

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-18-27>

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

© Керим Аваз оглы Кулиев*, Наиля Аллахверди кызы Вердизаде

Азербайджанский государственный педагогический университет, Азербайджан, 1000, г. Баку, ул. Уз. Гаджибекова, 68;

*e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 16 января 2019 г.

Принята к публикации 25 февраля 2019 г.

Разработаны простые, селективные и высокочувствительные экстракционно-фотометрические методики определения Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni с использованием в качестве комплексообразующих реагентов димеркаптофенолов (ДФ) и гидрофобных аминов (Ам) — ароматических, гетероциклических и гидроксилсодержащих. Найдены оптимальные условия образования и экстракции разнолигандных комплексов ионов металлов (РЛК): оптимальное значение pH лежит в интервале от 3,0 до 8,1; в качестве экстрагента использован хлороформ (степень извлечения — 98,4 – 99,6 %); значения концентраций ДФ и Ам составляют $(0,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$ и $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании ионов металлов с ДФ и Ам наблюдается при 464 – 630 нм [$\varepsilon_k = (1,82 - 4,40) \cdot 10^4$]. Строение РЛК исследовали методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Сравнение аналитических возможностей изученных реагентов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду: 2,6-димеркапто-*трет*-бутилфенол (ДМБФ) — 2,6-димеркапто-4-пропилфенол (ДМПФ) — 2,6-димеркапто-4-этилфенол (ДМЭФ) — 2,6-димеркапто-4-метилфенол (ДММФ) — 2,6-димеркаптофенол (ДФ). Изучено мешающее влияние различных ионов на результаты определения, которое устраняли изменением pH среды, применением маскирующих веществ и экстракции. Предложенные методики были успешно применены для определения следовых количеств Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni в различных образцах почв (дерново-подзолистых песчаных и супесчаных, дерново-подзолистых суглинистых и глинистых, серых лесных, черноземов, каштановых и речных) с пределами определения 27 – 43 нг/см³.

Ключевые слова: экстракционно-фотометрические методы; хлороформ; димеркаптофенолы; тяжелые металлы.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SOILS

© Kerim A. Kuliev*, Nailya A. Verdizadeh

Azerbaijan State Pedagogical University, 68 Uz. Gadzibekov st., 1000 Baku, Azerbaijan; *e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Received June 13, 2018. Revised January 16, 2019. Accepted February 25, 2019.

Simple, selective and highly sensitive extraction-photometric methods for determination of Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, and Ni are developed using dimercaptophenols (DF) and hydrophobic amines (Am) (2,6-dimercaptophenol(DMP), 2,6-dimercapto-4-methylphenol(DMMP), 2,6-dimercapto-4-ethylphenol(DMEP), 2,6-dimercapto-4-propylphenol(DMPP), and 2,6-dimercapto-4-tertbutylphenol(DMBP)) as complexing reagents. Optimal conditions for formation and extraction of heteroligand compounds (HLC) are specified and the ratios of the components in the complexes are determined. The optimum pH value providing maximum and constant optical density ranges within 3.0–8.1, chloroform (extraction ratio: 98.4–99.6%) being used as an extractant. Optimal concentrations of DP and Am are $(0.6 - 0.8) \times 10^{-3}$ and $(0.8 - 1.2) \times 10^{-3}$ mol/liter, respectively. HLC are stable and do not decompose for three days in aqueous and organic solvents, and after extraction for more than a month. The maximum analytical signal for M(II) complexing with DP and Am is observed at 464–630 nm ($\varepsilon_k = 1.82 - 4.40 \times 10^4$). The structure of the HLC was studied using thermogravimetry and IR-spectroscopy. Comparison of the analytical capabilities of the studied reagents showed that the contrast and sensitivity of the reaction decreases in the series DMBP — DMPP — DMEP — DMMP — DMP. The interfering impact of ions can be eliminated through changing pH of the medium, masking substances and extraction. The limits of photometric detection and quantitative determination of M (II) in the form of HLC were calculated using calibration graphs. The developed procedures have been successfully used in determination of the trace amounts of Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni in different soils: sod-podzolic sandy and sandy-loamy, sod-podzolic loamy and clayey, gray forest, black soils, chestnut and river (soil of river floodplains) soils. The determination limits range within 27 – 43 ng/cm³.

Keywords: extraction-photometric methods; chloroform; dimercaptophenols; heavy metals.

Введение

В связи с развитием химического производства, металлургической и других видов промышленности, а также ростом количества техногенных отходов контроль содержания тяжелых металлов в окружающей среде, в частности, в почвах, становится все более актуальным. В связи с несовершенными системами очистки тяжелые металлы попадают в почву, что негативно влияет на ее плодородие и качество сельскохозяйственной продукции. Восстановление биологической продуктивности почв, загрязненных тяжелыми металлами, — одна из наиболее сложных проблем охраны биоценозов.

Почва является основной средой, в которую попадают тяжелые металлы, в том числе из атмосферы и водной среды. Она же служит источником вторичного загрязнения приземного воздуха и вод, попадающих из нее в мировой океан. Продолжительность пребывания загрязняющих компонентов в почве гораздо выше, чем в других частях биосферы, что приводит к изменению состава и свойств почвы как динамической системы и в конечном итоге вызывает нарушение равновесия экологических процессов. Из почвы тяжелые металлы усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу [1 – 3]. В связи с этим необходимо, чтобы содержание тяжелых металлов в объектах окружающей среды не превышало предельно допустимых значений, в целях контроля и регулирования процессов накопления, миграции и аккумуляции тяжелых металлов в пищевых продуктах [1, 3 – 5].

Для определения тяжелых металлов в различных природных объектах предложены фотометрические, спектрофотометрические, экстракционно-фотометрические и др. методы [6 – 36]. Данные по концентрации микроэлементов в почвах Азербайджана весьма ограничены.

