

УДК 543.42.70

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ МАРГАНЦА (II) С 2,6-ДИМЕРКАПТОФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

© К. А. Кулиев¹

Статья поступила 30 января 2015 г.

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование марганца (II) с 2,6-димеркаптофенолом и гидрофобными аминами (аминофенолами). Найдены оптимальные условия комплексообразования и экстракции, установлен состав ионных ассоциатов. Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов марганца. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработаны методики спектрофотометрического определения марганца с 2,6-димеркаптофенолом и аминофенолами, апробированные при анализе различных объектов.

Ключевые слова: спектрофотометрический метод; марганец; 2,6-димеркаптофенол; аминофенолы; ионные ассоциаты.

В последнее время особое внимание уделяется оперативному и надежному контролю содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами, в природных объектах. Содержание марганца является одним из основных показателей при химическом анализе природной воды. Превышение ПДК марганца ухудшает органолептические свойства воды и вредно сказывается на здоровье человека. Марганец в виде ферромарганца применяют для удаления кислорода из стали при плавке и связывания серы, что улучшает свойства сталей. Марганец вводят в бронзы

и латуни. Все это обуславливает необходимость определения все меньших количеств марганца в различных объектах.

Определение микроколичеств марганца (II) в стандартных и природных объектах до сих пор представляет аналитический интерес, и одним из перспективных методов для этой цели является спектрофотометрия [1].

Разработано много методик спектрофотометрического определения марганца: его следы можно экстрагировать в хлороформ в виде оксихинолината, тиоксихинолината или комплекса с теноилтрифторацетоном (ТТА). Более высокой чувствительностью характери-

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

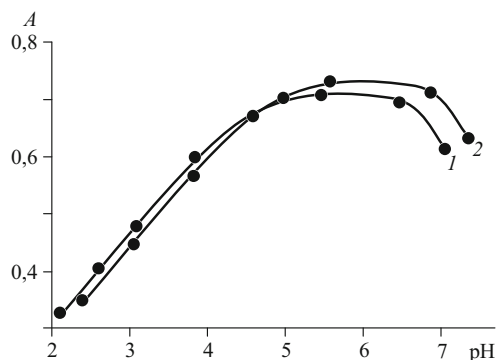


Рис. 1. Зависимость оптической плотности разнолигандных комплексов от pH водной фазы: 1 — Mn (II) – ДМФ-АФ₃; 2 — Mn (II) – ДМФ-АФ₄ ($c_{\text{Mn}} = 3,63 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c_{\text{ДМФ}} = 0,80 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{АФ}} = (0,80 - 0,88) \cdot 10^{-3}$ моль/л; КФК-2, $\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см)

зуются методики с применением формальдоксима, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) [2] и ксиленолового оранжевого [3].

Спектрофотометрически исследован гетеролигандный комплекс марганца с 1,10-фенантролином и *o*-нитробензоласалициловой кислотой, разработаны методики фотометрического определения марганца в водопроводной воде [4]. Предложена методика определения марганца при помощи сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния [5]. В сточных водах марганец спектрофотометрически определяли с производными 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-Н-индол-2-илиден)пропенил]-3-Н-индолия [6].

Разработана комбинированная методика цветометрического определения марганца (II) в природных и сточных водах с избирательным предварительным концентрированием ионов металлов полимерным комплексообразующим сорбентом полистирол-2-окси-(1-азо-1)-2-окси-3-сульфо-5-нитробензолом [7].

Предложена спектрофотометрическая методика определения марганца в геохимических пробах с 2,3-дигидрокси-нафталином и бромидом цетилтриметиламмония [8].

Согласно гипотезе аналогий с реагентами типа R-SH могут взаимодействовать ионы элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [9]. Разработаны методики определения титана и ванадия в виде разнолигандных комплексов с 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенолом и гидрофобными аминами [10 – 13].

