

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ  $d$ - И  $f$ - ПЕРЕХОДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ С 2,6-ДИТИОЛФЕНОЛОМ, ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ И  
ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ЭКСТРАКЦИИ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Специальность: 2301.01-аналитическая химия

Отрасль науки: фотометрия

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени доктора химических наук

Соискатель:



доцент Керим Аваз оглы Кулиев

Научные  
консультанты:



академик Абель Мамедали оглы Магеррамов



д.х.н., проф. Наиля Аллахверди кызы Вердизаде

Баку-2021

<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>		<b>Стр.</b>
	<b>Введение</b>	7
<b>№</b>	<b>ГЛАВА I. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)</b>	16
1.1.	Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения меди(II)	17
1.2.	Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения ртути(II)	20
1.3.	Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения титана(IV)	23
1.4.	Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения ванадия(II,IV,V), ниобия(V) и тантала(V)	25
1.5.	Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения молибдена(V,VI), вольфрама(V,VI), урана(VI) и марганца(II)	31
1.6.	Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения железа(II,III), кобальта(II) и никеля(II)	41
	<b>Обзор главы I</b>	47
	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	59
	<b>ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b>	59
2.1.	Растворы, реактивы и аппаратура	59
2.2.	Синтез, идентификация и некоторые физико-химические характеристики дитиолфенолов	63
2.3.	Константы ионизации комплексообразующих реагентов	69
2.4.	Термодинамическая характеристика диссоциации дитиолфенолов	73
2.5.	Распределение некоторых аминов между водной и органическими фазами	74
2.6.	Определение заряда однороднолигандных комплексов	76
	<b>Обзор главы II</b>	78
	<b>ГЛАВА III. РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II), РТУТИ(II) И ТИТАНА(IV) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ</b>	80
3.1.	Условия образования и экстракции комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	81
3.2.	Состав и строение комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	88
3.3.	Механизм образования разнолигандных комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	98

3.4.	Резэкстракция Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) из дитиолфенолятно-аминных комплексов	102
3.5.	Химико-аналитические характеристики комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	106
3.6.	Корреляционная зависимость между свойствами реагентов и комплексов	109
	<b>Обзор главы III</b>	112
	<b>ГЛАВА IV. РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ (II,IV), НИОБИЯ(V) И ТАНТАЛА(V) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ</b>	119
4.1.	Степень окисления ванадия в разнолигандных комплексах с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	119
4.2.	Условия образования и экстракции комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	121
4.3.	Состав и строение разнолигандных комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	128
4.4.	Механизм образования разнолигандных комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	132
4.5.	Резэкстракция V(IV), Nb(V) и Ta(V) из дитиолфенолятно-аминных комплексов	135
4.6.	Химико-аналитические характеристики комплексов V(IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	138
4.7.	Термодинамика реакций комплексообразования V(IV) с дитиолфенолами и аминами	141
4.8.	Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов	143
	<b>Обзор главы IV</b>	147
	<b>ГЛАВА V. РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА(V), ВОЛЬФРАМА(V), УРАНА(VI) И МАРГАНЦА(II) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ</b>	154
5.1.	Степени окисления молибдена и вольфрама в разнолигандных комплексах	155
5.2.	Условия образования и экстракции комплексов Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и гидрофобными аминами	156
5.3.	Состав и строение РЛК Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	161
5.4.	Механизм образования разнолигандных комплексов Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II)	167
5.5.	Химико-аналитические характеристики разнолигандных комплексов	172
5.6.	Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов	173
	<b>Обзор главы V</b>	182

<b>ГЛАВА VI. РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II),</b>		
<b>КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ДИТИОЛФЕНОЛА-</b>		
<b>МИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ</b>		<b>184</b>
6.1.	Условия образования и экстракции РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	185
6.2.	Состав и строение комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	189
6.3.	Механизм образования РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	193
6.4.	Химико-аналитические характеристики комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами	199
6.5.	Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов	201
	<b>Обзор главы VI</b>	<b>205</b>
<b>ГЛАВА VII. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ</b>		
<b>РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С</b>		
<b>ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ</b>		
<b>АМИНАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ</b>		
<b><i>d</i>- И <i>f</i>-ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b>		<b>211</b>
7.1.	Спектрофотометрический метод определения меди(II)	212
7.2.	Спектрофотометрическое определение ртути(II)	218
7.3.	Спектрофотометрическое определение титана(IV)	225
7.4.	Спектрофотометрическое определение ванадия(II, IV)	230
7.5.	Спектрофотометрическое определение ниобия(V) и тантала(V)	237
7.6.	Спектрофотометрическое определение молибдена(VI) и вольфрама(V)	244
7.7.	Спектрофотометрическое определение урана(VI)	250
7.8.	Спектрофотометрическое определение марганца(II)	256
7.9.	Спектрофотометрическое определение железа(II)	262
7.10.	Спектрофотометрическое определение кобальта(II) и никеля(II)	267
	<b>Обзор главы VII</b>	<b>278</b>
<b>ГЛАВА VIII. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК</b>		
<b>ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО</b>		
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ К АНАЛИЗУ ПРИРОДНЫХ</b>		
<b>И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ</b>		<b>279</b>
8.1.	Определение меди в природных и промышленных объектах	279
8.2.	Определение ртути в природных и промышленных объектах	288
8.3.	Спектрофотометрическое определение титана в природных и промышленных объектах	292
8.4.	Определение ванадия в природных и промышленных объектах	295
8.5.	Определение ниобия и тантала в природных и промышленных объектах	303

8.6.	Определение молибдена и вольфрама в природных и промышленных материалах	305
8.7.	Спектрофотометрическое определение урана в природных и промышленных материалах	311
8.8.	Определение марганца в природных и промышленных объектах	314
8. 9.	Определение железа в природных и промышленных материалах	317
8. 10.	Определение кобальта и никеля в природных и промышленных объектах	323
	<b>Обзор главы VIII</b>	328
	Выводы	332
	Список литературы	335

## СПИСОК СОКРАЩЕННЫХ НАЗВАНИЙ ПРИМЕНЯЕМЫХ РЕАГЕНТОВ

ДФ	-дитиолфенолы
ДФ	-2,6-дитиолфенол
ДФМ	-2,6-дитиол-4-метилфенол
ДФЭ	-2,6-дитиол-4-этилфенол
ДФП	-2,6-дитиол-4-пропилфенол
ДФБ	-2,6-дитиол-4-третбутилфенол
Ам	гидрофобные амины
Ан	-анилин
мАн	N-метиланилин
дАн	N,N-диметиланилин
<i>n</i> -Сл-Ан	<i>n</i> -хлоранилин
ДФГ	-дифенилгуанидин
ТФГ	-трифенилгуанидин
Ба	-бензиламин
ТБА	-трибензиламин
Тол	- <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -толуидины
Фен	-фенантролин
БФен	-батофенантролин
Дип	-дипиридил
Ру	-пиридин
АмРу	<i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -аминопиридины
ФДА	<i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -фенилендиамины
АФ	аминофенолы
АФ <sub>1</sub>	2(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол
АФ <sub>2</sub>	2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол
АФ <sub>3</sub>	2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол
АФ <sub>4</sub>	2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол
АФ <sub>5</sub>	2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол
АФ <sub>6</sub>	2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол
АФ <sub>7</sub>	2(N,N-диэтиламинометил)-4-метилфенол
АФ <sub>8</sub>	2-(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол
АФ <sub>9</sub>	4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол
АФ <sub>10</sub>	2(N,N-диэтиламинометил)-4-бромфенол
АФ <sub>11</sub>	2-(N,N-диэтиламинометил)-4-этилфенол
АФ <sub>12</sub>	2(N,N-диэтиламинометил)-4-трет-бутилфенол
Ант	антипирин
ДАМ	диантипирилметан
ДАПМ	диантипирилпропилметан
ДАГМ	диантипирилгексилметан
ДАФМ	диантипирилфенилметан

## Введение

**Актуальность и разработанность темы.** Одной из основных причин генетических отклонений у живых организмов является возрастающее влияние техногенных и антропогенных факторов на окружающую среду, что приводит в ряде случаев к необратимым изменениям состава биосферы. Это требует проведения постоянного мониторинга за техногенными загрязнителями и миграцией токсичных веществ в окружающей среде и создает необходимость в осуществлении оперативного и надежного контроля содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами.

Одной из актуальных задач аналитической химии является разработка методов контроля показателей качества и безопасности продуктов питания, позволяющих не только повысить экспрессность анализа, но и существенно улучшить их метрологические характеристики. Современная аналитическая химия благородных и редких металлов обладает достаточно мощным арсеналом химических, физико-химических и физических методов определения, которые часто обладают невысокой чувствительностью и избирательностью, требуют использования дорогостоящего оборудования, а также применения токсичных органических экстрагентов. Среди вышеуказанных методов особое место занимает спектрофотометрия с применением органических реагентов. Этот метод обеспечивает высокую чувствительность, точность, избирательность и экспрессность анализа, охватывает широкий интервал определяемых концентраций и выгодно отличается универсальностью, экономичностью, а также доступностью аппаратного оформления. Простота эксперимента, и достаточная точность результатов определения, делают спектрофотометрический метод, как один из востребованных и экономически выгодных в аналитической химии. Одной из актуальных задач спектрофотометрии остается поиск новых реагентов, обеспечивающих повышение избирательности определения металлов в широком интервале концентраций и в различных степенях окисления.

Органические реагенты, обладающие высокой комплексообразующей способностью по отношению ко многим ионам металлов постоянно находятся в

сфере внимания исследователей. Они обладают свойством резко изменять цветность при комплексообразовании и используются в спектрофотометрических методах анализа.

