

УДК 543.42.062:546.62

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА (II) С 2-ГИДРОКСИ-5-ХЛОРТИОФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

© А. З. Залов¹

Статья поступила 26 августа 2014 г.

Изучены комплексообразование марганца (II) с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и аминифенолами и оптические характеристики образующихся комплексов, определены их молярные коэффициенты поглощения. Предложенная методика экстракционно-фотометрического определения Mn (II) апробирована при анализе стандартных образцов сплавов, а также образцов питьевой воды и листьев петрушки.

Ключевые слова: комплексообразование; экстракция; хлороформ; марганец; 2-гидрокси-5-хлортиофенол; Закон Бера.

В природе марганец редко встречается в свободном состоянии, но очень распространен в виде соединений в различных минералах. В малых количествах некоторые соединения марганца находятся в организмах человека, животных, насекомых, а также в бактериях и растениях.

Комплексы марганца (II) термодинамически менее устойчивы, чем аналогичные соединения других двухвалентных переходных металлов. Все полосы *d-d*-переходов в спектрах поглощения комплексов марганца являются весьма слабыми, поляризующее действие центрального иона на лиганд также слабо, в связи с чем интенсивность полос переноса заряда невысока. По этой причине число органических реагентов, пригодных для фотометрического определения марганца, ограничено [1 – 2].

Для марганца характерны координационные числа 6 и 4. Катион Mn^{2+} , обладая наполовину заполненной *3d*-орбиталью (*3d⁵*), проявляет большую устойчивость; соединения сильно парамагнитны, окрашены в розовый цвет, имеют отчетливо выраженный основной характер, окисляются только энергичными окислителями. Mn^{2+} как жесткая кислота образует прочные комплексы с жесткими льюисовыми основаниями, такими как простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорорганических кислот и другими

кислородсодержащими лигандами [3]. Для Mn^{2+} характерно и образование однородно- и разнолигандных комплексов с реагентами, содержащими одновременно или в разнородных лигандах донорные атомы N и O или S и O. Для повышения чувствительности и избирательности определения элементов большое значение приобрели разнолигандные комплексы (РЛК) металлов [4 – 7].

В настоящей работе предложена экстракционно-фотометрическая методика определения марганца с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом (H_2L) и аминифенолами в природных и промышленных объектах. Использовали такие аминифенолы (АФ), как 2-(N,N-диэтиламинометилтио)-4-метоксифенол (AF_1), 2-(N,N-дибутиламинометилтио)-4-метоксифенол (AF_2), 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (AF_3), 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (AF_4), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (AF_5), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (AF_6) и 4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол (AF_7).

Реагент синтезирован по методике, изложенной в работах [8, 9], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Вычислено, %: 44,58 C; 3,74 H; 19,83 S; 21,93 Cl; найдено, %: 44,39 C; 3,62 H; 19,69 S; 21,84 Cl. ИК-спектр, cm^{-1} : 2580 – 2600 (–SH); 3200 – 3600 (–OH); 1400 – 1640 (Ar) [10].

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Республика Азербайджан;
e-mail: zalov1966@mail.ru

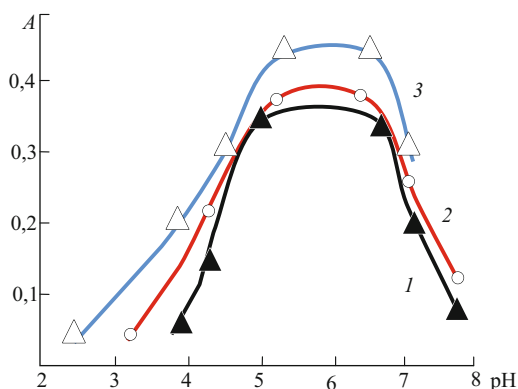


Рис. 1. Влияние pH водной фазы на образование и экстракцию РЛК Mn (II) с L и АФ: 1 — Mn (II)-L; 2 — Mn (II)-L-АФ; 3 — Mn (II)-L-АФ₂ [$C_{\text{Mn(II)}} = 3,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_L = (1,12 - 1,16) \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{АФ}} = (0,92 - 0,96) \cdot 10^{-3}$ моль/л; КФК-2; $\lambda = 400$ нм; $l = 0,5$ см]