Цель настоящей работы — исследование комплексообразования марганца (II) с 2,6-димеркаптофенолом (ДМФ) и гидрофобными аминами (аминофенолами — 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенолом (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом (АФ₂), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенолом (АФ₃), 2,6-*бис*(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₄), 2,6-*бис*(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом (АФ₅), 2,6-*бис*(N,N-диметиламинометил)-4-бром-

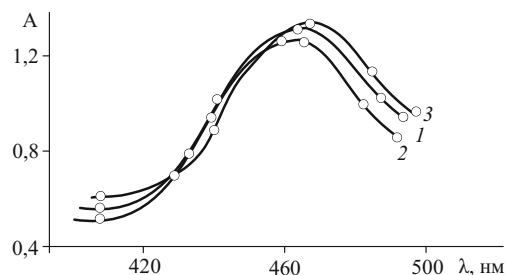


Рис. 2. Светопоглощение разнолигандных комплексов: 1 — Mn (II) – ДМФ-АФ₁; 2 — Mn (II) – ДМФ-АФ₂; 3 — Mn (II) – ДМФ-АФ₄ ($c_{\text{Mn}} = 3,63 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c_{\text{ДМФ}} = 0,80 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{АФ}} = (0,80 - 0,88) \cdot 10^{-3}$ моль/л; СФ-26, $l = 1$ см)

фенолом (АФ₆ и разработка новых избирательных и высокочувствительных методик экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств марганца в различных объектах.

При взаимодействии марганца (II) с 2,6-димеркаптофенолом образуется окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. При изучении электромиграции комплекса установлено, что окрашенный в желтый цвет дитиофенолятный комплекс марганца (II) перемещается к аноду. При определении знака заряда однороднолигандного комплекса методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора, что указывает на анионный характер однороднолигандного комплекса. При введении в систему АФ наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде ионных ассоциатов.

Влияние pH водной фазы. Спектры светопоглощения комплексов марганца (II) с ДМФ и АФ исследовали в широком интервале pH (рис. 1). Максимальный выход комплексов наблюдается при pH = 5,4 – 7,1. При pH ≥ 8,2 комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с понижением степени протонирования. Природа минеральных кислот при этом не оказывает существенного влияния на образование и экстракцию ионных ассоциатов.

Электронные спектры. Надо отметить, что реагент представляет собой трехосновную слабую кислоту и в кислой среде находится в молекулярной форме с максимальным поглощением при $\lambda = 270$ нм. При введении аминофенолов в систему Mn (II) – ДМФ образуются ионные ассоциаты желто-коричневого цвета. При этом наблюдается bathochromic сдвиг по сравнению со спектром ДМФ. Максимальный аналитический сигнал комплексов в Mn (II) с ДМФ и АФ наблюдается при $\lambda = 464 - 480$ нм (рис. 2), молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,28 - 3,45) \cdot 10^4$. С увеличением основности аминофенолов чувствительность определения марганца по соответствующим реакциям увеличивается незначительно.

Выбор экстрагента. Для экстракции комплексов использовали хлороформ, четыреххлористый углерод,

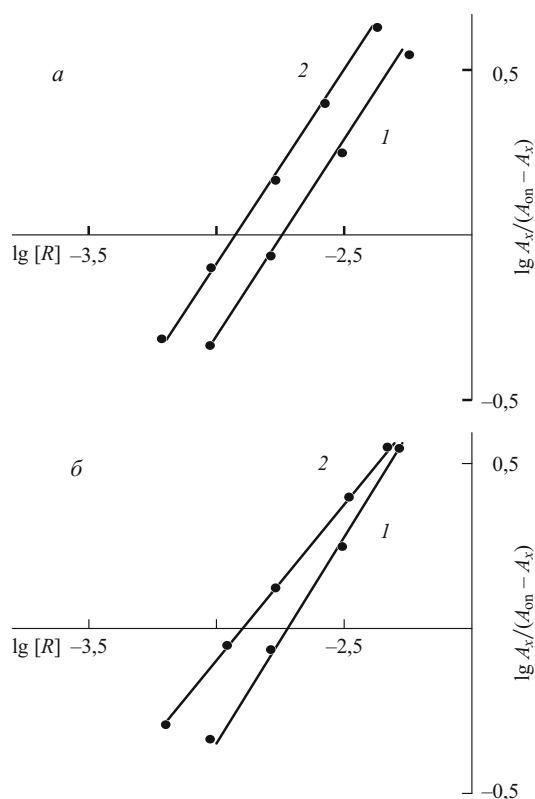


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия для $\text{Mn(II)} - \text{DMF-AF}_2$ (а) и $\text{Mn(II)} - \text{DMF-AF}_4$ (б): 1 — Mn: DMF ; 2 — Mn: AF ($c_{\text{Mn}} = 3,63 \cdot 10^{-5}$ моль/л; СФ-26, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см)

бензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол, дихлорэтан. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлорбензол и хлороформ, который использовали в дальнейших исследованиях. Содержание марганца в органической фазе определяли фотометрически с 8-меркаптохинолином [2] после реэкстракции, а в водной фазе — по разности. Основность АФ заметно не влияет на степень извлечения марганца. При однократной экстракции хлороформом в виде ионного ассоциата извлекается 97,0 – 97,6 % марганца.

Влияние концентрации реагентов и времени выдерживания. Для максимального связывания марганца (II) в однороднолигандный комплекс необходимо $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДМФ, а для образования ассоциа-

тов — $(0,80 - 0,88) \cdot 10^{-3}$ моль/л АФ. АФ играют роль внешнесферного лиганда и одновременно буфера.

В отличие от однороднолигандных, разнолигандные комплексы (РЛК) марганца (II) с ДМФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Независимо от природы АФ окраска ассоциатов развивается одинаково. Время установления равновесия — 5 мин.

Состав комплексов и механизм комплексообразования. Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия [14]. Образование ионных ассоциатов можно представить следующим образом. Ион марганца при взаимодействии с двумя молекулами ДМФ образует двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного АФ. АФ₄, АФ₅ и АФ₆ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде (рис. 3).

Катион Mn^{2+} подвержен гидролизу в незначительной степени: осаждение Mn(OH)_2 начинается при pH 8,7, а pH полного осаждения — 10 – 14 [14]. ДМФ — достаточно сильный восстановитель, поэтому окисление Mn(II) невозможно. Таким образом, Mn(II) в комплексах находится в негидролизованном состоянии. Число протонов, вытесняемых марганцем из одной молекулы ДМФ, оказалось равным двум [16].

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в ИК-спектре ДМФ, и появление в спектрах поглощения комплекса двух полос, 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 в области $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3450 см^{-1} и появление широкой полосы в области $3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$ показывает, что $-\text{OH}$ группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1360 см^{-1} указывает на наличие протонированного аминифенола [17, 18].

Структура извлекаемых комплексов представлена на рис. 4.

Методом пересечения кривых [19] определен состав РЛК и вычислены их константы устойчивости.

Произведенные расчеты [20] показали, что ионные ассоциаты в органической фазе в условиях прове-

Таблица 1. Характеристики ионных ассоциатов марганца (II) с ДМФ и АФ

РЛК	pH _{онт}	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/(моль · см)	Рабочий диапазон, мкг/мл	$\lg \beta_k$	Степень извлечения, %
$\text{Mn(DMF)}_2(\text{AF}_1\text{H})_2$	5,6 – 6,6	470	3,35	0,2 – 18	$10,8 \pm 0,05$	97,5
$\text{Mn(DMF)}_2(\text{AF}_2\text{H})_2$	5,4 – 6,5	468	3,33	0,2 – 16	$10,5 \pm 0,08$	97,2
$\text{Mn(DMF)}_2(\text{AF}_3\text{H})_2$	5,4 – 6,4	464	3,28	0,2 – 16	$10,2 \pm 0,07$	97,0
$\text{Mn(DMF)}_2(\text{AF}_4\text{H}_2)$	5,8 – 7,1	480	3,45	0,2 – 20	$7,8 \pm 0,05$	97,6
$\text{Mn(DMF)}_2(\text{AF}_5\text{H}_2)$	5,6 – 6,9	475	3,42	0,2 – 18	$7,6 \pm 0,08$	97,5
$\text{Mn(DMF)}_2(\text{AF}_6\text{H}_2)$	5,5 – 6,8	472	3,40	0,2 – 18	$7,5 \pm 0,10$	97,4

Таблица 2. Аналитические характеристики предложенной методики

Аналитические характеристики	АФ ₁	АФ ₃	АФ ₅
Градуировочная зависимость	$y = 0,015 + 0,310x$	$y = 0,010 + 0,305x$	$y = 0,012 + 0,296x$
Коэффициент корреляции ($n = 9$)	0,9923	0,9935	0,9928
Диапазон подчинения закону Бера, мкг/мл	3,6	3,2	3,6
Предел обнаружения, нг/см ³	9	11	8,5
Предел определения, нг/см ³	28	36	26

дения реакции не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,04 - 1,08$).