Несмотря на большое число исследований по фотометрическому анализу, многие его направления еще не достаточно разработаны. Использование реакций образования разнолигандных комплексов (РЛК) является одним из таких направлений. При образовании внешнесферных комплексов или введении гидрофобных аминов во внутреннюю сферу изменяется не только спектрофотометрическая, но и термодинамическая характеристика комплексов. В свою очередь Cu, Hg, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, U, Fe, Co и Ni все шире применяются в химической, радиоэлектронной, текстильной промышленности, а также в других отраслях народного хозяйства. Для экспрессного определения и концентрирования большого числа элементов, при анализе высокочистых материалов на содержание примесей, важное место в аналитической химии принадлежит экстракции. Она обеспечивает высокую эффективность концентрирования, скорость и доступность проведения анализа. Экстракция органическими растворителями широко применяется для устранения мешающего влияния посторонних ионов и для повышения чувствительности фотометрических реакций. Повышение избирательности и контрастности реакций, а также улучшение экстракционных и других свойств часто осуществляется с применением РЛК. Использование гидрофобных аминов при образовании РЛК дает положительный аналитический эффект: увеличивается прочность комплекса, уменьшается его растворимость в воде и компенсируется отрицательный заряд однороднолигандного комплекса (ОЛК). Малая растворимость этих соединений в воде, хорошая в органических растворителях позволяет применять их в экстракционно-фотометрическом анализе. Для повышения чувствительности и избирательности фотометрических определений металлов применяют РЛК, ввиду возможности различных комбинаций реагентов.

В последнее время все больший интерес представляют РЛК со смешанной координационной сферой, что связано с их особенностями и специфическими



свойствами, которыми ОЛК не обладают или проявляют весьма редко. В связи с этим РЛК находят широкое применение в аналитической химии и химической технологии.

Несмотря на наличие большого ассортимента фотометрических реагентов для определения элементов, продолжаются работы по поиску и изучению новых фотометрических реагентов имеющих различные функциональные группировки. С этой точки зрения весьма перспективны реагенты, имеющие в молекулах гидроксильную и две сульфгидрильные группы-2,6-дитиолфенол и его производные. Эти реагенты являются серосодержащими аналогами мооядерных полифенолов, где два атома кислорода заменены атомами серы. Такие реагенты приобретают новые свойства - меняется спектр их действия с ионами металлов и повышается чувствительность к ним, комплексы с металлами поглощают свет в более широком интервале длин волн, однако избирательность уменьшается. Наличие двух разнозначных донорных атомов - серы и кислорода способствует образованию устойчивых комплексов с ионами металлов. Вследствии этого систематическое изучение 2,6-дитиолфенола и его производных, выявление их аналитических возможностей, исследование их взаимодействия с металлами и разработка на их основе новых эффективных методов является одной из актуальных задач аналитической химии.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Аналитической и органической химии» Азербайджанского Государственного Педагогического Университета (рег. № 0309Az 1515).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы являлось отыскание новых эффективных и доступных фотометрических реагентов для Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), синтез и идентификация дитиолфенолов (ДФ), изучение физико-химических, экстракционных и аналитических свойств синтезированных соединений, исследование разнолигандных комплексов с ДФ в присутствии гидрофобных аминов (Ам), разработка избирательных методик экстракционно-спектро-

фотометрического определения этих элементов в различных сложных природных и промышленных материалах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез азот- и серосодержащих органических реагентов и изучение их физико-химических, экстракционных и аналитических свойств;

- изучение условий образования и экстракции РЛК Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам.

-определение состава РЛК и изучение механизма комплексообразования;

-определение физико-химических и аналитических характеристик РЛК;

- установление строения индивидуально выделенных РЛК методами ИК- и электронной спектроскопии, а также с помощью рентгенструктурного и термогравиметрического анализов;

-изучение влияния природы гидрофобных аминов на образование РЛК;

-изучение роли лиганд-лигандного взаимодействия в образовании РЛК;

-определение валентного состояния некоторых элементов методом ЭПР;

-установление возможных корреляционных зависимостей между кислотными свойствами комплексообразующих реагентов и аналитическими характеристиками РЛК;

-изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на образование РЛК;

-разработка эффективных методик экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), отличающихся улучшенными метрологическими свойствами и применение их к различным объектам.

**Методы исследования.** При идентификации синтезированных комплексообразующих реагентов, а также изучении состава и свойств комплексных соединений использован целый ряд химических и физико-химических методов (спектрофотометрия, ИК- и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрия).

**Основные положения, выносимые на защиту.** На защиту выносятся: – идентификация ДФ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, и исследование их физико-химических характеристик; -установление формы существования ДФ в растворе в зависимости от рН; -исследование физико-химических и аналитических свойств разнолигандных комплексов Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам; -определение степени окисления ванадия, молибдена, вольфрама, железа и кобальта в РЛК; -изучение лиганд-лигандного взаимодействия; -установление состава, строения и свойства полученных соединений методами химического анализа, ИК- спектроскопии, магнетохимии, РСА и термического анализа; - фотометрическое определение сходных по химическим свойствам элементов (Nb и Ta; Mo и W; Co и Ni; V в разных степенях окисления); -разработка новых эффективных, экспрессных, высокоизбирательных, отличающихся улучшенными метрологическими свойствами методик экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам; -применение разработанных методик к анализу сложных природных и промышленных материалов.

**Научная новизна исследования.** Впервые предложены новые фотометрические реагенты - дитиолфенолы для извлечения, селективного разделения и определения некоторых *d*- и *f*-элементов.

Основные количественные характеристики дитиолфенолов - константы распределения и ионизации, растворимость, устойчивость в различных средах получены впервые. Синтезированные соединения идентифицированы с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Впервые систематически исследованы РЛК ионов Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с 2,6-дитиолфенолом (ДФ) и его производными (2,6-дитиол-4-метилфенол (ДТМФ), 2,6-дитиол-4-этилфенол (ДТЭФ), 2,6-дитиол-4-пропилфенол (ДТПФ) и 2,6-дитиол-4-третбутилфенол (ДТБФ)) в присутствии гидрофобных аминов (Ам). В качестве гидрофобных аминов использованы ароматические (анилин

(Ан), N-метиланилин (мАн), N,N-диметиланилин (дАн), *n*-хлоранилин (*n*-Сl-Ан), *n*-броманилин (*n*-Br-Ан), дифенилгуанидин (ДФГ), трифенилгуанидин (ТФГ), бензиламин (БА), трибензиламин (ТБА), *o*-, *m*- и *n*-фенилендиамины (*o*-, *m*- и *n*-ФДА), гетероциклические (фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен), дипиридил (Дип), пиридин (Py), *o*-, *m*-, *n*-аминопиридины (*o*-, *m*- и *n*-АмPy)) и гидроксилсодержащие амины (аминофенолы - 2(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>1</sub>), 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>2</sub>), 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>3</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>4</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>5</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>6</sub>), 2(N,N-диэтиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>7</sub>), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол (АФ<sub>8</sub>), 4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол (АФ<sub>9</sub>), 2(N,N-диэтиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>10</sub>), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-этилфенол (АФ<sub>11</sub>), 2(N,N-диэтиламинометил)-4-трет-бутилфенол (АФ<sub>12</sub>)), а также производные пиразолона-5 (антипирин (Ант), диантипирилметан (ДАМ), диантипирилпропилметан (ДАПМ), диантипирилгексилметан (ДАГМ) и диантипирилфенилметан (ДАФМ)).

Показано, что в отличие от ОЛК, РЛК меди, ртути, титана, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, урана, марганца, железа, кобальта и никеля экстрагируются малополярными растворителями, реакции их образования обладают высокой избирательностью и чувствительностью.

Различными физико-химическими методами определен состав и показано образование РЛК. Ионы Hg(II), Ti(IV), Nb(V), Ta(V), W(VI), U(VI) с ДФ и Ам образуют только внешнесферные РЛК, а ионы Cu(II), V(II,IV,V), Mo(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) образуют как внешнесферные РЛК, так и РЛК со смешанной координационной сферой.

Предложены новые избирательные, чувствительные и экспрессные методики экстракционно-спектрофотометрического определения, экстракционного разделения и отделения металлов от многих сопутствующих элементов. Разработанные методики применены к определению металлов в различных природ-

ных и промышленных объектах. Разработаны методы разделения близких по химическим свойствам элементов (молибден и вольфрам; ниобий и тантал; кобальт и никель, ванадий в разных степенях окисления).

**Теоретическое и практическое значение работы.** Высокая комплексообразующая способность дитиолфенолов позволила разработать новые избирательные методики экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) и Ni(II). Методики определения этих элементов в виде РЛК с ДФ и его производными в присутствии гидрофобных аминов, отличаются высокой чувствительностью и избирательностью.

Практическая реализация результатов исследований нашла свое отражение в разработке новых экспрессных и надежных экстракционно-спектрофотометрических методик определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) и Ni(II). Доступность реагентов и аналитические достоинства разработанных методик позволили определить эти металлы в почвах, сплавах, сталях разных марок, воде, биологических материалах, пищевых продуктах, фармацевтических образцах, алуните, нефти и продуктах ее переработки.

Результаты ИК-спектроскопического, дериватографического, рентгенографического и ЭПР исследований комплексных соединений могут служить как справочный материал при чтении специального курса лекций по координационной химии.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 86 работ, в том числе, 50 статей в журналах и 36 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоял в общей постановке задач, систематизации литературных данных, подготовке и проведении всех экспериментальных этапов исследования, обработке, интерпретации и оформлении полученных экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации и представле-

нии полученных результатов на конференциях. Все исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами.