В работе использовали 0,01 М растворы L и АФ в CHCl_3 . Исходный раствор (0,1 мг/мл) Mn (II) готовили растворением в горячей воде 0,369 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [11]. Концентрацию раствора Mn (II) устанавливали гравиметрически [1]. Для создания необходимых значений pH использовали 0,1 М HCl и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 1 – 8), pH растворов контролировали с помощью иономера И-120.2 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 и спектрофотометре СФ-26 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 0,5 и 1,0 см соответственно. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества KCl. Применяемые кислоты, основания, соли, органические растворители соответствовали маркам чда или хч. Объемное соотношение фаз не превышало 1:5 ($\text{CHCl}_3:\text{H}_2\text{O}$). После расслаивания водную фазу отделяли и определяли марганец фотометрически с антрапиловой кислотой [1]. Содержание марганца в органической фазе рассчитывали по разности. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения ($D = [\text{Mn}]_{\text{о}}/[\text{Mn}]_{\text{в}}$) и степенью экстракции ($R, \% = 100D/(D + V_{\text{в}}/V_{\text{о}})$) [12].

При однократной экстракции хлороформом в виде РЛК извлекают 97,8 – 99,2 % Mn (II). Исследовали влияние АФ на комплексообразование Mn (II) с L в широком интервале pH (рис. 1). Показано, что при pH

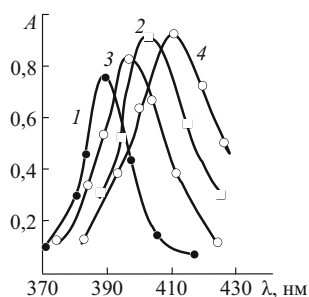


Рис. 2. Спектры поглощения РЛК Mn (II)-L-АФ: 1 — АФ₁; 2 — АФ₂; 3 — АФ₃; 4 — АФ₄ [$C_{\text{Mn(II)}} = 3,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_L = (1,12 - 1,16) \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{АФ}} = (0,92 - 0,96) \cdot 10^{-3}$ моль/л; СФ-26; $l = 1,0$ см]

4,9 – 6,5 под влиянием АФ аналитические характеристики определения марганца (II) по реакции с L улучшаются (табл. 1). Для уточнения характера взаимодействия исследована система Mn (II)-АФ в присутствии и в отсутствие L при pH 4,9 – 6,5: показано, что в системе Mn (II)-АФ комплексные соединения не образуются, однако в результате влияния АФ в спектре однолигандного комплекса (ОРК) $\text{Mn}(\text{HL})_2$ наблюдаются bathochromные эффекты. На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что при pH 4,9 – 6,5 АФ не влияет на координационную сферу Mn (II), а влияет на L, т.е. реализуется межлигандное взаимодействие. Из табл. 1 видно, что при переходе от ОРК к РЛК чувствительность определения по реакции комплексообразования возрастает и можно определить более низкие содержания Mn (II).

Максимальное светопоглощение наблюдается при 380 – 410 нм (см. рис. 2); L имеет максимум светопоглощения при 283 нм. Bathochromный сдвиг составляет 97 – 123 нм. Молярные коэффициенты поглощения колеблются в интервале $(2,10 - 2,45) \cdot 10^4$. Для полного образования РЛК Mn (II)-L-АФ требуются 31 – 32- и 25 – 26-кратные избытки L и АФ соответственно. РЛК Mn (II)-L-АФ образуются практически мгновенно, устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца.