Цель нашей работы — разработка экстракционно-фотометрических методик определения некоторых тяжелых металлов (Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni) в почвах. Для этого использовали разнолигандные комплексы (РЛК) ионов металлов с ДФ и Ам — анилином (Ан), N-метиланилином (мАн), N,N-диметиланилином (дАн), дифенилгуанидином (ДФГ), фенантролином (Фен), батофенантролином (БФен), дипиридилом (Дип), o-аминопиридином (o-АмП), o-фенилендиамином (o-ФДА), 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-метилфенолом (АФ₄) и 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом (АФ₅). Во всех объектах ионы металлов определяли без предварительного отделения от сопутствующих элемен-

тов, что сокращает время анализа и делает его экспрессным.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны дерново-подзолистые песчаные, супесчаные, суглинистые и глинистые почвы, а также серые лесные, каштановые, речные (почвы речных пойм) почвы и черноземы Исмаиллинского района Азербайджана. Ртуть и ванадий также определяли в морских почвах прикаспийской зоны и промышленных почвах.

Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) Cu (II) 3,9296 г свежеперекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты и доводили объем раствора водой до 1 л [37]. Концентрацию раствора устанавливали йодометрически.

Стандартный раствор (1 мг/мл) Hg (II) готовили растворением навески HgSO_4 в 1 М H_2SO_4 . Титр определяли по методу [37].

Исходный раствор ($1,96 \cdot 10^{-2}$ моль/л) V (IV) готовили из химически чистой соли $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию раствора V (IV) устанавливали титрованием раствором перманганата калия [12].

Стандартный раствор (1 мг/л) Mn (II) готовили растворением безводного MnSO_4 в воде, содержащей 1 мл конц. H_2SO_4 , и доводили объем раствора водой до 1 л. Безводную соль получали из кристаллогидрата сульфата марганца (II) высушиванием при 150 °C и последующим прокаливанием при 400 °C [12].

Стандартный раствор Fe (III) (1 мг/мл) готовили растворением точной навески $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 5 мл конц. H_2SO_4 .

Стандартный раствор Fe (II) (1 мг/мл) был приготовлен растворением навески соли Мора в воде при подкислении 10 мл конц. H_2SO_4 . Содержание железа в растворе определяли титриметрически [37].

Исходный раствор (1 мг/мл) Co (II) готовили растворением точной навески $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 , и доводили объем раствора водой до 1 л [37].

Стандартный раствор (1 мг/мл) Ni (II) готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 [37].

Растворы Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных соответствующей кислотой непосредственно перед экспериментом.

В работе использовали 0,01 М растворы ДФ и Ам в хлороформе. ДФ очищали переосаждением из этанольных растворов добавлением воды и за-

тем перегонкой. В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов $\mu = 0,1$ поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М растворы КОН и HCl, а также ацетатный буферный раствор. Все использованные реагенты имели квалификацию чда или хч.

Оптическую плотность органической фазы измеряли с помощью КФК-2. Спектрофотометрические исследования окрашенных реагентов проводили с использованием спектрофотометра Shimadzu 1240. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры регистрировали с использованием спектрофотометра Bruker. Процесс термоллиза соединений изучали с применением дериватографа Shimadzu TGA-50H на воздухе в интервале 20 – 1000 °C (скорость нагревания — 10 °C/мин).

Для контроля загрязнения поверхностно определяющимися веществами (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и др.) точечные пробы массой не более 200 г каждая отбирали послойно с глубины 0 – 5 и 5 – 20 см.

Обсуждение результатов

Комплексообразующие реагенты (ДМФ, ДММФ, ДМЭФ, ДМПФ и ДМБФ) представляют собой трехосновные слабые кислоты (H_3R) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике [38] и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [39, 40].

Как и другие серосодержащие реагенты, ДФ обладают восстановительными свойствами и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов: V (V) и Fe (III) восстанавливаются до V (IV) и Fe (II) соответственно.

Наиболее эффективными для быстрого извлечения Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co и Ni в виде РЛК являются хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. В данной работе мы использовали в качестве экстрагента хлороформ (степень извлечения — 98,4 – 99,6 %).

Оптимальные значения pH, при которых оптическая плотность максимальна и постоянна, лежат в интервале 3,0 – 8,1. При $pH \geq 9$ РЛК практически не экстрагируются, что, видимо, связано с возрастанием концентрации в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов $[MR_2]^{4-}$ и $[MR_3]^{7-}$ за счет увеличения степени диссоциация H_3R по второй сульфгидрильной группе.

Для оптимальных образования и экстракции РЛК содержание ДФ и Ам должно составлять

$(0,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$ и $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Оптическая плотность достигает максимального значения в течение 5 – 10 мин. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании ионов металлов с ДФ и Ам наблюдается при 464 – 630 нм [$\epsilon_k = (1,82 - 4,40) \cdot 10^4$].

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [41]. Соотношение компонентов в РЛК М (II):ДФ:Ам = 1:2:2. Образование РЛК можно представить следующим образом: ионы М (II) при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного амина. В случае АФ₄ и АФ₅ соотношение М (II):ДФ:Ам = 1:2:1. Эти АФ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. В случае Фен, БФен, Дип, о-АмП и о-ФДА образуются смешаннолигандные комплексы с соотношением реагирующих компонентов М (II):ДФ:Ам = 1:1:2 или 1:1:1, а в остальных случаях образуются внешнесферные РЛК.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди, марганца, железа, кобальта, никеля и ртути является M^{2+} , а ванадия — VO^{2+} [42]. При этом число протонов, вытесняемых ими из одной молекулы ДФ, оказалось равным 1. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 – 2560 cm^{-1} , наблюдаемой в ИК-спектре ДФ, и появление в спектре комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из групп –SH участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при 3460 – 3445 cm^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1370 cm^{-1} указывает на наличие координированного амина. В случае внешнесферных РЛК протонированному амину соответствует полоса поглощения при 2340 cm^{-1} [38, 39].