**Апробация и применение.** Основные результаты диссертационной работы представлены на республиканской научной конференции «Органические реагенты в аналитической химии» посвященной 95-летнему и 100-летнему юбилею А.А. Вердизаде (Баку, 2009 и 2014), Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2003), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России», посвященной 100-летию со дня рождения академика Алимарина (Краснодар, 2004), III международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005), II Всероссийской конференции (с международным участием) «Аналитика России» посвященной к юбилею академика Ю.А. Золотова (Краснодар, 2007), II Всероссийской конференции «Аналитика и аналитики России» (Воронеж, 2008), IV Международной конференции «Экстракция органических соединений. ЭОС-2010» (Воронеж, 2010), VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку, 2012), V республиканской научной конференции «Химия координационных соединений» (Баку, 2012), республиканской научной конференции, посвященной 100-летнему юбилею Академика М.Нагиева (Баку, 2013), III всероссийской Международной научной конференции “Успехи синтеза и комплексообразования” (Москва, 2014), XI, XII, XIII, XIV и XV международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014-2019), на VI республиканской научной конференции «Химия координационных соединений», посвященной 80-летнему юбилею кафедры аналитической химии БГУ (БГУ, Баку, 2015), IV Всероссийской конференции по органической химии (ИОХ РАН, 2015), международном Конгрессе «Кост-2015» по химии гетероциклических соединений, посвященной к 100-летию А.Н.Коста (МГУ, Москва, 2015), Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург), Международной конференции «Chemical Sciences & Applications» (2016, Alex. Egypt. ICCSA 2016), Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых учёных - химиков (Нижний Новгород, 2016), VI Всероссийской конферен-

ции (с международным участием) «Современные проблемы химической науки и фармации», посвященной 50-летию ЧГУ им. И.Н.Ульянова (Чебоксары, 2017), международной конференции «Химия координационных соединений: актуальные проблемы аналитической химии» посвященной 85-летию Академика Р.А. Алиевой (Баку, 2017), международной научной конференции «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2019).

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертация содержит 436216 знаков (с пробелами), состоит из введения, 8 глав (включая и литературный обзор), выводов, списка литературы на 542 наименований отечественных и зарубежных авторов, содержит 119 таблиц и 76 рисунков.

## Г Л А В А I

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Известен ряд неорганических реагентов, используемых в фотометрическом анализе, однако его основой является применение органических реагентов. Органические реагенты обладают рядом замечательных свойств, в числе которых возможность конструирования реагентов с более ценными аналитическими свойствами по сравнению с соответствующими прототипами. Это стало в какой-то степени возможным благодаря успехам теории действия органических реагентов, которые в большей мере основаны на применении современных физических и физико-химических методов исследования.

Органические реагенты, обладающие большими возможностями стали наиболее распространенными [261, с.49-56]. Они широко применяются в гравиметрических и титриметрических методах анализа как осадители и соосадители при разделении и концентрировании веществ. Органические реагенты нужны и для многих физических и физико-химических методов анализа. В методах газовой хроматографии их применяют для быстрого разделения и определения элементов. Органические реагенты используют также в качестве маскирующих веществ. Одна из обширных областей применения органических реагентов является экстракция.

При помощи фотометрических методов анализа можно определять такие количества элементов, которые классическими методами невозможно определить или необходимо предварительно провести многочисленные трудоемкие операции. Фотометрические методы анализа обеспечивают точное определение очень небольших концентраций достаточно простым способом и удовлетворяют все возрастающим требованиям современной техники. Использование фотометрии не ограничивается анализом следов элементов, т.е. определением элементов в концентрации менее 0.01%. Применение метода прецизионной фото-



метрии, а также разбавления исследуемого раствора позволяет анализировать и более высокие содержания элементов [276, с.259]. Одной из важнейших проблем современной аналитической химии является целенаправленный синтез и физико-химические исследования новых координационных соединений, которые могли бы найти широкое практическое применение. Это в значительной степени способствует накоплению экспериментального материала для развития теоретических представлений о механизме протекания химических процессов.

Одна из наиболее интенсивно развивающихся направлений в аналитической химии - экстракция РЛК. Анализ литературных данных по изучению РЛК свидетельствует о том, что развитие этой одной из интереснейших областей комплексных соединений в аналитической химии началось сравнительно недавно. РЛК используют для определения не только ионов металлов (комплексобразователей), но и анионов реагентов (лигандов). Разнообразие лигандов при образовании экстрагирующихся РЛК намного повышает избирательность и чувствительность экстракционно-фотометрических методов анализа.

### **1.1. Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения меди(II)**

Для меди наиболее характерны соединения со степенями окисления +1 и +2, известны также немногочисленные соединения трехвалентной и четырехвалентной меди [240, с.12-13]. Все соединения Cu(I) диамагнитны и бесцветны. Их устойчивость относительно двухвалентного состояния сильно зависит от природы аниона или других присутствующих лигандов, а также в значительной степени изменяется под влиянием растворителя.

Предполагается, что в водных растворах существуют только очень низкие равновесные концентрации  $\text{Cu}^+$  (менее  $10^{-2}$  М). По отношению к воде устойчивы лишь соединения с достаточно низким значением произведения растворимости (CuCl, Cu<sub>2</sub>S, CuCN) или высокой константой устойчивости ( $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) [155, с.485]. Большинство соединений Cu(I) в водных растворах очень легко окисляются до Cu(II), но дальнейшее окисление до Cu(III) возможно только в присутствии очень сильных окислителей и оксо-анионов I(VII),

Te(VI). При растворении меди и его соединений в кислотах образуется синий аква-ион, которому соответствует формула  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . При добавлении в водный раствор лигандов комплексобразование происходит за счет последовательного замещения молекул воды. Введение пятой и шестой молекул аммиака осуществляется с трудом. Шестую молекулу можно ввести только в жидком аммиаке [240, с.16]. По этой же причине ион  $\text{Cu}(\text{II})$  не способен прочно связывать пятый и шестой лиганды (даже  $\text{H}_2\text{O}$ ). В тетраэдрическом и октаэдрическом комплексах пять  $d$ -орбиталей расщепляются на две группы, содержащие трижды вырожденные  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  и дважды вырожденные  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  [225, с.43].

Разработаны чувствительные и селективные методики спектрофотометрического определения  $\text{Cu}(\text{II})$  в сплавах, в некоторых образцах окружающей среды, природных водах и фармацевтических образцах [35, с.157; 60, с.136; 79, с.237; 85, с.1143; 86, с.18; 134, с.302; 194, с.479; 239, с.513; 274, с.3, 313, с.206, 314, с.22; 328, с.861, 332, с.105; 334, с.20, 344, с.1563; 378, с.258; 383, с.183; 398, с.283; 417, с.184; 431, с.129; 433, с.400; 441, с.297; 442, с.1016; 464, с.1659; 471, с.727; 472, с.581; 477, с.299; 485, с.5; 502, с.2119; 519, с.575; 527, с.277; 539, с.151]. Предложено одновременное спектрофотометрическое определение следовых количеств  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  с помощью метода наименьших квадратов после концентрирования их 2-аминоциклопентен-1-дитиокарбоксилатных комплексов на микрокристаллическом нафталине [378, с.258].

Спектрофотометрическим методом изучены равновесия в двойных и тройных системах, содержащих ион  $\text{Cu}(\text{II})$ , 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту и карбоновые кислоты: малеиновую, малоновую и лимонную. Определена стехиометрия гомо- и гетеролигандных комплексов, а также условия их образования [152, с.61]. Предложена чувствительная методика кинетического фотометрического определения  $\text{Cu}(\text{II})$  в пресных и соленых водах методом проточно-инжекционного анализа, основанная на окислении гидрохинона пероксидом водорода в присутствии микроколичеств  $\text{Cu}(\text{II})$  [197, с.247]. Синтезированы комплексные соединения  $\text{Cu}(\text{II})$  с 1,4-бис [бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил]бензолом с соотношением компонентов 1:1 и 1:2. Исследована стро-

ение полученных комплексов методами ИК-спектроскопии и РСА [217, с.8]. Разработаны проточно-инжекционные методы спектрофотометрического анализа бинарных смесей Cu(II) и Zn(II), в основе которых лежат дифференциально-кинетические измерения сигнала, обусловленного протеканием в потоке лиганднообменных реакций между комплексами этих металлов с одним и тем же хромогенным реагентом [4-(2-пиридилазо)-резорцином или цинконом] и аминополикарбоновыми кислотами [299, с.696]. Описано исследование реакций ионов меди с неокупроином [193, с.280], 1,10-фенантролином [240, с.28] и его производным (2,9-диметил-1,10-фенантролином) методом термолинзовой спектроскопии [456, с.831]. Предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием, отличающаяся высокой селективностью и позволяющая определять Cu(II) в диапазоне концентраций 0.001-0.1 мг/дм<sup>3</sup> [226, с.11].

Недавно опубликовано много методик определения Cu(II) с различными фотометрическими реагентами в разнообразных объектах [193, с.635; 215, с.271; 317, с.24; 328, с.861; 331, с.808; 345, с.3471; 375, с.3413; 380, с.91; 381, с.1226; 392, с.176; 419, с.392; 452, с.965; 479, с.227; 493, с.157; 494, с.622; 514, с.561]. Изучены условия образования и экстракции РЛК Cu(II) с 2-гидрокси-3-антрациловой кислотой и пиридином [100, с.126], 2,4-динитробензолазопирокатехином и триизобутилфосфатом [82, с.19], ализариновым желтым Р и триизобутилфосфатом [258, с.47], 1-бром-2-окси-3-нафтойной кислотой и анилином [99, с.126], 1-(2,6-дибром-4-нитрофенил)-3-(4-нитрофенил)триазином и тритон Х-100 [525, с.158], 2,4-динитробензолазопирокатехином и трифенилфосфином [259, с.54], 2-гидрокси-5-йодтиофенолом и дифенилгуанидином [123, с.21], теноил-(2-оксопропил)-N-(2-сульфо-4-нитро-5-оксифенил) азометином и ПАВ [25, с.987], 2,2-дипиридиллом и 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой [101, с.85], 3-[2-окси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]пентадионом-2,4 и этилендиамином [36, с.47], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и Тритон Х-100 [304, с.331]. Спектрофотометрически изучено комплексообразование в системе Cu(II) - нитрилотриуксусная кислота в присутствии лимонной кислоты [147, с.25]. Изучено химическое и

электрохимическое взаимодействие металлической меди с аминокислотами (глицин, аланин, аспарагин и  $\beta$ -аланин) в водных и органических средах [218, с.44]. С целью оптимизации выбора аналитического реагента для определения Cu(II) в водных средах были синтезированы систематические ряды гетарилформазанов и методом спектрофотометрического титрования в этаноле изучено влияние их состава и строения на комплексообразующие и хромофорные свойства при взаимодействии с ионами металла [248, с.232]. Исследовано комплексообразование меди(II) и железа(II) с N-(*o*-метоксибензальдегид)-2-аминофенолом [425, с.1003].