На основании проведенных исследований разработали методику экстракционно-фотометрического определения Mn (II) с ДМФ и АФ.

Реактивы. В работе использовали 0,01 М растворы ДМФ и АФ в хлороформе. ДМФ очищали пересаживанием из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. Стандартный раствор Mn (II) (1 мг/л) готовили растворением безводного MnSO₄ в воде, содержащей 1 мл конц. H₂SO₄, и разбавляли водой до 1 л. Безводную соль получали из кристаллогидрата сульфата марганца (II) высушиванием при 150 °С и последующим прокаливанием при 400 °С [2]. Рабочие растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора.

Для создания необходимого значения pH использовали фиксанал HCl (pH = 1 – 2) и ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH = 3 – 11).

Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества 1 М раствора KNO₃.

Все использованные реагенты имели квалификацию чда или хч.

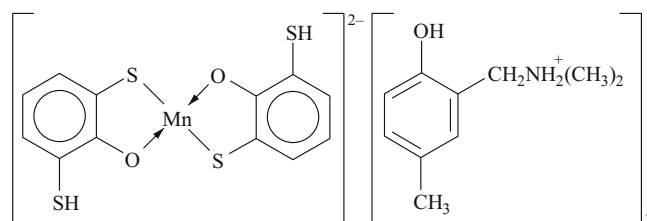
Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-26 и фотозлектроколориметра КФК-2 в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ и 0,5 см соответственно.

Значение pH растворов контролировали с использованием иономера И-120 со стеклянным электродом.

ИК-спектры регистрировали в области 400 – 4000 см⁻¹ на спектрофотометре UR-20. Все указанные приборы прошли госпроверку.

Методика определения марганца. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1 – 0,8 мл исходного раствора марганца с шагом 0,1 мл, 2 мл 0,01 М раствора ДМФ и 2,0 – 2,2 мл 0,01 М раствора АФ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 0,1 М HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы — до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 3 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре с использованием КФК-2 при 490 нм.

Аналитические характеристики предложенной методики приведены в табл. 2. Предел фотометрического обнаружения марганца (II) в виде ионных ассоциатов рассчитывали по уравнению [21].

**Рис. 4.** Схема образования РЛК Mn(ДМФ)₂(АФ₁H)₂

Влияние посторонних ионов. Большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ не мешают определению марганца. Влияние большинства катионов сопровождается усилением окраски комплекса. Мешающее влияние Fe (III), Zr (IV), Nb (V) и Ta (V) устраняли добавлением фторида натрия. Ионы Ti (IV), Nb (V) и Ta (V) с ДМФ и АФ образуют окрашенные комплексы в более кислой среде. Мешающее влияние Cu (II), Ni (II), Fe (II) и Co (II) устраняли добавлением цианида натрия. Результаты оценки избирательности фотометрического определения марганца при помощи ДМФ и АФ представлены в табл. 3.

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных методик определения марганца с некоторыми уже известными фотометрическими методиками [1, 2].

Таблица 3. Результаты определения марганца (II) в виде РЛК с ДМФ и АФ₁ (введено 30 мкг Mn) в присутствии посторонних ионов

Ион	Молярный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено Mn, мкг	S_r
Co (II)	220	NaCN	30,0	0,038
Ni (II)	220	NaCN	30,2	0,039
Al	220	—	29,8	0,057
Fe (II)	100	—	29,6	0,048
Fe (III)	80	NaF	30,2	0,043
Cd	210	—	30,2	0,032
Zr (IV)	75	NaF	30,5	0,051
Cu (II)	80	SC(NH ₂) ₂	29,7	0,052
Ti (IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,6	0,050
W (VI)	25	—	29,8	0,048
Mo (VI)	5	—	30,4	0,054
Cr (III)	350	—	30,2	0,028
Nb (V)	25	NaF	30,2	0,060
Ta (V)	25	NaF	30,2	0,052

Разработанные методики экстракционно-спектрофотометрического определения марганца апробированы при анализе различных объектов.