Термогравиметрическое исследование РЛК показало, что термическое разложение комплексов протекает в три стадии: при 60 – 120 °C улетучивается вода, при 440 – 520 °C разлагается Ам, а при 490 – 580 °C — ДФ. Конечным продуктом термоллиза комплексов является оксид металла. Проведенные расчеты [43] показали, что РЛК в органической фазе в условиях проведения реакции не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,04 - 1,15$).

Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК М-ДФ-Ам наряду с рассчитанными значениями пределов определения элементов [44] представлены в табл. 1.

В целях оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni с ДФ и Ам изучено мешающее влияние посторонних ионов. Определению не мешают ионы щелочных, щелочноземельных металлов и РЗЭ. Мешающее влияние других ионов устраняли изменением рН среды, с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. В качестве маскирующих агентов исследованы сульфосалициловая, винная, лимонная, щавелевая и аскорбиновая кислоты, ЭДТА, гидроксиламин, перекись водорода (до 0,2 г в 25 мл фотометрируемого раствора) и тиомочевина (до 2 г в 25 мл).

Сравнение аналитических возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ДМБФ – ДМПФ – ДМЭФ – ДММФ – ДМФ (см. табл. 1).

Результаты исследований образования и экстракции РЛК М-ДФ-Ам, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых мето-

дик экстракционно-фотометрического определения ионов тяжелых металлов в почвах.

Определение меди (II). Димеркаптофенолы образуют окрашенные комплексы не только с медью, но и с рядом других элементов, поэтому, чтобы определение было селективным, необходимо поддержание определенного значения рН.

Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм меди из некарбонатных дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO₃. Соотношение по массе между почвой и раствором — 1:10. Время экстракции составляет 1 ч при взбалтывании на ротаторе (либо необходимо настаивание в течение суток). Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Если исходная вытяжка сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то для разрушения органических компонентов 20–50 мл исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляют 2 мл азотной кислоты (1:1) и 2 мл концентрированной перекиси во-

Таблица 1. Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК М-ДФ-Ам

Соединение	pH _{опт}	λ, нм	Δλ, нм	ε · 10 ⁴	lg β	Линейный динамический диапазон, мкг/мл	Уравнение градуировочной зависимости	ПО, нг/см ³
[Cu(ДММФ)(Фен)]	6,7 – 7,9	630	356	3,45	11,62	0,5 – 16	0,019 + 0,0502x	29,0
[Cu(ДММФ)(БФен)]	6,6 – 8,1	635	361	4,37	11,94	0,5 – 19	0,042 + 0,0596x	28,4
[Cu(ДММФ)(Дип)]	6,5 – 7,9	629	355	3,28	11,47	0,5 – 16	0,046 + 0,0440x	28,7
[Cu(ДМЭФ)(Фен)]	6,3 – 7,5	635	359	3,70	10,82	0,6 – 17	0,011 + 0,0565x	28,7
[Hg(ДМФ) ₂](дАн) ₂	3,0 – 4,0	465	195	3,20	7,05	0,5 – 13	0,023 + 0,0138x	36
[Hg(ДММФ) ₂](мАн) ₂	3,2 – 4,2	464	190	3,20	10,21	0,5 – 14	0,039 + 0,0121x	43
[Hg(ДМБФ) ₂](мАн) ₂	3,4 – 4,3	466	186	3,75	10,55	0,3 – 17	0,043 + 0,0144x	33
[VO(ДМЭФ)(Фен)]	6,7 – 7,5	625	349	3,71	8,49	0,2 – 18	0,056 + 0,0674x	35
[VO(ДМЭФ)(БФен)]	6,9 – 7,6	615	339	3,84	8,62	0,4 – 16	0,053 + 0,0717x	31
[VO(ДМЭФ)(Дип)]	6,6 – 7,4	620	342	3,62	8,54	0,2 – 16	0,059 + 0,0651x	35
[VO(ДМБФ)(Фен)]	7,0 – 7,9	630	354	3,85	8,50	0,3 – 18	0,053 + 0,0715x	31
[Mn(ДМПФ) ₂](АФ ₁ Н) ₂	5,6 – 6,5	474	196	3,65	11,5	0,4 – 19	0,014 + 0,065x	27
[Mn(ДМПФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5,6 – 6,6	474	196	3,69	11,6	0,4 – 18	0,082 + 0,059x	27
[Mn(ДМПФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	5,7 – 6,7	475	197	3,72	11,8	0,2 – 20	0,083 + 0,061x	27
[Fe(ДМБФ)(Фен) ₂]	6,0 – 7,5	580	300	3,91	18,95	0,4 – 22	0,045 + 0,0652x	34
[Fe(ДМБФ)(БФен) ₂]	5,9 – 7,4	586	306	4,40	19,28	0,4 – 22	0,059 + 0,0726x	27
[Fe(ДМБФ)(Дип) ₂]	5,8 – 7,2	578	298	3,55	17,92	0,5 – 20	0,065 + 0,057x	34
[Co(ДМФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	4,5 – 5,7	528	258	2,88	6,95	0,5 – 18	0,039 + 0,0254x	36
[Co(ДМФ) ₂](АФ ₅ Н) ₂	4,6 – 5,8	530	260	2,97	7,12	0,5 – 18	0,062 + 0,0143x	34
[Co(ДМБФ) ₂](ДФГН) ₂	5,0 – 6,6	570	290	3,23	9,84	0,5 – 16	0,054 + 0,0274x	36
[Ni(ДММФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5,5 – 6,3	530	256	3,35	9,96	0,5 – 16	0,063 + 0,0279x	36
[Ni(ДММФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	4,6 – 5,8	525	251	3,53	10,12	0,4 – 18	0,054 + 0,0306x	40
Ni(ДМЭФ)(о-АмРy) ₂	5,4 – 6,7	470	194	1,82	15,42	0,4 – 16	0,034 + 0,0158x	40
[Ni(ДМБФ)(о-ФДА) ₂]	5,5 – 6,8	478	198	2,16	14,89	0,5 – 15	0,032 + 0,0190x	39

дорода. Содержимое упаривают на водяной бане до влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку и в аликвотных частях определяют медь по предложенным методикам (табл. 2).