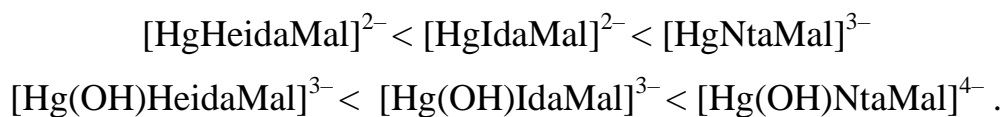
## 1.2. Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения ртути(II)

К наиболее широко используемым реагентам для определения ртути относятся: дитизон, а также тиоксин, тиокарбаминаты и тиокетон Михлера [276, с.373-374].

Молекула яблочной кислоты ( $H_2Mal$ ) содержит два типа функциональных групп, способных координироваться катионами металлов - две -COOH и одна -OH. Обнаружены моноядерные комплексы мольного состава 1:1, 1:2, реже 1:3. Например,  $CuHMal^+$ ,  $CuMal$  [352, с.3269],  $NiMal$ ,  $NiMal_2^{2-}$ ,  $GaMal^+$ ,  $GaMal^{2-}$ ,  $GaMal_3^{3-}$ ,  $CdMal$ ,  $CdMal_2^{2-}$ ,  $CdMal_3^{4-}$  [136, ].  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $VO^{2+}$  и некоторые другие катионы в процессе комплексообразования вытесняют не только протоны -COOH групп, но и протон -OH группы. Оптимальные значения pH существования комплексов  $HgMal$  и  $Hg(OH)Mal^-$  наблюдаются при 3.2 и 4.4 соответственно. Комплекс  $Hg(OH)_2Mal_2^-$  существует в широком интервале  $6.5 < pH < 11.0$ . В процессе комплексообразования катионы Hg(II) не вытесняют протоны гидроксильных групп в молекулах яблочной кислоты, что не исключает координирования атомов кислорода гидроксогрупп [146, с.58].

Спектрофотометрическим методом в водном растворе изучено взаимодействие Hg(II) с яблочной кислотой и моноаминными комплексонами: иминодиуксусной ( $H_2Ida$ ), 2-гидроксиэтилиминодиуксусной ( $H_2Heida$ ) и нитрилотриуксусной ( $H_3Nta$ ) кислотами. Сравнив величины констант устойчивости комп-

лексонатномалатных комплексов Hg(II) между собой, можно расположить последние в следующий ряд по возрастанию их констант устойчивости:



Комплексообразующие свойства моноаминных комплексонов находятся в зависимости от характера заместителя в молекуле. Электронодонорные заместители повышают основность атома азота иминодиацетатной группы и увеличивают устойчивость комплексов [145, с.59]. Способность заместителей повышать электронную плотность на иминном атоме азота усиливается в ряду  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{Heida}$ )  $<$   $\text{H}$  ( $\text{H}_2\text{Ida}$ )  $<$   $\text{CH}_2\text{COO}$  ( $\text{H}_3\text{Nta}$ ), то есть в том же порядке, в котором наблюдается возрастание констант устойчивости соответствующих гетеролигандных комплексонатов Hg(II) [145, с.55]. Показано, что при взаимодействии ацетата Hg(II) с муравьиной кислотой и с формальдегидом в сильно-кислой среде образуются продукты, интенсивно поглощающие в УФ области спектра [301, с.5].

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения Hg(II) в природных водах, основанная на предварительном ее концентрировании полимерным хелатным сорбентом полистирол-азо-тиазандитион-2,4. Количественное извлечение происходит в статических условиях в течение 45-60 мин при pH 3.0 - 4.0 и температуре системы 70-80 °C. Предел обнаружения -  $5 \times 10^{-2}$  мкг/л [50, с.12-14]. Показана возможность использования N-метиланабазин- $\alpha$ -азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислоты в качестве специфического аналитического реагента для определения иона Hg(II).  $\epsilon = 5.4 \times 10^4$ .  $\lambda_{\text{мак}} = 670$  нм. Состав М: R=1:2. Предложена методика определения иона Hg(II) в сточных водах [178, с.15]. Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе Hg(II)-4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1. Установлено влияние ПАВ и органических растворителей различной природы на чувствительность исследуемой реакции, которая предлагается в качестве новой аналитической формы на Hg(II) [289, с.136]. Предложен чувствительный и высокоселективный метод для спектрофотометрического определения Hg(II)

с тиакраун эфиром и бромкрезоловым зеленым [481, с.1349], дифенилтиокарбазоном [312, с.45], 2,4-бис(4-фенилазофениламинодиазо)бензолсульфо кислотой в присутствии Тритона X-100 [434, с.547]. Разработана методика определения следовых количеств Hg(II) в разных объектах [319, с.1; 444, с.867].

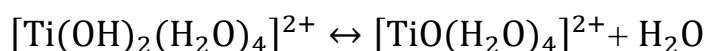
N'-(1-(пиридин-2-ил)этилиден) изоникотиногидразид реагирует с Hg(II) с образованием комплекса с соотношением Hg:R= 2:3.  $pH_{\text{опт}} 5.5$  ( $\lambda_{\text{мак}} = 357$  нм.  $\varepsilon = 5.48 \times 10^4$ ). Закон Бера соблюдается в диапазоне 0.2-2.0 мкг/мл Hg(II). Не мешают: Ca(II), Mg(II) Pb(II) и Mn(II) (до 10000 мкг), Al(III) и Cr(III) (до 5000 мкг), Mo(VI) и W(V) (до 2500 мкг). Методика применена для определения ртути в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и синтетических образцах [473, с.292]. 2-ацетилпиридин тиосемикарбазон использован в качестве нового аналитического реагента для спектрофотометрического определения Hg.  $pH_{\text{опт}} 6.0$  ( $\lambda_{\text{мак}} = 351$  нм,  $\varepsilon = 5.4 \times 10^4$ ). Соблюдение закону Бера наблюдается в интервале концентраций 0.240-2.407 мкг/мл Hg(II). Метод применен для определения ртути в воде, биологических образцах, почвах и аюрведических лекарственных образцах [316, с.44; 333, с.65]. 1,10-фенантролин и тимоловый синий использованы в экстракционно-фотометрической методике ( $\varepsilon = 1.27 \times 10^5$ ) определения общего содержания ртути в почвах и сточных водах [193, с.653]. В воздухе, воде, почвах и фунгицидах ртуть определяли при помощи карбоксифенилдиазоамино-*n*-азобензола [193, с.653]. Экстракция красного комплекса метилртути с тиокетоном Михлера в *n*-бутанол использована для определения ртути в волосах человека [193, с.653].

В качестве реагента для определения ртути в объектах окружающей среды предложен аминопропилбензоилазо-2-меркаптобензотиазол, привитый к поверхности силикагеля [193, с.652]. Исследован процесс экстракции ртути из водных растворов с использованием Тритон X-114. Метод основан на реакции комплексообразования Hg(II) с тиокетоном Михлера. Градуировочный график линейен в диапазоне 5-80 мкг/мл Hg(II). Метод был применен для определения ртути в пробах воды [445, с.1200]. Предложен селективный кинетически-спек-

трофотометрический метод для определения ртути в растениях, воде и почвах [450, с.55].

### 1.3. Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения титана(IV)

Титан проявляет степень окисления +2, +3 и +4. Наиболее устойчивы соединения Ti(IV). Соединения Ti(III) легко окисляются кислородом воздуха. Соединения Ti(II) диспропорционируют в воде с выделением металлического титана и образованием соединений Ti(III) [71, с.135]. Титан в растворах некомплексобразующих кислот находится в виде иона  $Ti^{4+}$  или иона титанила  $TiO^{2+}$  (в менее кислых растворах). С уменьшением кислотности раствора (начиная уже с pH 1) осаждаются основные соли, а затем гидроокись. В растворе с концентрацией  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  М на холоду преобладают ионы  $Ti(OH)^+$ ,  $Ti(OH)_2^{2+}$ ,  $Ti(OH)_3^{3+}$ . Кроме того, в растворе может идти и реакция, приводящая к образованию иона титанила, хотя прямых доказательств существования его в растворе нет:



Титан принадлежит к элементам, для определения которых разработаны многочисленные методы. Наиболее распространены методы с использованием диантипирилметана, тайрона и хромотроповой кислоты. К наиболее чувствительным методам относятся методы с применением флуоронов и роданидный метод (с экстракцией) [193, с.497]. Для определения Ti(IV) использован гидроксигалогентиофенолы [74, с.97; 77, с.177; 184, с.27] и дитиолфенолы [171, с.47]. Разработаны методики спектрофотометрического определения титана в сточной и морской водах, алюминиевых сплавах, силикатных породах, металлическом алюминии и искусственной смеси основанные на образовании и экстракции РЛК [32, с.29; 34, с.20; 38, с.120, 93, с.1761; 106, с.698; 130, с.149; 173, с.31; 174, с.18; 228, с. 217; 230, с.592; 369, с.827; 395, с.149; 401, с.66; 524, с.401]. При pH 9.5-10.3 титан реагирует с ализарином в присутствии фторида с образованием фиолетового комплекса, который полностью извлекается метилизобутилкетон-

ном и имеет максимум поглощения при 513 нм ( $\epsilon=7.0 \times 10^4$ ). Этот метод был использован для определения титана в различных образцах [447, с.587].