Определение марганца в металлическом никеле. Навеску образца массой 8 г, измеренной с точностью 1 мг, растворяли в 30 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). Раствор выпаривали до сиропообразного состояния, соли растворяли в воде и переносили раствор в мерную колбу емкостью 25 мл. Отбирали аликвотную часть (10 мл), добавляли к ним 30 мкг марганца и проводили его экстракционно-фотометрическое определение с ДМФ и АФ в оптимальных условиях (табл. 5).

Таблица 4. Сравнительные характеристики методик определения марганца

Реагент	pH (растворитель)	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Формальдоксим	10 – 13 (хлороформ)	455	1,12
8-меркаптохинолин	11,0 – 12,4 (хлороформ)	413	0,7
8-гидроксихинолин		395	0,85
ДМФ + АФ ₃	5,4 – 6,4 (хлороформ)	464	3,28
ДТФ + АФ ₆	5,5 – 6,8 (хлороформ)	472	3,40

Таблица 5. Результаты спектрофотометрического определения марганца в металлическом никеле ($n = 6$; $P = 0,95$)

Реагент	Найдено Mn, 10^{-5} %	Сходимость, %	S_r
Формальдоксим	$7,92 \pm 0,33$	97	0,040
8-меркаптохинолин	$7,90 \pm 0,44$	97	0,050
ДМФ + АФ ₁	$7,8 \pm 2,0$	98	0,025
ДМФ + АФ ₂	$7,8 \pm 2,3$	98	0,028

Таблица 6. Результаты определения марганца (II) в питьевой воде ($n = 6$; $P = 0,95$)

Реагент	Найдено в образце, мг/л	Сходимость, %	S_r
Формальдоксим	$0,0205 \pm 0,0005$	103	0,022
8-меркаптохинолин	$0,0219 \pm 0,0004$	98	0,018
ДМФ + АФ ₂	$0,0182 \pm 0,0002$	102	0,012
ДМФ + АФ ₅	$0,0179 \pm 0,0003$	98	0,015

Таблица 7. Результаты определения марганца (II) в растениях ($n = 6$, $P = 0,95$)

Реагент	Найдено в образце, мг/кг	Сходимость, %	S_r
Свекла			
Формальдоксим	$5,82 \pm 0,12$	103	0,019
8-меркаптохинолин	$5,63 \pm 0,11$	98	0,020
ДМФ + АФ ₃	$6,52 \pm 0,10$	102	0,015
ДМФ + АФ ₆	$6,44 \pm 0,12$	98	0,017
Баклажан			
Формальдоксим	$1,85 \pm 0,04$	103	0,022
8-меркаптохинолин	$1,90 \pm 0,04$	99	0,021
ДМФ + АФ ₃	$2,25 \pm 0,03$	97	0,014
ДМФ + АФ ₄	$2,05 \pm 0,03$	102	0,015

Определение марганца в водопроводной воде. В колбу помещали 2 л воды и упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в буферном растворе с pH 6 и путем фильтрации переносили в колбу емкостью 50 мл. В аликвотной части (3 мл) определяли марганец с ДМФ и АФ в оптимальных условиях (табл. 6).

Определение марганца в растениях. В фарфоровый тигель помещали измельченную навеску растительной пробы ($15 \pm 0,001$ г) и ставили в холодную муфельную печь. Температуру доводили до 500 °С, повышая ее на 50 °С каждые полчаса, и продолжали минерализацию в течение 5 ч. Охлажденную до комнатной температуры золу смачивали дистиллированной водой, приливали 10 мл 5 М HCl, накрывали тигель часовым стеклом и выдерживали на электрической плитке (~100 °С) в течение 40 мин. После охлаждения тигля над ним обмывали нижнюю поверхность часового стекла небольшим количеством воды. Полученный раствор переносили через воронку в мерную колбу объемом 25 мл. Тигель обмывали бидистиллированной водой и доводили его раствор до метки. После отстаивания надосадочную жидкость (10 мл) использовали для определения марганца.