ЭДТА, винную, лимонную и аскорбиновую кислоты нельзя использовать в качестве маскирующих веществ, так как они маскируют также и медь. Фторид-ионы не влияют на экстракцию меди при самих высоких допустимых концентрациях. В связи с этим в опытах по экстракционно-фотометрическому определению меди в водную фазу вводили 5 мл 1 М раствора KF.

Определение ртути (II). Навеску почвы 20 г разлагают в конической колбе, снабженной обратным холодильником, добавлением 5–7 мл конц. H_2SO_4 и избытка мелкокристаллического $KMnO_4$, который добавляют малыми порциями при перемешивании. Колбу нагревают до выделения паров SO_3 , затем охлаждают и добавляют через холодильник 25 мл воды. Избыток $KMnO_4$ и оксидов марганца удаляют добавлением 3 %-ного раствора H_2O_2 . Переводят раствор в мерную колбу на 50 мл и доводят его объем до метки водой. Аликвотную часть (1 мл) помещают в делительную воронку и определяют ртуть по разработанным методикам и известным дитизионовым методом (табл. 3).

Таблица 2. Результаты определения меди (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Рубеановая кислота	3,9	$8,14 \pm 0,33$
	ДММФ-Фен	3,8	$8,20 \pm 0,34$
	ДММФ-БФен	3,5	$8,25 \pm 0,30$
	ДММФ-Дип	2,8	$8,24 \pm 0,25$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Рубеановая кислота	3,5	$15,45 \pm 0,56$
	ДММФ-Фен	4,2	$15,48 \pm 0,68$
Серые лесные	Рубеановая кислота	3,0	$18,89 \pm 0,59$
	ДМЭФ + Фен	2,9	$18,96 \pm 0,58$
Черноземы	Рубеановая кислота	3,3	$25,12 \pm 0,87$
	ДМФ + Фен	3,2	$25,08 \pm 0,84$
Каштановые	Рубеановая кислота	4,3	$19,34 \pm 0,87$
	ДММФ-БФен	4,1	$19,42 \pm 0,84$
	ДМЭФ + Фен	4,2	$19,45 \pm 0,85$

Определение ванадия. Тонко растертую в агатовой ступке навеску (0,5 г) прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч. По охлаждении плав растворяют смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO_3 и 15 мл конц. HCl в графитовой чашке при температуре 50–60 °С. Для удаления избытка фтороводорода три раза добавляют в раствор по 8 мл конц. HNO_3 и упаривают каждый раз до 5–6 мл. После этого раствор переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят его объем до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях раствора определяют ванадий по разработанным методикам. Алюминий маскируют 5 %-ным раствором малоновой кислоты. Мешающее влияние меди, железа, свинца, кобальта, никеля и некоторых других тяжелых металлов устраняют добавлением тиосульфат-иона.

Применение в качестве реагентов разбавленных растворов минеральных кислот не обеспечивает полного разложения пробы, но позволяет перевести в раствор основную часть соединений химических элементов техногенного происхождения.

Параллельно ванадий в почвах определяли 8-гидроксифинолиновым и формальдоксимным методами [12]. Результаты определения представлены в табл. 4.

Определение марганца. Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм марганца из некарбонатных дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO_3 . Массовое соотношение между почвой и раствором — 1:10, время экстракции составляет 1 ч при взбалтывании на ротаторе (либо необходимо настаивание в течение суток). Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Если исходная вытяжка

Таблица 3. Результаты определения ртути (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Дитизон	4,2	$0,065 \pm 0,003$
	ДМФ + дАн	3,5	$0,063 \pm 0,002$
	ДМБФ + мАн	3,7	$0,066 \pm 0,003$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Дитизон	3,5	$0,132 \pm 0,005$
	ДММФ + мАн	4,0	$0,135 \pm 0,006$
Серые лесные	Дитизон	3,0	$0,172 \pm 0,005$
	ДМБФ + мАн	2,8	$0,167 \pm 0,005$
Черноземы	Дитизон	3,3	$0,225 \pm 0,008$
	ДМФ + дАн	3,1	$0,221 \pm 0,007$
Каштановые	Дитизон	3,8	$0,172 \pm 0,007$
	ДММФ + мАн	3,7	$0,164 \pm 0,006$
	ДМБФ + мАн	3,6	$0,171 \pm 0,006$

сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то для разрушения органических компонентов 20 – 50 мл исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляют 2 мл азотной кислоты (1:1) и 2 мл концентрированной перекиси водорода. Содержимое упаривают на водяной бане до влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку. Добавляют 2 мл ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$) для связывания окрашенных ионов железа, а также для предупреждения гидролиза солей, образуемых ионами марганца высшей валентности. Мешающее влияние Cu (II) , Ni (II) и Co (II) устраняют добавлением цианида натрия. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку и определяют марганец по разработанным методикам (табл. 5).