Фотометрическим и цветометрическим методами изучено комплексообразование Ti(IV) и Cu(II) с пирогалловым красным (ПК) и бромпирогалловым красным (БПК) в присутствии ПАВ. Найдены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций комплексных соединений Ti(IV) и Cu(II) с ПК и БПК в присутствии бромида цетилпиридиния (ЦП) и ОП-7 [190, с.304]. Установлена возможность использования 2,3,7-триоксифлуоронов, адсорбционно закрепленных на целлюлозных матрицах, в качестве реагентов для тест-определения Mo(VI), Ti(IV), Ge(IV), Hf(IV), Nb(V), Ta(V), W(VI), Bi(III), V(IV) и Zr(IV). Методом ИК-спектроскопии изучено комплексообразование салицилфлуорона с Ti(IV) в растворе и на целлюлозной бумаге [44, с.1217]. Разработан новый каталитический метод спектрофотометрического определения следов Ti(IV). При 516 нм, линейный диапазон определения Ti(IV) составляет 0-2.2 г/25 мл. Предел обнаружения для определения титана 2.04 нг/мл. Метод использован для определения титана в образцах рыбы [538, с.1160]. Разработан селективный и чувствительный каталитический метод для определения следовых количеств Ti(IV) в образцах водопроводной воды и руды [439, с.750].

Изучена возможность избирательного определения Ti(IV) и Cr(VI) методом спектроскопии диффузного отражения после одновременной сорбции из одной пробы на двухслойном носителе [296, с.800]. Разработана спектрофотометрическая методика для определения концентрации Ti(IV) на протравленной алюминиевой фольге [363, с.149]. Методом спектроскопии диффузного отражения изучено комплексообразование Ti(IV) с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой и фенилфлуороном после сорбции комплексов титана с органическими кислотами на полиакрилонитрильном волокнистом материале, наполненном анионообменником АВ-17 [104, с.1271]. Разработаны методики спектрофотометрического определения титана в сплавах и сталях [33, с.56; 91, с.139; 193, с.664;



309, с.97; 348, с.45; 421, с.1145; 468, с.28; 469, с.16; 503, с.15; 508, с.171, 530, с.81].

#### **1.4.Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения ванадия, ниобия и тантала**

Литературный обзор фотометрических методов определения ванадия до 1980 г. обстоятельно представлен в публикациях [109, с.208; 200, с.73-100; 233, с.1425; 287, с.54], до 2003 г. в работе [193, с.143-148], что делает излишним его повторение. В основном нами рассматриваются методики, опубликованные после 2003 г.

Ванадий в соединениях может быть двух-, трех-, четырех- и пентавалентным. Наиболее устойчивыми являются соединения V(V). Соединения ионов ванадия низких степеней окисления в водных растворах подробно исследованы в работе [98, с.74]. Координационное число V(II) равно 6, что отвечает октаэдрическому строению его комплексов в соединениях. Растворы обладают сильными восстановительными свойствами. Низшим окислом V(II), является мета-окись черного цвета основного характера. VO в воде нерастворим, но как основное соединение довольно легко реагирует с разбавленными кислотами с образованием иона  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  фиолетового цвета. Ионы  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  довольно легко окисляются до иона  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  зеленого цвета. При концентрации V(II) выше, чем  $2.5 \cdot 10^{-3}$  М он существует в виде гидратированного димера  $[V_2O]^{2+}$ . В интервале  $1.0 \cdot 10^{-2}$  -  $5.0 \cdot 10^{-5}$  М концентрации V(II) подвергается гидролизу образуя  $VOH^+$  (pK = 6.49).

Наиболее устойчивое координационное число V(IV) равно 6, также устойчивы координационные числа 4 и 5. Соединения V(IV) достаточно устойчивы и на воздухе и при нагревании. Для V(IV) в растворах характерно присутствие иона ванадила  $VO^{2+}$ . В кислых растворах существует ион  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  голубого цвета. Окраска заметна уже при концентрации ванадия 0.1 мг/мл. При концентрации V(IV)  $10^{-4}$  М в области pH 3.5 - 4.5 существуют ионы  $VOOH^+$ , а при ее увеличении -  $[(VO)_2(OH)_2]^{2+}$ , дальнейшее увеличение pH приводит к выпадению осадка  $VO(OH)_2$ , который при pH 8-9 растворяется с образованием ва-

надитов  $HV_2O_5^-$  или  $V_4O_9^{2-}$ , легко окисляющихся на воздухе. Ванадил-ион и образуемые им комплексы имеют один неспаренный электрон, находящийся на синглетной орбите. Кислород значительно склонен к образованию прочных  $\pi$ -связей, что приводит к образованию устойчивых комплексов [198, с.132].

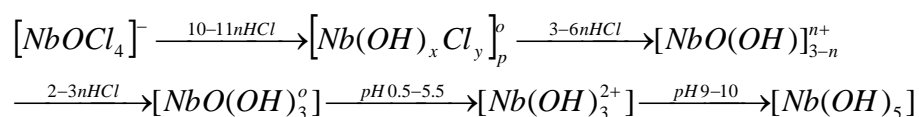
Для V(V) наиболее типичны координационные числа 4 и 6 и вероятно образование частиц октаэдрической формы. При pH 2 V(V) существует в катионной форме в виде  $VO_2^+$ , а в более кислых растворах  $VO^{3+}$ . Наиболее вероятно присутствие в кислых растворах ионов  $[VO_2(H_2O)_4]^+$  и  $[VO(OH)(H_2O)_4]^{2+}$ ;  $VO^{3+}$  является продуктом протонизации последних. Моноядерное состояние ванадия обнаруживается при его концентрации меньше  $10^{-5}$ М. В зависимости от pH раствора доминирующими ионами являются:  $HVO_3$  (pH 3-4);  $VO_3^-$  (pH 4-6);  $HVO_4^{2-}$  (pH 7-10) и  $VO_4^{3-}$  (pH 10.0-12.5). Увеличение концентрации ванадия до  $10^{-3}$  М и выше приводит к процессу полимеризации с образованием сложных по составу ионов. Доминирующим в зависимости от pH считают: pH 4-8  $H_3V_2O_7$ ; pH 8-11  $H_2VO_4^-$  и pH 11-12 -  $HVO_4^{2-}$ . В щелочных растворах преобладают ионы  $VO_4^{3-}$ , данные о его полимеризации отсутствуют [198, с.133]. Из различных ионных состояний V(V) наибольший интерес представляют ионы  $VO_2^+$  и  $VO^{3+}$  [200, с.26].

Подробно изучены взаимодействия V(V) с 8-меркаптохинолином и его производными (2-метил, 2-изопропил, 4-метил, 7-метил, 5-хлор, 5-бром, 6-бром, 7-хлор) [51, с.66]. В практике анализа широко применяются методы определения ванадия в виде РЛК с многоатомными фенолами (пирокатехин, пирогаллол, галловая кислота) и самыми различными аминами [37, с.97]. Описаны кинетические методы, основанные на каталитическом действии ванадия на окисление органических соединений [351, с.277; 394, с.501; 437, с.229]. Броматы широко используются в качестве окислителей [394, с.501; 437, с.229-234], хотя  $H_2O_2$  и  $KClO_3$  были также использованы с той же целью [365, с.1927]. Предложены методики для определения ванадия в стандартных, фармацевтических, биологических и экологических образцах [22, с.19; 72, с.841; 112, с.182; 193, с.614; 267, с.927; 340, с.31; 347, с.1033; 386, с.263; 389, с.671; 397, с.161;

436, с.1424; 440, с.493; 455, с.286; 470, с.1; 491, с.717; 505, с.69; 511, с.275; 523, с.27; 537, с.141; 542, с.128].

Спектрофотометрическим методом изучены РЛК V(II,IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Разработаны экстракционно-спектрофотометрические методики определения ванадия в почвах, нефти и в продуктах его переработки. Возможно определение V(IV) в присутствии небольшого количества V(II) регулированием рН среды [76, с.61; 78, с.1159; 169, с.38; 403, с.3487; 405, с.10]. РЛК широко применяются для определения ванадия в сложных объектах разного состава [49, с.1028; 93, с.1761; 320, с.627; 373, с.599; 454, с.48; 459, с.25]. Описано совместное концентрирование V(IV) и V(V) из морской воды пальмитоилхинолин-8-олом, связанным с частицами амберлита XAD-2, и последующее отдельное спектрофотометрическое определение этих форм с 4-(2-пиридилазо)резорцином и ЦДТА как маскирующим реагентом [368, с.173]. Для одновременного спектрофотометрического определения U(VI) и V(V) в воде использован тритон X 114 и 4-(2-пиридилазо)резорцин. Общее время анализа, включая микроэкстракцию, менее чем за 5 мин [377, с.407].