Молярное соотношение Mn (II):L:АФ установлено методами Старика – Барбанеля, сдвига равновесия и Асмуса [13]. Кривые $1/V_R^n = f(1/m_A)$, построенные для различных значений n, показывают, что соотношение Mn (II):L:АФ = 1:2:2 (в случае АФ₃ и АФ₄ Mn (II):L:АФ = 1:2:1) (рис. 3). Методом Назаренко [14] установлено, что комплексообразующей формой марганца являются ионы Mn^{2+} . Определением степени

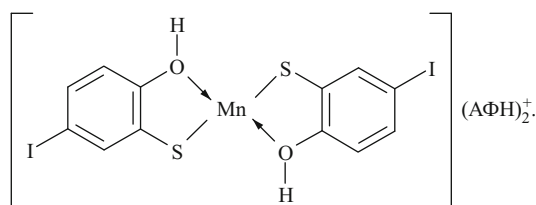
Таблица 1. Аналитические характеристики определения Mn (II) по реакциям образования различных РЛК

АФ	Состав Mn:L:АФ	pH _{об}	pH _{отг}	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	lg β	lg K_p	lg $K_{\text{эк}}$	R, %	D	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
—	1:2	3,9 – 7,8	5,0 – 6,6	380	97	1,9	10,8	5,79	9,43	96,1	98,56	0,25 – 20
АФ ₁	1:2:2	3,1 – 7,8	5,1 – 6,5	390	107	2,10	12,4	7,83	11,39	97,8	177,8	0,34 – 20
АФ ₂	1:2:2	2,4 – 7,3	5,4 – 6,5	406	123	2,40	11,9	7,52	10,61	98,1	206,5	0,29 – 21
АФ ₃	1:2:1	2,9 – 7,7	4,9 – 6,2	395	112	2,27	12,2	8,67	11,60	98,4	246,0	0,30 – 22
АФ ₄	1:2:1	1,9 – 7,3	4,9 – 6,1	410	117	2,45	11,7	8,35	12,75	98,5	262,7	0,26 – 23
АФ ₅	1:2:2	2,9 – 8,0	4,9 – 6,0	398	115	2,20	12,0	6,57	10,98	98,7	303,7	0,28 – 22
АФ ₆	1:2:2	3,0 – 7,8	4,9 – 6,1	390	107	2,15	12,5	6,57	10,98	98,7	303,7	0,28 – 22
АФ ₇	1:2:2	2,9 – 7,4	4,9 – 6,2	380	97	2,08	13,0	7,60	12,85	98,7	303,7	0,35 – 22

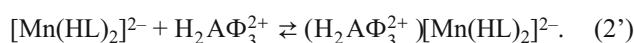
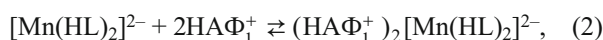
полимеризации [15] установлена мономерность ($\gamma = 0,87 - 1,05$) комплекса в органической фазе.

ИК-спектры обезвоженного и спрессованного в таблетки с КВг комплекса марганца (II) с L и АФ₁ зарегистрировали в области 400 – 4000 см⁻¹ с помощью спектрометра Specord M-80. Полоса поглощения при 2410 – 2415 см⁻¹ указывает на координацию АФ₁ в протонированном виде [10]. Исчезновение полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемое в спектре L, говорит о том, что группы -SH участвуют в образовании комплекса. Уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200 – 3600 см⁻¹ с максимумом при 3460 см⁻¹ и появление полосы в области 3050 – 3150 см⁻¹ показывают, что группы -ОН принимают участие в образовании координационной связи.

Исходя из полученных данных, структуру комплекса Mn (II) (в случае АФ₁, АФ₂, АФ₅, АФ₆ и АФ₇) можно представить следующим образом:



На основании определения молярных соотношений реагирующих компонентов и учета ионного состояния можно предположить, что реакции марганца (II) с L (H₂L) и АФ протекают следующим образом:



Уравнение (2) соответствует взаимодействию $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^{2-}$ с катионом HAF_1^+ (АФ₁, АФ₂, АФ₅, АФ₆ и АФ₇), а уравнение (2') — с $\text{H}_2\text{AF}_3^{2+}$ (АФ₃ и АФ₄). Константы равновесия вычисляли по уравнениям

$$\lg K_{\text{равн}} = \lg D - 2 \lg [\text{HAF}_1^+], \quad (3)$$

и (в случае АФ₃ и АФ₄)

$$\lg K_{\text{равн}} = \lg D - \lg [\text{H}_2\text{AF}_3^{2+}]. \quad (3')$$

Константы экстракции рассчитывали по уравнениям

$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2 \lg [\text{HL}^-] - 2 \lg [\text{HAF}_1^+], \quad (4)$$

$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2 \lg [\text{HL}^-] - \lg [\text{H}_2\text{AF}_3^{2+}]. \quad (4')$$

Результаты вычисления констант равновесия и экстракции наряду с константами устойчивых комплексов ($\lg \beta$) приведены в табл. 1.

Установлены интервалы концентрации, в которых соблюдается закон Бера (см. табл. 1). Открываемый минимум экстракционно-фотометрических методик определения Mn (II), рассчитанный согласно работе [13], составляет 0,014 – 0,023 мкг/мл. По чувствительности методики экстракционно-фотометрическо-

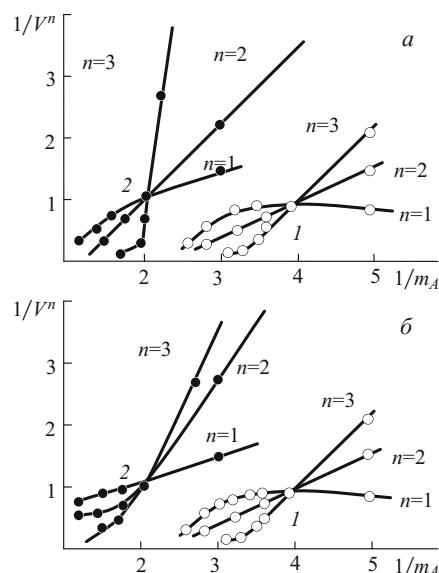


Рис. 3. Определение состава комплексов методом Асмуса: 1 — L; 2 — АФ; а — Mn (II)-L-АФ; б — Mn (II)-L-АФ₃ [$C_{\text{Mn(II)}} = 3,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_L = (1,12 - 1,16) \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{АФ}} = (0,92 - 0,96) \cdot 10^{-3}$; СФ-26; $l = 1,0$ см]

го определения марганца можно расположить в ряд: АФ₄ > АФ₂ > АФ₃ > АФ₅ > АФ₆ > АФ₁ > АФ₇.

Определению марганца (II) в виде РЛК Mn (II)-L-АФ₁ не мешают кратные количества следующих элементов: Li, Na, K (3000); РЗЭ, Cl⁻, NO₃⁻ (1000); Ca, Ba, Sr (550); Cd, Mg (200); Hg (II), Zn (120); Co (II), Ni (II), Fe (II), Fe (III), U (VI) (100); Cu (II), Pb (II), Cr (III) (80); Al, Ga, In, Bi (III), Sb (III), Zr (IV), Hf (IV) (110); Ti (IV), Nb (V), Ta (V) (80); V (V), Mo (VI), W (VI) (70).

Данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения Mn (II), использующих известные реагенты, и предлагаемых авторами, приведены в табл. 2. Из нее видно, что в присутствии третьих компонентов максимум светопоглощения смещен в длинноволновую область спектра, молярный коэффициент поглощения намного превышает молярные коэффициенты поглощения других комплексов [1, 16 – 17], значение pH реакции сдвинуто в более кислую область [1, 16 – 17], что повысило избирательность определения Mn (II).

Методики экстракционно-фотометрического определения Mn (II) с L и АФ апробированы при анализе стандартного образца, питьевых вод, листьев петрушки. Контрольными при этом служили методики определения марганца с 2,2'-дипиридилем и ализарином желтым Ж [17], 8-оксихинолином и 8-меркаптохинолином [1].