Определение железа. Навеску почвы, тонко растертую в агатовой ступке (0,5 г), прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску растворяют смесью 16 мл конц. HF , 5 мл конц. HNO_3 и 15 мл конц. HCl в графитовой чашке при температуре 50 – 60 °С. Для удаления избытка фтороводорода три раза добавляют в раствор по 8 мл конц. HNO_3 и выпаривают каждый раз до 5 – 6 мл. После этого раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят его объем до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку, добавляют 1 М HCl

до получения pH 5 и 2,0 мл 0,01 М ДМБФ. После тщательного перемешивания прибавляют 2,2 мл 0,01 М Ам. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а общий объем — до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивают 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряют с использованием КФК-2 на длине волны 490 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 0,5 см. Содержание железа находят по градуировочному графику. Мешающее влияние Mn (II) , Co (II) , Ni (II) и Cd устраняют осаждением Fe (III) аммиаком. Результаты определения железа в почвах контролировали широкоприменяемыми фотометрическими методами [12]. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Определение кобальта. Навеску (1 – 2 г) тонко растертой почвы помещают в термостойкую широкогорлую колбу на 100 мл, ставят в холод-

Таблица 5. Результаты определения марганца (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почва	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Морская	8-Меркаптохинолин	4,7	275 ± 14
	ДМПФ + AF_1	4,2	269 ± 12
	ДМПФ + AF_2	3,9	278 ± 11
	ДМПФ + AF_3	3,7	276 ± 11
Плодо- родная	8-Меркаптохинолин	3,5	393 ± 14
	ДМПФ + AF_2	4,0	398 ± 17
Промыш- ленная	8-Меркаптохинолин	4,0	528 ± 22
	ДМПФ + AF_3	3,8	525 ± 21
Речная	8-Меркаптохинолин	3,3	332 ± 12
	Mn-ДМПФ- AF_3	3,5	328 ± 12

Таблица 4. Результаты определения ванадия (мг/кг) в почвах (глубина разреза — 10 – 20 см, $n = 6$; $P = 0,95$)

Почва	Реагент	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Морская	8-Гидроксифинолин	0,042	$(1,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
	Формальдоксим	0,051	$(1,14 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,034	$(1,15 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + Дип	0,032	$(1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
Плодо- родная	ДМБФ + Фен	0,038	$(1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
	8-Гидроксифинолин	0,045	$(1,59 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,048	$(1,64 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
	ДМБФ + Фен	0,044	$(1,63 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
Промыш- ленная	8-Гидроксифинолин	0,037	$(2,39 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,035	$(2,42 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
	ДМБФ + БФен	0,042	$(2,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$
Речная	8-Гидроксифинолин	0,053	$(1,43 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,039	$(1,45 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
	ДМБФ + Фен	0,042	$(1,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$

Таблица 6. Результаты определения железа (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почва	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Морская	Сульфосалици- ловая кислота	3,9	$(2,72 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
	Роданид-ион	4,2	$(2,70 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Фен	3,5	$(2,68 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Дип	2,7	$(2,69 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
Плодо- родная	Сульфосалици- ловая кислота	3,5	$(3,68 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Фен	4,0	$(3,64 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
Промыш- ленная	Сульфосалици- ловая кислота	3,0	$(5,10 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Дип	2,8	$(5,12 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
Речная	Сульфосалици- ловая кислота	3,3	$(3,25 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + БФен	3,1	$(3,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$

ную муфельную печь, повышают температуру до 450 – 500 °С и прокалывают не менее 3 ч. В охлажденную колбу с прокаленной почвой добавляют 5 мл конц. HNO_3 , 2 мл конц. H_2SO_4 , 2 мл H_2O_2 и осторожно нагревают на плитке до появления белых паров серного ангидрида, добавляют еще 3 – 4 раза концентрированную азотную кислоту и пергидроль, выпаривая каждый раз до появления паров; затем добавляют еще 0,5 мл конц. H_2SO_4 и 3 мл конц. HNO_3 и выпаривают досуха. После этого вносят 2 мл HClO_4 и выпаривают досуха, а затем дважды добавляют по 5 мл дистиллированной воды и выпаривают досуха для разрушения нитрозилсерной кислоты и удаления следов всех кислот. Остаток после разложения почвы смачивают не более 2 мл разбавленной HCl (1:1), растворяют в дистиллированной воде при нагревании и переносят в мерную колбу на 100 мл. Раствор охлаждают и доводят его объем до метки водой. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку и определяют кобальт по разработанным методикам (табл. 7). При использовании 0,01 М раствора ЭДТА определению не мешают Ti (IV), V (IV), Nb (V), Ta (V), Mo (VI), Fe (III) и Ni (II).

Определение никеля. Для определения подвижных соединений никеля используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8. Массовое соотношение между почвой и раствором — 1:10, время взаимодействия — 1 ч при взбалтывании на ротаторе (либо настаивание в течение суток). Метод пригоден для некарбонатных и карбонатных почв. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Для извлечения

доступных (кислоторастворимых) форм никеля из некарбонатных дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO_3 . Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку и определяют никель по разработанным методикам (табл. 8). Мешающее влияние Zn , Cd , Pd (II), Co (II) и Cu (II) устраняют путем маскирования 0,5 %-ным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 мл), а Fe (III) — 3 %-ным раствором NaF (1 мл).

Выводы

1. Физико-химическими методами исследовано комплексобразование Cu (II), Hg (II), V (IV), Mn (II), Fe (II, III), Co (II) и Ni (II) с различными димеркаптофенолами и гидрофобными аминами (ароматическими, гетероциклическими и гидроксилсодержащими).