Реакционноспособность элементов к разным органическим реагентам, состав продуктов реакций их взаимодействия зависят от ионного состояния многовалентного элемента в растворе. Ионное состояние ниобия и тантала в растворе очень сложное [95, с.13]. При рН 8-14 Nb(V) в растворе находится в виде сложных полиионов. В растворе 0.3М КОН при концентрации  $10^{-3}$  М ниобия доминирует  $K_8Nb_6O_{19}$ . Методом диализа установлено, что в растворах минеральных кислот с различной концентрацией образуются анионные формы ниобия  $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$ ,  $[NbOCl_4]^-$ ,  $[NbOCl_5]^-$ . В результате гидролиза при растворении различных соединений ниобия в воде, образуется его гидроксид. Благодаря высокому заряду и малому радиусу, ион ниобия оказывает сильное поляризационное влияние к атому кислорода воды. В результате сильного поля ниобия атом галогена замещается на -ОН. Методом электродиализа установлено, что в растворе HCl с разной концентрацией и при различных значениях рН ионное состояние ниобия в растворе можно выразить так:



Среди большого числа органических реагентов, используемых для фотометрического определения Nb(V) и Ta(V), существенную роль играют триоксифлуороны. Изучено взаимодействие Nb(V) и Ta(V) с салицилфлуороном в присутствии катионных, неионных и анионных ПАВ. Установлено, что в присутствии катионных ПАВ салицилфлуоронат Nb(V) обладает высоким значением молярного коэффициента поглощения ( $>1.5 \times 10^5$ ). Показана возможность определения 0.1-1.0 мкг ниобия на фоне 5 мкг Ta(V) в сульфатных растворах [292, с.1963]. Исследованы РЛК Nb(V) с триоксифлуоронами и диантипирилметаном. Максимальное светопоглощение наблюдается при 520-530 нм ( $\varepsilon=(0.72-1.93) \times 10^5$ ). Оптимальная кислотность 1.25-2.0 М по HCl [92, с.2186; 93, с.1761]. Изучено влияние бромида цетилтриметиламмония на химико-аналитические характеристики комплексов Nb(V) и Ta(V) с 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталином. Разработаны методики спектрофотометрического определения Nb(V) и Ta(V) при совместном присутствии в виде РЛК [205, с.1033]. Исследованы взаимодействия Nb(V) и Ta(V) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами.  $\varepsilon=(1.6-3.9) \times 10^4$  [125, с.97; 535, с.15].

В присутствии оксалата, Nb(V) и 3,5-динитропирокатехина образуется анионный комплекс, способный связываться с родамином В [193, с.333]. Синтезирован 2-[2-(5-бромхинолинилазо)]-5-диэтиламинофенол и предложен для определения ванадия, ниобия и тантала [415, с.95]. Соли тетразолия применены для экстракционно-спектрофотометрического определения Nb(V) и Ta(V) в промышленных и природных образцах [80, с.187; 414, с.106]. Исследовано комплексообразование в системе Nb(V)-4-нитропирокатехин-бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолия - вода - органический растворитель [460, с.33].

Предложен метод спектрофотометрического определения Nb(V) в сталях и рудах с N-фенилбензогидроксамовой кислотой и 4-(2-пиридилазо)резорцином в неводной среде.  $\varepsilon=3.35 \times 10^4$  при 547 нм. Метод позволяет определить Nb(V) в

следовых количествах в присутствии больших количеств других ионов. [329, с.193]. Ниобий определен методом проточной инжекционной спектрофотометрии при 393 нм после экстракции этиленбис(трифенилфосфоний) тиоцианато-ниобатом(V) в хлороформе [342, с.1433]. Исследовали цветные реакции Nb(V) с гидроксамовыми кислотами в присутствии тиоцианата. Показали, что N-циннамоил-N-2,3-ксилилгидроксиламин является наиболее подходящим реагентом для спектрофотометрического определения малых количеств ниобия [193, с.644]. Изучены реакции Nb(V) с 2-(2-пиридилазо)-5-аминофенолом, 2-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-5-аминофенолом и 2-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом. Определены количественные характеристики реакций и найдены условия определения малых и больших количеств Nb(V) и Ta(V) в присутствии друг друга [356, с.836]. Для определения ниобия рекомендован сульфонитрофенол М, сульфонитразо Е [93, с.1761], азопроизводные 8-гидроксихинолина [193, с.333] фенилфлуорон и *o*-нитрофенилфлуорон [193, с.333; 446, с.529]. Очень чувствительный метод основан на образовании смешанных комплексов ниобия с *o*-нитрофенилфлуороном и ДАМ. Еще выше чувствительность достигается с помощью салицилфлуорона и ПАВ [193, с.333]. Другие органические реагенты для определения ниобия включают в себя 8-гидроксихинолин-5-сульфо-кислоты [318, с.361], 5,7-дихлор-8-оксихинолина [193, с.333], 5-хлор-7-йод-8-оксихинолина [193, с.333], люмогаллиона [114, с.13], тиогликолевую кислоту [193, с.333], 3-гидроксифлавона [349, с.137], 3-гидрокси-2-(4'-метоксифенил)-4-оксо-4Н-1-бензопирана [306, с.39], 3-гидрокси-2-[1'-фенил-3'-(*n*-хлорфенил)-4'-пирозолил]-4-оксо-4Н-1-бензопирана [305, с.479] и галловой кислоты [39, с.735].

Изучено взаимодействие Nb(V) с 2,6-дитиолфенолом и аминокислотами. Степень экстракции РЛК максимальна при pH 3.6-5.0. Молярное соотношение реагирующих компонентов Nb:ДФФ:АФ = 1:2:2. Закон Бера применим в диапазоне от 0.05 - 4.0 мкг/мл. Разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения ниобия в стали [406, с.746]. В работе [224, с.1297] сопоставлены характеристики методик с роданид-ионом, сульфохлорфенолом С, пирокатехиновым фиолетовым и 4-(2-пиридилазо)резорцином.

Изучено комплексообразование ниобия с роданидом и 1,10-фенантролином. РЛК образуется в среде 1-3М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Максимальное светопоглощение наблюдается при 400 нм ( $\epsilon=40000$ ). Фенантролин входит в состав комплекса в виде ФенН<sup>+</sup> [181, с.826-829]. Описана методика спектрофотометрического определения ниобия в магнитных сплавах, основанная на экстракции ниобия из виннокислых растворов с триоктиламином в толуоле с последующим образованием комплексного соединения с фенилфлуороном в экстракте. Методика позволяет избирательно извлекать ниобий, отделяя его от таких элементов, как Fe, Co, C, Si, Mn, S, P, Cr, Ni, V, W, Ti, Al, Cu, В. Подчинение закону Бера наблюдается в интервале концентраций Nb(V) 2-5 мкг/мл.  $\epsilon=6480$  [179, с.16]. Изучена экстракция ионных ассоциатов ниобия с производными пирокатехина и основными красителями. Лучшие результаты получены при использовании тетрабромпирокатехина и бриллиантового зеленого. Соотношение компонентов в комплексах М: ПК: К=1:2:2. Показана возможность определения Nb в присутствии Ta [47, с.80]. Исследованы РЛК тантала с триоксифлуоронами и диантипирилметаном.  $\epsilon=1.81 \times 10^5$ ,  $\lambda_{\text{макс}}=520$  нм. Оптимальная кислотность 1.5-1.8 М по HCl (Ta:ДАМ:*o*-НФФ =1:2:2) [93, с.1761-1770]. Микроколичества тантала спектрофотометрически определены при помощи с 4,5-дибром-*o*-нитрофенилфлуорона, лимонной кислоты, перекиси водорода и Тритон Х-100. Молярный коэффициент поглощения при 530 нм равен  $1.84 \times 10^5$ . Закон Бера соблюдается для 0-10 мкг тантала в 25 мл раствора. Предложена методика определения тантала в оксиде ниобия, феррониобии, сплавах на основе никеля и минералах [528, с.101].

Предложен спектрофотометрический метод определения Ta(V) в неводной фазе. Ta(V) экстрагируют N-фенилбензогидроксамовой кислотой в толуоле с помощью 5 М раствора соляной кислоты. Метод применен к определению тантала в рудах [330, с.1686]. Ta(V) с 2-(2-тиазолилазо)-5-диметиламинофенолом и 1,3-дифенилгуанидином образует РЛК, который количественно экстрагируется бензиловым спиртом.  $\lambda_{\text{макс}}=605$  нм. рН<sub>опт</sub> 4.1-4.9 [517, с.944].

Проблема определения близких по свойствам элементов, таких как ниобий и тантал при их совместном присутствии относится к числу традиционно

сложных аналитических задач. Описан быстрый и чувствительный метод экстракционно-спектрофотометрического определения тантала в присутствии ниобия с *N-n*-хлорофенил-бензогидроксамовой кислотой. Комплекс экстрагируется толуолом или бензолом в средах HCl. Добавление тиоцианата аммония и малахитового зеленого увеличивает молярные коэффициенты поглощения комплексов ( $7.8 \times 10^3$  и  $4.0 \times 10^4$  соответственно) [311, с.17]. Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод для определения микрограммовых количеств Ta(V) с *N*-4-хлорфенил-3,4,5-триметоксициннамогидроксамовой кислотой в среде HCl. Бриллиантовый зеленый добавляют к органической фазе (в толуоле), содержащей ОЛК. Метод применен для определения тантала в присутствии ниобия в стандартных образцах [310, с.1041]. Предложены экстракционно-фотометрические методики определения Nb(V) и Ta(V) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами [535, с.15]. Для высокочувствительного спектрофотометрического определения Ta(V) предложен гидроксигидрохинонфталин [438, с.871]. Тантал спектрофотометрически определен при 482 нм после экстракции этилацетатом в виде тетрабутиламмония гексатиоцианатотантала(V) [343, с.199]. Разработан метод определения малых количеств тантала в ниобии и в соединениях ниобия без его предварительного разделения с помощью оптической эмиссионной спектрометрии с ИСП. Метод позволяет определить Ta(V) в ниобии на уровне  $10^{-3}$  % [501, с.184]. Жесткие металлы - Ti(IV), Nb(V) и V(V) образуют устойчивые хелаты с *O,O'* лигандом - салициловой кислотой и его производными [41, с.1549].