Определение марганца в стандартных образцах сплавов. Анализировали сплавы, содержащие (%): А-195-3 — 11,3 Si, 0,3 Mn, 0,6 Fe, 0,23 Zn, 0,14 Cu, 0,08 Ti, 0,17 Mg, ост. — Al; А-195-4 — 12,3 Si, 0,13 Mn, 0,9 Fe, 0,3 Zn, 0,11 Cu, 0,2 Ti, 0,12 Mg, ост. — Al; А-195-5 — 13,2 Si, 0,08 Mn, 1,1 Fe, 0,38 Zn, 0,04 Cu, 0,4 Ti, 0,09 Mg, ост. — Al. Навески массой 0,1 – 0,5 г

растворяли в 5 мл HCl (1:1) + 1 – 2 мл HNO₃ (1:1) при 50 °С, переводили в колбу вместимостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Аликвотную часть помещали в делительную воронку, марганец определяли фотометрически с L + АФ (в случае А-195-3 и А-195-5 — с АФ₁, АФ₂, АФ₃; в случае А-195-4 — с АФ₁, АФ₃, АФ₄) и Dip + АлЖ [17], Ох [1]. Для установления достоверности полученных результатов проведена статистическая обработка [13, 19]. Показано, что методики не содержат систематических погрешностей, так как истинное содержание марганца не выходит за пределы установленного интервала.

Результаты представлены в табл. 3.

Определение марганца в питьевой воде [20]. Пробы воды (2 л) упаривали до объема 50 мл с добавлением 0,1 М HCl до значения pH 4,3 – 6,8. Аликвотную часть (20 мл) вносили в экстракционный сосуд, вводили $n \cdot 10^3$ избыток PO₄³⁻ для маскирования Fe³⁺, Mn (II) определяли с L + АФ (АФ₁, АФ₂, АФ₃, АФ₄) и Dip + АлЖ [17], Ох, мОх [1].

Определение марганца в листьях петрушки. Растительную пробу готовили по методике [21]. Способ

сухой минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания проб растения в муфельной печи при контролируемом температурном режиме.

Охлажденную до комнатной температуры золу смачивали по каплям HNO₃ (1:1), выпаривали на водяной бане, помещали в муфельную печь, доводя ее температуру до 300 °С, и выдерживали 30 мин. Этот цикл может быть повторен несколько раз до получения золы цвета, близкого к белому, без обугленных частиц. Мешающее влияние железа устраняли введением аскорбиновой кислоты. Добавление лимонной кислоты предотвращало взаимодействие L с вольфрамом. Мешающее влияние меди устраняли путем связывания ее в комплекс с иодидом. После этого раствор переводили в мерную колбу объемом 100 мл, доводя объем до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть помещали в делительную воронку и определяли марганец с L + АФ (АФ₁, АФ₂, АФ₄) и Ох, мОх [1] (см. табл. 3).

Таким образом, изучено комплексообразование Mn (II) с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом. Марганец (III)

Таблица 2. Аналитические характеристики некоторых методик фотометрического определения марганца (II)

Реагенты	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	lg β	R, %	D	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	Литература
L	5,0 – 6,6	380	97	1,9	10,8	96,1	8,56	0,25 – 20	Данное исследование
L + АФ ₁	5,1 – 6,5	390	107	2,10	12,4	97,8	177,8	0,34 – 20	
L + АФ ₂	5,4 – 6,5	406	123	2,40	11,9	98,1	206,5	0,29 – 21	
L + АФ ₃	4,9 – 6,2	395	112	2,27	12,2	98,4	246,0	0,30 – 22	
L + АФ ₄	4,9 – 6,1	410	117	2,45	11,7	98,5	262,7	0,26 – 23	
BFen + АлЖ	6,7	370	20	1,45	8,2	98,9	192	—	[16]
BFen + АлР	8,3	390	20	2,27	7,2	99,0	199	1 – 22,5	[16]
Fen + АлЖ	10	370	20	1,12	9,17	98,8	161	—	[18]
Fen + АлР	9,1	390	20	1,95	8,01	98,8	162	0,5 – 20	[18]
Dip + АлЖ	11	360	10	1,01	6,7	98,4	125	—	[17]
Dip + АлР	8,8	380	20	1,15	5,3	—	—	—	[17]
Ох	7,2 – 12,5	395	—	0,85	—	—	—	—	[1]
мОх	6,0 – 6,5	413	—	0,70	—	—	—	—	[1]

Примечание. BFen — 4,7-дифенилфенантролин; Fen — 1,10-фенантролин; Dip — 2,2'-дипиридил; АлЖ — ализарин желтый Ж; АлР — ализарин желтый Р; Ох — 8-оксихинолин; мОх — 8-меркаптохинолин.