2. Извлечение комплексов ионов металлов с ДФ и Ам в органическую фазу максимально при pH 3,0 – 8,1. За одну экстракцию М (II) извлекается хлороформом в виде РЛК на 98,4 – 99,6 %. Оптимальными для образования и экстракции этих соединений являются значения концентрации реагентов $(0,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$ (ДФ) и $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л (Ам).

3. Максимальный аналитический сигнал РЛК наблюдается на длине волны 464 – 630 нм.

4. На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционно-фотометрического определения ионов тяжелых металлов в различных образцах почвы с пределами определения элементов 27 – 43 нг/см³.

Таблица 7. Результаты определения кобальта (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	1-Нитрозо-2-нафтол	4,9	$3,20 \pm 0,16$
	ДМФ + AF_4	4,2	$3,33 \pm 0,15$
	ДМФ + AF_5	3,7	$3,20 \pm 0,12$
	ДМБФ + ДФГ	3,5	$3,15 \pm 0,12$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	1-Нитрозо-2-нафтол	4,5	$9,89 \pm 0,47$
	ДМФ + AF_5	4,2	$9,95 \pm 0,44$
Серые лесные	1-Нитрозо-2-нафтол	3,0	$13,15 \pm 0,41$
	ДМФ + AF_5	2,9	$12,96 \pm 0,39$
Черноземы	1-Нитрозо-2-нафтол	3,7	$15,75 \pm 0,61$
	ДМБФ + ДФГ	3,5	$15,68 \pm 0,57$
Каштановые	1-Нитрозо-2-нафтол	4,7	$11,60 \pm 0,57$
	ДМФ + AF_5	4,5	$11,58 \pm 0,55$
	ДМБФ + ДФГ	4,2	$12,61 \pm 0,55$

Таблица 8. Результаты определения никеля (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Диметилглиоксим	4,5	$5,87 \pm 0,27$
	8-Меркаптохинолин	4,2	$5,92 \pm 0,26$
	ДММФ + AF_2	4,3	$5,94 \pm 0,26$
	ДММФ + AF_3	2,8	$5,95 \pm 0,17$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Диметилглиоксим	4,7	$31,15 \pm 1,55$
	ДМЭФ + <i>o</i> -АмП	4,2	$31,20 \pm 1,40$
Серые лесные	Диметилглиоксим	4,0	$33,14 \pm 1,41$
	ДМЭФ + <i>o</i> -АмП	3,8	$32,96 \pm 1,35$
Черноземы	Диметилглиоксим	3,5	$43,23 \pm 1,65$
	ДМБФ + <i>o</i> -ФДА	3,9	$43,28 \pm 1,79$
Каштановые	Диметилглиоксим	4,4	$33,76 \pm 1,58$
	ДМБФ + <i>o</i> -ФДА	4,1	$33,81 \pm 1,47$
	ДМЭФ + <i>o</i> -АмП	3,9	$33,80 \pm 1,38$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения. — Новосибирск: Наука, 1991. — 151 с.
2. Кошелева Н. Е. Прогнозная модель миграции тяжелых металлов в агроландшафтах / Тезисы докл. Международного симпозиума «Тяжелые металлы в окружающей среде». Пущино, 1996. С. 146 – 147.
3. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. — М.: Наука, 1985. — 264 с.
4. Водяницкий Ю. Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах / Почвоведение. 2014. № 4. С. 420 – 432.
5. Пименова Е. В., Леснов А. Е. Химические методы в агроэкологическом мониторинге почвы: уч. пособие. — Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2008. — 145 с.
6. Алиева А. А., Мамедова М. Ф., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое определение железа (III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо]бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов / Вест. БГУ. 2006. № 2. С. 35 – 39.
7. Буддакова Н. С., Корнев В. И., Кропачева Т. Н. Моделирование равновесий в водных растворах солей никеля (II) в присутствии 2,2'-дипиридила / Вест. Удмуртского ун-та. Физика. Химия. 2012. № 4. С. 75 – 81.
8. Домина Г. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Цзидэ В. Синтез комплексов 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов / Ползуновский вест. 2008. № 3. С. 11 – 13.
9. Жаманбаева М. К., Абилова М. У., Мусабекова А. А., Шалдыбаева А. М. ИК-спектроскопическое исследование комплексов никеля с 2,2-дипиридилом и лимонной кислотой / Вест. КазНУ. Серия химическая. 2012. Т. 65. № 1. С. 58 – 61.
10. Корнев В. И., Семенова М. Г., Меркулов Д. А. Одно- и смешаннолигандные комплексы кобальта (II) и никеля (II) с нитрилотриуксусной кислотой и дикарбоновыми кислотами / Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 527 – 534.
11. Кулиев К. А., Вердизаде Н. А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) с 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами / Тезисы докладов Международного конгресса по химии гетероциклических соединений «Kost-2015». Москва, 2015. С. 457.
12. Марченко З., Бальцезак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: ВИНМ. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
13. Нагиев Х. Д., Еспанди Ф., Алиева Р. А. и др. Определение микроколичеств железа в фруктах / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 107 – 111.
14. Kuliyev K. A., Verdizade N. A., Efendieva N. N., Shiraliev S. M. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) in natural samples using 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline / Int. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 13. N 1. P 151 – 167.
15. Рустамов Н. Х., Алиева А. А., Агамалиева М. М. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с ароматическими диаминами и динитробензоласалициловой кислотой / Журн. хим. проблем. 2003. № 2. С. 83 – 86.
16. Рустамов Н. Х., Багбанлы С. И., Рустамова У. Н. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с ароматическими диаминами и 2,4-динитробензоласопирокатенином / Азербайджанский хим. журн. 2013. № 4. С. 35 – 43.
17. Рустамов Н. Х., Керимова А. А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными саллициловой кислоты / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 3 – 8.
18. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S., et al. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. Vol. 8. N 9. P 3709 – 3718.
19. Салахова Ф. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта с 1-окси-2-нафтойной кислотой и анилином / Азербайджанский хим. журн. 2011. № 4. С. 184 – 190.
20. Самарина Т. О., Иванов В. М., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики комплексов переходных металлов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностно-активных веществ / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 364.
21. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone / J. Environ. Manage. 2008. Vol. 88. N 4. P 729 – 736.
22. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., et al. Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples / Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28. N 3. P 373 – 378.
23. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium / J. Anal. Lett. 2003. Vol. 36. N 3. P 699 – 717.
24. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone / J. Trace Elements Med. Biol. 2008. Vol. 22. P 285 – 295.
25. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi, Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol / Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. Vol. 22. N 3. P 323 – 329.
26. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with bromopirogallol red in micellar media / J. Chem. Soc. Pak. 2006. Vol. 22. N 5. P 444 – 447.
27. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel / Talanta. 2005. Vol. 66. N 1. P 40 – 44.
28. Магеррамов А. М., Вердизаде Н. А., Кулиев К. А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и аминифенолами / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 12. С. 1276 – 1281.
29. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols / Am. J. Anal. Chem. 2015. Vol. 6. N 9. P 746 – 756.
30. Магеррамов А. М., Вердизаде Н. А., Кулиев К. А. Изучение реакции комплексообразования меди (II) с 2,6-димеркаптофенолом и его производными в присутствии аминифенолов / Вест. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4. 2016. Т. 3(61). № 2. С. 211 – 223.
31. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines / Am. J. Chem. 2016. Vol. 6. N 4. P 95 – 103.
32. Kuliev K. A., Aliev S. G., Suleymanova E. I. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) using dithiolphenols and hydrofobic amine / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2018. Vol. 9. N 6. P 2211 – 2220.
33. Кулиев К. А. Димеркаптофенолы как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения железа (III) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 17 – 24.
34. Кулиев К. А., Сулейманова Г. С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия в природных объектах / Вода: химия и экология. 2017. № 4. С. 77 – 85.
35. Кулиев К. А., Вердизаде Н. А. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов Fe, Co и Ni с димеркаптофенолами и гетероциклическими аминами / Изв. Саратовского ун-та. Серия Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. № 3. С. 247 – 262.
36. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. N 9. P 3709 – 3718.