### **1.5. Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения молибдена, вольфрама, урана и марганца**

Молибден - амфотерный элемент с преобладанием кислотных свойств. В соединениях проявляет валентность Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI). Наибольшее значение имеют соединения Mo(VI), Mo(V) и Mo(III). В растворах наиболее устойчивы соединения Mo(VI). В среде 4M HCl вполне устойчивы на воздухе также соединения Mo(V). С уменьшением кислотности тенденция к окислению кислородом воздуха соединений Mo(V) повышается. В щелочных

растворах ионы Mo(V) окисляются очень легко. Соединения Mo(III) довольно устойчивы в растворах по отношению к окислению кислородом воздуха при высокой концентрации HCl (9 M) вследствие образования кирпично-красных комплексных ионов:  $[MoCl_6]^{3-}$ ,  $[MoCl_5]^{2-}$  и др. В среде 2,5-4M HCl существуют гидратированные ионы  $Mo^{3+}$  зеленого цвета в равновесии с галогенидными комплексными ионами Mo(III). Ионы  $Mo^{3+}$  окисляются очень легко [71, с.216]. Соединения Mo(II) неустойчивы в растворах. При восстановлении ионов Mo(VI) в слабокислом растворе (<2 M HCl) образуются интенсивно окрашенные голубые соединения, в котором молибден частично находится в пятивалентном состоянии, а частично - в шестивалентном. В среде 8 M HCl ионы Mo(VI) восстанавливаются до ионов  $[MoOCl_5]^{2-}$  зеленого цвета, в среде 2M HCl - до зеленовато-коричневых или интенсивно-коричневых ионов Mo(V). В щелочной среде ионы Mo(VI) восстанавливаются очень медленно и неполностью.

При  $pH > 6.5$  Mo(VI) существует в виде  $MoO_4^{2-}$  [71, с.217; 207, с.22]. При  $[Mo] = 10^{-4}$  M в кислой среде не происходит его полимеризация. В слабокислых растворах ионы молибдена(VI) находятся в виде  $Mo_7O_{24}^{6-}$ . Возможно образование и других полимеризованных анионов Mo(VI). Существует несколько механизмов образования полимерных частиц [69, с.7]: 1. Ионы полимолибдата:  $n(MoO_4)^{2-} + (2n - 2)H^+ \leftrightarrow [Mo_nO_{2n+2}(OH)_{2n-2}]^{2-}$ , 2. Полимолибденовые кислоты:  $n(MoO_4)^{2-} + 2nH^+ \leftrightarrow H_2MoO_{2n+2}(OH)_{2n-2}$ . Молибден встречается главным образом в шестивалентном состоянии в виде молибдата  $MoO_4^{2-}$ , способных переходить в полимерные формы (в кислой среде). Сначала образуются ионы  $MoO_3OH^-$ , затем ионы полимолибдатов: гепта-, (пара-)  $Mo_7O_{24}^{6-}$ , тетра- (мета-)  $Mo_4O_{13}^{2-}$ , окта-  $Mo_8O_{26}^{4-}$  и другие. В сильнокислых растворах Mo(VI) находится в виде молибденил-иона  $MoO_2^{2+}$ . В зависимости от восстановителя и условий восстановления Mo(VI) восстанавливается до Mo(V) или Mo(III).

К высокочувствительным методам определения молибдена относятся методы с применением 8-гидроксихинолина, 8-меркаптохинолина, дитиола, тиогликолевой кислоты, флуоронов и т.д. [193, с.292, с.295]. Спектрофотометрическим методом в почвах и растениях Mo(VI) определен в виде Mo(V)-тиоцианат-



ного комплекса. Предложенная методика применена к определению молибдена в почвах и растениях [518, с.69]. С помощью гидразона салицилальдегида и ацетоуксусной кислоты спектрофотометрически определены следовые количества Mo(VI). На основании полученных данных предложены методики определения молибдена в искусственной смеси и сплавах [504, с.107]. Известно, что молибден в кислой среде образует комплексы с *o*, *o'*-диоксиазосоединениями (в частности с люмогаллионом и магнезоном) [132, с.345]. Для сорбционно-фотометрического определения Mo(VI) в почве предложен модифицированный тиосемикарбазидом сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Степень извлечения Mo(VI) из растворов составляет 95-97 % [15, с.158]. Исследовано комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом и изучено влияние катионных ПАВ-цетилпиридиний бромида и декаметоксина на комплексообразование. Разработаны высокоселективные методики определения Mo(VI) и W(VI). Разработанные методики применены к определению микроколичеств молибдена в питьевой воде и вольфрама в почве [8, с.1]. Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование Mo(VI) с 2,3,4-триокси-4-сульфозонафтолом в присутствии фенантролина,  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, дифенил- и трифенилгуанидина. Определению молибдена не мешают щелочные, щелочноземельные элементы, РЗЭ, V(V), Ni(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), цианид, тартрат, оксалат и винная кислота. Разработаны экспрессные методы определения молибдена в различных природных и промышленных объектах [16, с.110].

При комнатной температуре Mo(VI) восстанавливают до Mo(V) в среде 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, используя в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту. Mo(V) образует с 6-хлор-3-гидрокси-2-(3'-гидроксифенил)-4-оксо-4Н-1-бензопираном комплекс желтого цвета (1:2). Толуол экстрагирует комплекс количественно. Максимум в спектре светопоглощения находится при 404 нм ( $\epsilon=5.62 \cdot 10^4$ ). Чувствительность по Сенделу 0.0016 мкг/см<sup>2</sup>. Разработана методика определения Mo(VI) в почве [353, с.1]. Предложены спектрофотометрические методики для определения Mo(VI) в фармацевтических образцах, сплавах, пищевых продук-

тах, растениях и сталях [337, с.44; 362, с.4655; 364, с.871; 388, с.43; 396, с.808; 400, с.384; 409, с.1309; 463, с.580; 487, с.1740]. Показана возможность фотометрического определения Mo(VI) в присутствии вольфрама в природных и промышленных объектах с фенилфлуороном [264, с.86].

Химическое сходство молибдена и вольфрама делает затруднительным прямое спектрофотометрическое определение этих металлов при совместном присутствии. Обычно определению предшествует стадия разделения. Изучено комплексообразование Mo(VI), W(VI) и V(V) с пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК) в присутствии ПАВ. Найдены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветиметрических функций разнолигандных комплексов указанных элементов с ПК и БПК в присутствии бромида ЦП и ОП-7 [127, с.261; 129, с.253; 189, с.117]. Найдены оптимальные условия комплексообразования Mo(VI), W(VI) и V(V) с люмогаллионом ИРЕА и магнизоном ИРЕА. Определены стехиометрия, молярные коэффициенты поглощения и цветиметрические характеристики образующихся комплексов. Показано, что наиболее чувствительные цветиметрические функции в 30 раз выше оптической плотности [128, с.270].

Найдены оптимальные условия концентрирования Mo(VI) в виде РЛК с гидроксиламином и люмогаллионом ИРЕА или магнизоном ИРЕА с использованием анионообменника АВ-17 [131, с.149], гидроксиламином и 4-(2-пиридилазо) резорцином или 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом с использованием анионообменника АВ-17 или силохрома С-120 соответственно [157, с.361]. Коэффициенты концентрирования не ниже 66 при объеме водной фазы 20 мл. Вычислены уравнения градуировочных зависимостей для определения 0.19-7.7 мкг молибдена в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения.

Исследованы РЛК Mo(VI) с триоксифлуоронами и диантипирилметаном [93, с.1761], галлеином и бромидом бензилдодецилдиметиламмония [457, с.39]. 2-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом и гидроксиламином [156, с.155], 2,6-дитиолфенолом и его производными в присутствии аминов [73,

с.171; 402, с.1; 423, с.88], производными *o*-гидрокситиофенола и ароматическими аминами [126, с.88; 536, с.16], тиосемикарбазоном и сульфопроизводными азометина [500, с.454], гидрохлоридом *n*-гидрокси-*n* (2-метил) фенил *n*'(2-флуоро)бензамидина и роданидом [321, с.231], тиоцианатом аммония и бромидом цетилтриметиламмония [354, с.328], бромпирогаллоловым красным и тритон X-114 [90, с.694], *N*-бензоилфенилгидроксиламином и *o*-нитрофенилфлуороном [235, с.1262]. Разработана высокоселективная методика спектрофотометрического определения микроколичеств Mo(VI) в присутствии вольфрама и в питьевой воде. В растениях и речной воде молибден определяли, используя его каталитическое действие соответственно в реакциях восстановления нильского голубого А гидразином и окисления аскорбиновой кислоты пероксидом водорода [193, с.393]. Разработаны фотометрические и спектрофотометрические методики определения молибдена в растениях и фармацевтических образцах [410, с.1723; 453, с.5792; 466, с.164; 483, с.1].

Вольфрам-элемент, близкий по своим свойствам молибдену и хрому. Основные свойства W(VI) выражены слабее, чем у Mo(VI). Вольфрамовая кислота слабее растворяется в минеральных кислотах, чем молибденовая. Кроме устойчивого шестивалентного состояния в вольфраматах, вольфрам может быть пяти-, четырех- и трехвалентным. Ионное состояние вольфрама в растворе зависит от концентрации и кислотности среды [72, с.841; 207, с.22-27]. В интервале концентрации вольфрама  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  М доминирует мономерная форма. В зависимости от pH в растворе могут существовать разные формы W(VI):  $[\text{WO}_4]^{2-}$  - pH 8;  $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  - pH 4-8;  $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  или  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$  - pH 4. В более кислой среде существует ион  $[\text{WO}(\text{OH})]^{2+}$ . Методом УФ-спектрофотометрии изучены кинетика разложения паравольфрамата натрия в водном растворе при нагревании и показаны, что в зависимости от исходной концентрации образуются различные продукты. При концентрации  $\approx 10^{-5}$  моль/л W(VI) паравольфрамат подвергается разложению в две стадии на вольфрамат натрия и желтую вольфрамовую кислоту. При концентрации  $\approx 10^{-3}$  мол/л W(VI) появляется метавольфрамовая кис-

лота. Авторы [71, с.241] показывают, что в сильноокислой среде вольфрам существует в виде  $WO_3^+$ , а при pH 1-3 в виде  $WO_2^{2+}$ .