Содержание марганца в растениях вычисляли по формуле

$$\text{Mn, мг/кг} = \frac{CV_1}{V_2m},$$

где C — количество марганца, мкг, найденное по графику; V_1 — объем исходного анализируемого раствора, мл; V_2 — объем аликвоты; m — навеска пробы растений, г.

Результаты спектрофотометрического определения марганца (II) в растительных образцах приведены в табл. 7.

Таким образом, изучено комплексообразование марганца (II) с 2,6-димеркаптофенолом и аминифенолами: установлены состав ионных ассоциатов, их молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости, изучено влияние посторонних ионов.

Проведенные исследования позволили разработать новые методики экстракционно-фотометрического определения Mn (II), обладающие рядом преимуществ в сравнении с уже известными [1, 2]. Предложенные методики апробированы при анализе различных объектов (металлического никеля, водопроводной воды и растительных образцов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. — М.: Наука, 1974. — 222 с.
2. Марченко З., Бальцезак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. — М.: Мир, 1975. — 531 с.

4. Rustamov N. Kh., Abbasova G. G. Determination of Manganese in Tap Water by a New Extraction-Photometric Method / Am. J. Anal. Chem. 2014. Vol. 5. P. 275 – 280.
5. Ищенко Н. Н., Ганого Л. И., Иванова И. Ф. Фотометрическое определение марганца с использованием сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния / Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 1. С. 29 – 31.
6. Balogh I. S., Andruch V., Kovács M. Spectrophotometric determination of manganese with derivatives of 1,3,3-trimethyl-2-[3-(1,3,3-trimethyl-1,3-H-indol-2-ylidene) propenyl]-3-H-indolium / Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 377. N 4. P. 709 – 714.
7. Басаргин Н. Н., Оскотская Э. Р., Грибанов Е. Н., Кузнецов Е. В. Цветометрическое определение марганца (II) в природных и сточных водах после предварительного концентрирования полимерным сорбентом / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 38 – 43.
8. Tarafder P. K., Mondal R. K., Kunkal L., Murugan P., Rathore D. P. S. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Mn (II) in Geochemical Samples / Chem. Anal. (Warsaw). 2004. Vol. 49. P. 251.
9. Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. — М.: МХТИ, 1972. — 145 с.
10. Вердизаде Н. А., Магеррамов А. М., Кулиев К. А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом и аминифенолами / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 55. № 12. С. 1276 – 1281.
11. Кулиев К. А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов ванадия с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом и гидрофобными аминами / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 38 – 42.
12. Кулиев К. А., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У. Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана (IV) с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом и аминифенолами / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 31 – 35.
13. Кулиев К. А., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У. Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом и гидрофобными аминами / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2012. Т. 55. № 9. С. 22 – 27.
14. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — М.: Химия, 1972. С. 190.
15. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
16. Астахов К. В. и др. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилтриуксусной кислотой / Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. С. 2069 – 2076.
17. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 536 с.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — 592 с.
19. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир, 1979. — 376 с.
20. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталейнами / Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007.
21. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). — М.: Высшая школа, 1991. С. 250.
4. Rustamov N. Kh., Abbasova G. G. Determination of Manganese in Tap Water by a New Extraction-Photometric Method / Am. J. Anal. Chem. 2014. Vol. 5. P. 275 – 280.