37. Коростелев П. Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Изд-во АН СССР, 1964. — 401 с.
38. А. с. № 595304. 2,6-Димеркапто-4-трет-бутилфенол, как ингибитор окисления углеводов / Фарзалиев В. М., Кулиев Ф. А., Джафарова Н. А. и др.; опубл. 28.02.78.
39. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. — Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского гос. ун-та, 2009. — 118 с.
40. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984. — 336 с.
41. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
42. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Труды комиссии по аналит. химии АН СССР. Т. 17. — М.: Наука, 1969. С. 22 – 27.
43. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфогаллейнами / Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007.
44. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). — М.: Высшая школа, 1991. С. 250.

REFERENCES

1. Il'in V. B. Heavy metals in the soil-plant system. — Novosibirsk: Nauka, 1991. — 151 p. [in Russian].
2. Koshcheleva N. E. Forecast model of migration of heavy metals in agrolandscapes / Proc. of International Congress "Heavy metals in the environment". Pushchino, 1996. P. 146 – 147 [in Russian].
3. Kovda V. A. Biogeochemistry of the soil cover. — Moscow: Nauka, 1985. — 264 p. [in Russian].
4. Vodynitsky Yu. N. Natural and technogenic compounds of heavy metals in soils / Pochvovedenie. 2014. N 4. P. 420 – 432 [in Russian].
5. Pimenova E. V., Lesnov A. E. Chemical methods in agroecological monitoring of soil. — Perm': FGOU VPO Permskaya GSKHA, 2008. — 145 p. [in Russian].
6. Aliyeva A. A., Mamedova M. F., Chyragov F. M. Spectrophotometric determination of iron (III) with bis [2,3,4-trihydroxyphenylazo]benzidine and hydrophobic amines in the form of mixedligand complexes / Vestnik BGU. 2006. N 2. P. 35 – 39 [in Russian].
7. Buldakova N. S., Kornev V. I., Kropacheva T. N. Modeling of equilibria in aqueous solutions of nickel (II) salts in the presence of 2,2'-dipyridyl / Vestn. Udmurt. Univ. Fiz. Khim. 2012. N 4. P. 75 – 81 [in Russian].
8. Domina G. A., Potapov A. S., Khlebnikov A. I., Tszidé V. Synthesis of Complexes of 1,3-Bis (Pyrazol-1-yl) Propanes with Transition Metals Ions / Polzunov. Vestn. 2008. N 3. P. 11 – 13 [in Russian].
9. Zhamanbayeva M. K., Abilova M. U., Musabekova A. A., Shaldybayeva A. M. IR-Spectroscopic study of nickel complexes with 2,2-dipyridyl and citric acid / Vestn. KazNU. Ser. Khim. 2012. Vol. 65. N 1. P. 58 – 61 [in Russian].
10. Kornev V. I., Semenova M. G., Merkulov D. A. Homo- and heteroleptic cobalt (II) and nickel (II) complexes with nitrilotriacetic and dibasic carboxylic acids / Rus. J. Coord. Chem. 2009. Vol. 35. N 7. P. 519 – 525.
11. Kuliyev K. A., Verdizade N. A. Spectrophotometric study of nickel (II) complexes with 2,6-dimercapto-4-ethylphenol and heterocyclic diamines / Proc. of International Congress on Heterocyclic Chemistry "Kost-2015", Moscow, 2015. P. 457.
12. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. Spectrophotometry methods in UV and visible regions in inorganic analysis. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. — 711 p. [in Russian].
13. Nagiyev Kh. D., Espandi F., Alieva R. A., et al. Determination of the microquantities of iron in fruits / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 1. P. 107 – 111 [in Russian].
14. Kuliyev K. A., Verdizade N. A., Efendieva N. N., Shiraliyeva S. M. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) in natural samples using 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline / Int. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 13. N 1. P. 151 – 167.
15. Rustamov N. Kh., Aliyeva A. A., Agamaliyeva M. M. Extraction-photometric determination of iron (III) with aromatic diamines and dinitrobenzenazosalicylic acid / Zh. Khim. Probl. 2003. N 2. P. 83 – 86 [in Russian].
16. Rustamov N. Kh., Bagbanly S. I., Rustamova U. N. Extraction-photometric determination of cobalt (II) with aromatic diamines and 2,4-dinitrobenzenazopyrocatechin / Azerb. Khim. Zh. 2013. N 4. P. 35 – 43 [in Russian].
17. Rustamov N. Kh., Keramova A. A. Extraction-photometric determination of iron (III) with heterocyclic diamines and azoxy derivatives of salicylic acid / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 5. P. 3 – 8 [in Russian].
18. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S., et al. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. Vol. 8. N 9. P. 3709 – 3718.
19. Salakhova F. I. Spectrophotometric study of the complexation of cobalt with 1-hydroxy-2-naphthoic acid and aniline / Azerb. Khim. Zh. 2011. N 4. P. 184 – 190 [in Russian].