Таблица 3. Результаты определения марганца в промышленных и природных материалах

Анализируемый материал	Найдено марганца, $\bar{X} \pm t_p S / \sqrt{n}$, % (S_p)						
	L + АФ ₁	L + АФ ₂	L + АФ ₃	L + АФ ₄	Ох	мОх	Dip + АлЖ
Стандартный образец							
А-195-3	0,300 ± 0,002 (0,034)	0,300 ± 0,004 (0,035)	0,290 ± 0,005 (0,025)	—	0,300 ± 0,004 (0,023)	—	0,310 ± 0,003 (0,054)
А-195-4	0,130 ± 0,005 (0,042)	—	0,129 ± 0,008 (0,050)	0,130 ± 0,002 (0,071)	0,130 ± 0,002 (0,037)	—	0,129 ± 0,005 (0,069)
А-195-5	0,079 ± 0,001 (0,066)	0,080 ± 0,006 (0,073)	0,079 ± 0,007 (0,063)	—	0,079 ± 0,006 (0,012)	—	0,080 ± 0,001 (0,015)
Питьевая вода	0,019 ± 0,004 (0,039)	0,018 ± 0,006 (0,058)	0,020 ± 0,002 (0,069)	0,018 ± 0,005 (0,056)	0,017 ± 0,007 (0,045)	0,018 ± 0,005 (0,038)	0,020 ± 0,003 (0,034)
Растения	0,239 ± 0,004 (0,047)	0,239 ± 0,004 (0,061)	—	0,239 ± 0,004 (0,068)	0,239 ± 0,003 (0,030)	0,239 ± 0,004 (0,039)	—

Примечание. Содержание марганца в питьевой воде указано в мг/л; в листьях петрушки — в мг/кг.