5. Ishchenko, N. N., Ganago L. I., Ivanova J. F. Fotometricheskoe opredelenie margantsa s ispolzovaniem sulfosalitsilovoi kisloty, salitsilfluorona i tsetilpiridiniya [Photometric determination of manganese with sulfosalicylic acid and cetylpyridinium salitsilfluorona] / Zh. Analit. Khimii. 1998. Vol. 53. N 1. P. 29 – 31 [in Russian].
6. Balogh I. S., Andruch V., Kovács M. Spectrophotometric determination of manganese with derivatives of 1,3,3-trimethyl-2-[3-(1,3,3-trimethyl-1,3-H-indol-2-ylidene) propenyl]-3-H-indolium / Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 377. N 4. P. 709 – 714.
7. Basargin N. N., Oskotskaya E. R., Gribanov E. N., Kuznetsov E. V. Tsvetometricheskoe opredelenie margantsa (II) v prirodnnykh i stochnykh vodakh posle predvaritel'nogo kontsentrirvaniya polimernym sorbentom [Colorimetric determination of manganese (II) in natural and waste waters after preconcentration on a polymeric adsorbent] / Zh. Analit. Khimii. Vol. 67. N 1. 2012. P. 38 – 43 [in Russian].
8. Tarafder P. K., Mondal R. K., Kunkal L., Murugan P., Rathore D. P. S. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Mn (II) in Geochemical Samples / Chem. Anal. (Warsaw). 2004. Vol. 49. P. 251.
9. Kuznetsov V. V. Primenenie organicheskix analiticheskix reagentov v analize neorganicheskoy analize [Application of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. — Moscow: Izd. MKhTI, 1972. — 145 p. [in Russian].
10. Verdizade N. A., Magerramov A. M., Kuliev K. A. Extraction-spectrophotometric determination of vanadium 2,6-dithiol-4-*tert*-butyl phenol and aminophenol / J. Anal. Chem. 2011. N 12. P. 1159 – 1164 [in Russian].
11. Kuliev K. A. Spektrofotometricheskoe issledovanie raznoligandnykh kompleksov vanadiya s 2,6-ditiol-4-*tert*-butilfenolom i gidrofobnymi aminami [Spectrophotometric study of mixed-ligand complexes of vanadium with 2,6-dithiol-4-*tert*-butylphenol and hydrophobic amines] / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 2011. Vol. 54. N 9. P. 38 – 42 [in Russian].
12. Kuliyeu K. A., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksov titana (IV) s 2,6-ditiol-4-*tert*-butilfenolom i aminofenolami [Spectrophotometric study of titanium (IV) complexes with 2,4-dithiol-4-*tert*-butylphenol and aminophenols] / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 2011. N 10. P. 31 – 35 [in Russian].
13. Kuliev K. A., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Spektrofotometricheskoe opredelenie titana s 2,6-ditiol-4-*tert*-butilfenolom i gidrofobnymi aminami [Spektrophotometric determination of titanium with 2,4-dithiol-4-*tert*-butylphenol and hydrophobic amines] / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 2012. Vol. 55. N 9. P. 22 – 27 [in Russian].
14. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza [Practical guide on photocolormetric and spectrophotometric methods of analysis]. — Moscow: Khimiya, 1972 [in Russian].
15. Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M. Gidroliz ionov metallov v razbavlenikh rastvorakh [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. — Moscow: Atomizdat, 1979. — 192 p. [in Russian].
16. Astakhov K. V. et al. Spektrofotometricheskoe izuchenie kompleksoobrazovaniya nekotorykh redkozemel'nykh élementov s nitrilotriuksusnoi kislotoi [Spectrophotometric study of complexation of some rare earth elements with nitrilotriacetic acid] / Zh. Neorg. Khimii. 1961. Vol. 6. P. 2069 – 2076 [in Russian].
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. — Moscow: Mir. — 536 p. [Russian translation].
18. Bellami L. The infra-red spectra of complex molecules. — Moscow: Mir, 1991. — 592 p. [Russian translation].
19. Intsed J. Application complexes in analytical chemistry. — Moscow: Mir, 1979. — 376 p. [Russian translation].
20. Akhmedly M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov E. A. O khimizme vzaimodeistviya ionov galliya s nekotorymi sul'fotaleinami [On the chemistry of interaction of gallium ions with a number of sulphotaleins] / Zh. Neorg. Khimii. 1974. Vol. 19. N 8. P. 2007 – 2012 [in Russian].
21. Dorokhova N., Prokhorov G. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [Analytical chemistry (physical and chemical methods of analysis)]. — Moscow: Vysshaya shkola. — 1991. P. 250. [in Russian].

REFERENCES