20. Samarina T. O., Ivanov V. M., Figurovskaya V. N. Optical and chromaticity parameters of transition metal complexes with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid in the presence of surfactants / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 4. P. 321 – 329.
21. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone / J. Environ. Manage. 2008. Vol. 88. N 4. P. 729 – 736.
22. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., et al. Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples / Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28. N 3. P. 373 – 378.
23. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium / J. Anal. Lett. 2003. Vol. 36. N 3. P. 699 – 717.
24. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone / J. Trace Elements Med. Biol. 2008. Vol. 22. P. 285 – 295.
25. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi, Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol / Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. Vol. 22. N 3. P. 323 – 329.
26. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with bromopirrogallol red in micellar media / J. Chem. Soc. Pak. 2006. Vol. 22. N 5. P. 444 – 447.
27. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel / Talanta. 2005. Vol. 66. N 1. P. 40 – 44.
28. Magerramov A. M., Verdizade N. A., Kuliyev K. A. Extraction-spectrophotometric determination of vanadium using 2,6-dithiol-4-*tert*-butylphenol and aminophenols / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 12. P. 1159 – 1164.
29. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols / Am. J. Anal. Chem. 2015. Vol. 6. N 9. P. 746 – 756.
30. Magerramov A. M., Verdizade N. A., Kuliyev K. A. Complex formation of copper (II) with 2,6-dimercaptothiophenol and its derivatives in the presence of aminophenols / Vestn. SPbU. Ser. 4. 2016. Vol. 3(61). N 2. P. 211 – 223 [in Russian].
31. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2,6-dithiolphe-

- nol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines / Am. J. Chem. 2016. Vol. 6. N 4. P 95 – 103.
32. **Kuliev K. A., Aliev S. G., Suleymanova E. I.** Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) using dithiolphenols and hydrofobic amine / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2018. Vol. 9. N 6. P 2211 – 2220.
33. **Kuliyev K. A.** Dimercaptophenols as analytical reagents for extraction-photometric determination of iron (III) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 17 – 24 [in Russian].
34. **Kuliyev K. A., Suleymanova G. S.** Extraction-spectrophotometric determination of vanadium in environmental samples / Voda: Khim. Ékol. 2016. Vol. 82. N 8. P 24 – 29 [in Russian].
35. **Kuliyev K. A., Verdizade N. A.** Synthesis and structure of mixed ligand complexes of Fe, Co and Ni with dimercaptophenols and heterocyclic amines / Izv. Saratov. Univ. Ser. Khim. Biol. Ékol. 2017. Vol. 17. N 3. P 247 – 262 [in Russian].
36. **Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S.** Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. N 9. P 3709 – 3718.
37. **Korostelev P. T.** Preparation of solutions for chemical analytical work. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1964. — 401 p. [in Russian].
38. USSR Inventor's certificate N 595304. 2,6-dimercapto-4-*tert*-butylphenol, as an inhibitor of hydrocarbon oxidation / Farzaliyev V. M., Kuliyev F. A., Dzhaferova N. A., et al.; Publ. 28.02.78 [in Russian].
39. **Anisimova N. A.** Identification of organic compounds. — Gorno-Altaysk: RIO Gorno-Altaysk. Gos. Univ., 2009. — 118 p. [in Russian].
40. **Ioffe B. V., Kostikov R. R., Razin V. V.** Physical methods for determining the structure of organic compounds. — Moscow: Vysshaya shkola, 1984. — 336 p. [in Russian].
41. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** Practical guidance on photocolometric and spectrophotometric methods of analysis. — Leningrad: Khimiya, 1986. — 432 p. [in Russian].
42. **Nazarenko V. A.** Interaction of ions of polyvalent elements with organic reagents / Proc. of the Commission on Analytical Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR. Vol. 17. — Moscow: Nauka, 1969. P. 22 – 27 [in Russian].
43. **Akhmedli M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov E. A.** About the chemistry of the interaction of gallium ions with some sulfophthalenes / Zh. Neorg. Khim. 1974. Vol. 19. N 8. P 2007 [in Russian].
44. **Dorokhova E. N., Prokhorova G. V.** Analytical chemistry (physical and chemical methods of analysis). — Moscow: Vysshaya shkola, 1991. P. 250 [in Russian].