, %	Сходимость, %	$S \cdot 10^{-3}$	s_r
Тайрон + трибутиламин	$0,092 \pm 0,003$	98	2,576	0,028
ДМБФ + Ан	$0,089 \pm 0,002$	99	1,958	0,022
ДМБФ + мАн	$0,091 \pm 0,002$	102	1,729	0,019
ДМБФ + дАн	$0,089 \pm 0,002$	101	2,225	0,025

2 мл HNO₃, нагревали при 60 – 70 °С до полной отгонки HNO₃. После этого смесь фильтровали и переносили в колбы вместимостью 25; 50; 100 и 200 мл соответственно. При фотометрическом определении титана аликвотную часть (15 мл) помещали в делительную воронку, создавали оптимальное значение pH = 3, прибавляли 2,5 мл 0,01 М раствора ДМБФ и 1,0 – 1,2 мл Ам и определяли титан по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл. 5. Правильность определения установлена методом добавок. Как видно из табл. 5, результаты определения титана в сточной и морской воде свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Определение титана в стали. Навеску образца стали (состав, %: 0,09 — Ti; 1,58 — Mn; 1,72 — Cr; 0,12 — Ni) массой 1 г переносили в стакан емкостью 100 мл и растворяли в 20 мл серной кислоты (1:4). Добавляли 3 мл пергидроля, разбавляли дистиллированной водой до 40 мл и кипятили 25 мин. Содержимое стакана переносили в мерную колбу емкостью

50 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть (1 мл) помещали в делительную воронку, добавляли 1 мл 10 %-ного раствора тиосульфата натрия и определяли титан по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл. 6.

Таким образом, изучено комплексообразование титана с 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенолом в присутствии анилина, N-метиланилина и N,N-диметилаанилина. Молярные коэффициенты поглощения образующихся разнолигандных комплексов составляют $(2,6 - 2,8) \cdot 10^4$, определены также стехиометрический состав, максимумы поглощения (430 – 440 нм) и оптимальные значения pH образования (1,3 – 3,2) РЛК.

Проведенные исследования позволили разработать методики экстракционно-фотометрического определения титана, превосходящие по ряду характеристик существующие фотометрические методики. Новые методики были апробированы при анализе различных объектов (металлического алюминия, образцов стали, морской и сточной воды).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко З., Бальцезжак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
2. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. — М.: Химия, 1978. — 410 с.
3. Нагиев Х. Д., Ибадов И. Г., Чырагов Ф. М., Гамбаров Д. Г. Спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов титана (IV) / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2003. Т. 46. № 7. С. 94 – 97.
4. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Всероссийская конференция «Химический анализ», тезисы докладов. — М.: ИОНХ, 2008. С. 97.
5. Вердизаде Н. А., Магеррамов А. М., Залов А. З., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. / Тез. докл. межд. конференция «Экстракция органических соединений». — Воронеж, 2010. С. 174.
6. Вердизаде Н. А., Магеррамов А. М., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Искендеров М. Г. Экстракция титана (IV) в виде РЛК с 2,6-дителиол-4-*трет*-бутилфенолом и пиридином / Тез. докл. межд. конференции «Экстракция органических соединений». — Воронеж, 2010. С. 175.
7. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
8. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Журн. аналит. химии. 1967. Т. 12. № 2. С. 463.
9. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Труды комиссии по аналит. химии АН СССР. — М.: Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
10. Нокомато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: 1963. — 444 с.
12. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. / Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007.
13. Алесковский В. Б., Бардин В. В., Булатов Н. И. Физико-химические методы анализа. — Л.: Химия, 1988. — 376 с.
14. Коростелев П. Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Изд-во АН СССР, 1964. — 401 с.

REFERENCES

1. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. — 711 p. [in Russian].
2. Busev A. I., Tiptsova V. G., Ivanov V. M. Prakticheskoe rukovodstvo po analiticheskoi khimii redkikh élementov. — Moscow: Khimiya, 1978. — 410 p. [in Russian].
3. Nagiev Kh. D., Ibadov I. G., Chyragov F. M., Gambarov D. G. Spektrofotometricheskoe issledovanie raznoligandnykh kompleksov titana (IV) / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 2003. Vol. 46. N 7. P. 94 – 97. [in Russian].
4. Verdizade N. A., Zalov A. Z., Kuliev K. A., Abaskulieva U. B., Ibragimov G. I. Novyi variant oksitiofenolyatnogo opredeleniya titana / Vserossiiskaya konferentsiya «Khimicheskii analiz», tezisy dokladov [Abstrs. of the All-Russia Conf. "Chemical Analysis"]. — Moscow: Izd. IONKh, 2008. P. 97. [in Russian].
5. Verdizade N. A., Magerramov A. M., Zalov A. Z., Abaskulieva U. B., Ibragimov G. I. / Tez. dokl. mezhd. konferentsii «Ékstraksiya organicheskikh soedinenii» [Abstrs. of the Int. Conf. "Extraction of Organic Compounds"]. — Voronezh, 2010. P. 174. [in Russian].
6. Verdizade N. A., Magerramov A. M., Kuliev K. A., Abaskulieva U. B., Iskenderov M. G. Ékstraksiya titana (IV) v vide RLK s 2,6-dititol-4-tretbutilfenolom i piridinom / Tez. dokl. mezhd. konferentsii «Ékstraksiya organicheskikh soedinenii» [Abstrs. of the Int. Conf. "Extraction of Organic Compounds"]. — Voronezh, 2010. P. 175. [in Russian].
7. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza. — Leningrad: Khimiya, 1986. — 432 p. [in Russian].
8. Nazarenko V. A., Biryuk E. A. Issledovanie khimizma reaktsii ionov mnogovalentnykh élementov s organicheskimi reagentami / Zh. Anal. Khimii. 1967. Vol. 12. N 2. P. 463. [in Russian].
9. Nazarenko V. A. Vzaimodeistvie ionov mnogovalentnykh élementov s organicheskimi reagentami / Trudy komissii po analit. khimii AN SSSR [Proc. of the Commission for Analytical Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR]. — Moscow: Nauka, 1969. Vol. 17. P. 22. [in Russian].
10. Nokomato K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii. — Moscow: Mir, 1991 [Russian translation].
11. Bellami L. Infkrasnye spektry slozhnykh molekul. — Moscow, 1963. — 444 p. [in Russian].
12. Akhmedli M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov É. A. / Zh. Neorg. Khimii. 1974. Vol. 19. N 8. P. 2007. [in Russian].
13. Aleskovskii V. B., Bardin V. V., Bulatov N. I. Fiziko-khimicheskie metody analiza. — Leningrad: Khimiya, 1988. — 376 p. [in Russian].
14. Korostelev P. T. Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1964. — 401 p. [in Russian].