образует разнолигандные комплексы с соотношением компонентов 1:2:2 и 1:2: 1 при pH 4,9 – 6,5. Степень извлечения комплексов хлороформом составляет 97,8 – 99,2 %. Исследованы оптические характеристики комплексов ($\lambda_{\text{max}} = 380 - 410$ нм), определены их молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon = (2,10 - 2,45) \cdot 10^4$). Предложена методика экстракционно-фотометрического определения Mn (II), которая апробирована при анализе стандартных образцов сплавов, а также образцов питьевой воды и листьев петрушки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. — М.: Наука, 1974. — 315 с.
2. Хольцбахер З., Дивин Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Мир, 1979. — 753 с.
3. Рустамов Н. Х., Велиева Г. Г. Синтез и исследование координационного соединения марганца (II) с 1,10-фенантролином и ализаринным желтым Р / Азерб. хим. журн. 2010. № 3. С. 44 – 47.
4. Петрухин О. М. Координационная химия и аналитические методы разделения металлов / Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 725.
5. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. — М.: Химия, 1983. — 221 с.
6. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
7. Лукачина В. В. Межлигандные связи в разнолигандных комплексах / Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 4. С. 419 – 429.
8. Хо Вьет Куй, Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Смешанолигандные комплексы в системах цирконий (гафний) 4-(2-пиридилазо)резорцин — уксусная кислота (ее хлорпроизводные) / Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 2. С. 299 – 307.
9. Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Фотометрическое определение меди (II) в нефтяных шламах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 9. С. 22 – 25.
10. Гаджиева С. Р., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Комплексообразование меди (II) с 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]пентадионом-2,4 в присутствии дифенилгуанидина / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 12. С. 18 – 20.
11. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Халафова Н. К. и др. Исследование комплексообразования меди (II) с 2,6-дитио-4-третбутилфенолом и дифенилгуанидином / Азерб. хим. журн. 2000. № 1. С. 33 – 36.
12. Вердизаде Н. А., Амрахов Т. И., Кулиев К. А., Залов А. З. 2-окси-5-хлортио-фенол как новый аналитический реагент для определения ванадия, молибдена и вольфрама / Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1042 – 1046.
13. Залов А. З., Вердизаде Н. А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 3. С. 230 – 236.
14. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Амрахов Т. И., Кулиев К. А. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена с 2-окси-5-хлортиофенолом и дифенилгуанидином в виде разнолигандного комплекса / Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 43. С. 371 – 375.
15. Gavazov K. V. Nitroderivatives of catechol: from synthesis to application / Acta Chim. Slov. 2012. Vol. 59. N 1. P. 1 – 17.
16. Гавазов К. В., Димитров А. Н., Лекова В. Д. Применение тетразолиевых солей в неорганическом анализе / Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 187 – 199.
17. Ngoc Thu L., Ngoc Thiem L., Anh Tuan V. Research Complex ion formation of tungsten (VI) with methyl violet 2B reagent (M2B) in environmental water-acetone photometric method and usability analysis / Tap Chi Hoa Hoc. 2009. Vol. 47. N 6. P. 679 – 684.
18. Рустамов Н. Х., Керамова А. А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 3 – 8.
19. Stojnova K. T., Gavazov K. V., Lekova V. D. Ion-association complexes of gallium (III) — 4-(2-pyridylazo)-resorcinol anionic chelates and dicationic tetrazolium reagents / Acta Chim. Slov. 2013. Vol. 60. N 2. P. 390 – 396.
20. Stefanova T. S., Gavazov K. V. Phenylmethoxybis (tetrazolium) ion-association complexes with an anionic indium (III) — 4-(2-pyridylazo)resorcinol chelate / Cent. Eur. J. Chem. 2013. Vol. 11. N 2. P. 280 – 289.
21. Алиева Р. А., Алиева Ф. С., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое определение индия с бис-[2, 3, 4-тригидрокси-фенилазо]бензидином в присутствии папаверина, дибазола и уротропина / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 17 – 19.
22. Кулиев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н., Мовсумзаде М. Синтез аминотильных производных 2-окси-5-трет-алкилтиофенолов и их расщепление тиолами / Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. № 2. С. 426 – 430.
23. А. с. 182168 СССР. Способ получения многофункциональной присадки. Ф. Н. Мамедов, Ф. А. Мамедов. — № 1. 1966.
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М. — Л., 1963. — 590 с.
25. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Химия, 1964. — 386 с.
26. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. — М.: Мир, 1975. — 531 с.
27. Divarova V. V., Gavazov K. V., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts / Chemija. 2013. Vol. 24. N 2. P. 81 – 87.
28. Булатов М. М., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — М. Л.: Химия, 1972. — 386 с.
29. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Труды комиссии по аналит. химии АН СССР. — М.: Наука, 1969. Т. 17. С. 22 – 31.
30. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталинами / Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007.
31. Булатов М. М. К вопросу о теоретической оценке определения минимума фотометрических реакций / Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 1. С. 65.
32. Адамович Л. И. — В кн.: Рациональные приемы составления аналитических прописей. — Харьков: Издательство ХГУ, 1969. С. 17.
33. Рустамов Н. Х., Аббасова Г. Г. Синтез и исследование координационных соединений марганца (II) с 1,10-фенантролином и 2,4-динитробензолазо салициловой кислотой / Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2013. Т. 56. № 12. С. 44 – 48.
34. Rustamov N. Kh., Abbasova G. G. Determination of manganese in tap water by a new extraction-photometric method / American J. Anal. Chem. 2014. Vol. 5. N 4. P. 275 – 280.
35. Практикум по агрохимии: учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. В. Г. Минеева. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 689 с.