Разработаны методики определения вольфрама в сталях различных марок, горных породах и илах в виде РЛК с гидроксигалогентиофенолами и гидрофобными аминами [124, с.230; 521, с.7], 2,6-дитиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами [167, с.173; 175, с.123; 176, с.91; 185, с.34], триоксифлуоронами и диантипирилметаном [93, с.1761-1770], 2,3,7-триоксифлуоронами и неионными ПАВ [443, с.215].

Метод спектроскопия диффузного отражения применены к изучению цветных реакций вольфрама и молибдена с пирокатехиновым фиолетовым и фенилфлуороном (ФФ) на твердой фазе полиакрилонитрильного волокна, наполненного анионообменниками АН-31(ПАНВ-АН-31) или АВ-17 (ПАНВ-АВ-17). Для сорбционно-спектроскопического определения выбрана система 0.02-0.12 мкг/мл Мо в присутствии пятикратных количеств W сорбцией на ПАНВ-АВ-17 из раствора  $H_3BO_3$  (pH 5) и реакцией с ФФ. Сорбция на ПАНВ-АН-31 из раствора  $H_3BO_3$  (pH 3) позволяла определять суммарное содержание Мо и W реакцией с ПФ  $((0.8-4.2) \cdot 10^{-6} M)$  [295, с.122].

Для спектрофотометрического определения W(VI) предложены [307, с.1655; 308, с.341; 355, с.576; 430, с.913; 478, с.81; 488, с.14]. Найдены оптимальные условия определения вольфрама и оптимизированы условия иммобилизации. Разработана люминесцентная методика определения вольфрама иммобилизованным морином и апробирована в различных типах вод [278, с.23].

Уран подобно железу имеет сильное сродство к кислороду, легко реагирует с воздухом или водой, образуя окись. Имеет четыре окислительных состояния +3, +4, +5 и +6. Наибольшее значение имеют соединения U(IV) и U(VI). Реакции ионов  $U^{3+}$  напоминают реакции ионов  $Fe^{3+}$ . Ионы  $U^{3+}$  имеют розовато-пурпурную окраску. Соединения U(III) в растворах легко окисляются кислородом воздуха до соединения U(IV). Катионы  $U^{4+}$  окрашены в зеленый цвет. В слабокислом растворе образуются ионы  $U(OH)^{3+}$ , которые медленно полимеризуются. Соединения U(IV) вполне устойчивы на воздухе. Соединения U(V) не-

устойчивы. В щелочной среде образуют анионы. Соединения U(VI) (соли уранила и ураната) наиболее устойчивы.  $UCl_6$  при растворении образует ионы уранила ( $UO_2^{2+}$ ). Ионы уранила окрашены в желтоватый цвет и устойчивы в кислых растворах. Растворы ионов U(VI) напоминают реакции ионов Mo(VI) и W(VI). Катионы уранила осаждаются в виде гидроокиси  $UO_2(OH)_2$  при pH 4. Она практически количественно осаждается при pH 5.3 (может оставаться в коллоидальном состоянии до pH 7. С увеличением pH образуются ионы  $UO_4^{2-}$ ,  $U_2O_7^{2-}$  и  $U_3O_{10}^{2-}$  [71, с.114; 268, с.132]. В зависимости от степени окисления гидролиз увеличивается в ряду:  $U^{3+} < UO_2^{2+} < U^{4+}$ . Соединения  $UO_2^{2+}$  и  $U^{4+}$  хорошо изучены. В ионе  $UO_2^{2+}$  в результате комбинации *d*-и *f*-орбиталей образуются новые молекулярные орбитали, что приводит к образованию одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. Люминесценция иона  $UO_2^{2+}$  объясняется  $\pi^* \rightarrow \pi$  электронным переходом [260, с.143].

Наиболее чувствительными химическими методами определения урана являются способы, основанные на его реакциях с окрашенными органическими реагентами (ализарин S и его аналоги, арсеназо I, торон, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и др. Наиболее чувствительным из этих реагентов является арсеназо I [276, с.404, 260, с.132]. Эти реакции идут с образованием циклических соединений ионов уранила и U(VI) с молекулой реагента, в результате чего изменяется внутримолекулярное состояние красителя, что приводит чаще всего к углублению цвета красителя. В качестве реагентов на уран используются также соединения, которые в качестве донорных атомов содержат только кислород, например *o*-дифенолы и  $\beta$ -дикетоны [276, с.404]. Для определения урана в урановых рудах представлен простой и избирательный спектрофотометрический метод, который основан на комплексобразовании U(VI) с арсеназо(III) при pH 2 ( $\lambda_{\text{макс}}=651$  нм,  $\epsilon=4.45 \times 10^4$ ). Мешающее влияние Mn, Fe, Zn, Mo, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Al и Na были применены диэтиленетриаминопентауксусной и винной кислотами [379, с.245]

2-(2-тиазолилазо)-*n*-крезол взаимодействует с U(VI) при pH 6.5. Для повышения чувствительности используют бромид цетилтриметиламмония и три-

тон X-100. Метод позволяет определить уран в диапазоне 0.30-12.0 мг/л.  $\epsilon = 1.31 \times 10^4$  при 588 нм. Предел обнаружения 26 нг/мл. Предложенный метод использован для определения урана в шахте дренажных вод [512, с.519]. Для фотометрического определения урана предложен 2,2'-[1,2-фениленебис(нитрилометилидин)]бисфенол ( $pH_{\text{опт}} 10$ ). Максимальное поглощение хлороформного экстракта наблюдается при 413 нм ( $\epsilon = 3.69 \times 10^4$ ). Закон Бера соблюдается в интервале 2-10 мкг/мл. Стехиометрическое соотношение U:R в комплексе 1:4. Предложенный метод применен для определения U(VI) в монаците и синтетических образцах [490, с.125]. Исследованы сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида-стирола по отношению к U(VI). Предложен сорбент, содержащий фрагменты *m*-аминофенола, для селективного извлечения U(VI) из растворов. Определены оптимальные условия сорбции. Степень извлечения U(VI) в оптимальных условиях превышает 95%. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения урана(VI) в морской воде [54, с.136]. Изучена реакция U(VI) с пирокатехином фиолетовым, в отсутствие и в присутствии катионных ПАВ. Разработанный метод применен к анализу сложных матриц для U(VI) [346, с.84].

Спектрофотометрическое определение U(VI) с 2,3,4-тригидрокси-3'-нитро-4'-сульфоазобензолом и ПАВ применено к фотометрическому определению урана в стандартном образце [83, с.16]. Описаны новые сорбционно-спектрофотометрические методики определения U(VI) и Th(IV) в природных, питьевых и технологических водах после предварительного отдельного концентрирования и выделения полимерным хелатным сорбентом - поли[3-амино-4-(1-азо-2-окси-3-сульфо-5-нитрофенил)стирол] [139, с.18]. Разработан автоматизированный способ спектрофотометрического определения нанокolicеств U(VI) с реагентом арсеназо III. Предложенный метод пригоден для избирательного определения U(VI) в сложных жидких матрицах. Предел обнаружения 0.01 нг/мл [160, с.116]. Изучена возможность применения органических реагентов группы арсеназо III для сорбционно-спектроскопического определения элементов на волок-

нистых катионообменных материалах. Разработана методика отдельного сорбционно-спектроскопического определения тория и урана при совместном присутствии [105, с.474].

Методом спектроскопии диффузного отражения изучена сорбция малонатных и гликолятных комплексов U(VI) и Fe(III) при совместном присутствии на твердой фазе волокнистого материала, наполненного анионообменником АВ-17 [294, с.975]. Изучено комплексообразование U(VI) с 2,3,4-тригидрокси-3-нитро-4-сульфоазобензолом. Образуется комплекс с молярным соотношением компонентов 1:2.  $\epsilon=1 \times 10^4$  при 435 нм. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения U(VI) в воде [183]. Изучено комплексообразование U(VI) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо] бензидином в присутствии и отсутствии ПАВ [84, с.48]. Изучены реакции взаимодействия U(VI) с 2,2', 3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом и 2,3,4-триокси-4'-сульфоазонафтолом. Разработаны методики определения урана в морской воде [89, с.143]. Изучено комплексообразование урана с 2-гидрокситиофенолом и его производными в присутствии гидрофобных аминов [6, с.27].

Разработаны фотометрические методы определения Mn(II) в водопроводной воде с 1,10-фенантролином и *o*-нитробензолазосалициловой кислотой [480, с.275]. Предложен метод определения марганца при помощи сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния [137, с.29]. Предложена комбинированная методика цветометрического определения Mn(II) в природных и сточных водах, основанная на избирательном предварительном концентрировании ионов металлов высокомолекулярным комплексообразующим сорбентом полистирол-2-гидрокси-(1-азо-1)-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензолом с последующим цифровым детектированием аналитического сигнала [55, с.38]. Изучены комплексообразование Mn(II) с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и аминафенолами. Предложены методики экстракционно-фотометрического определения Mn(II) в различных образцах [166, с.24]. Следы марганца экстрагируют в хлороформ в виде оксихинолината, тиоксихинолината или комплекса с теноилтрифторацетоном. Более высокой чувствительности можно достичь используя фор-

мальдоксим. Еще более чувствительна экстракционно-фотометрическая методика с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [193, с.269]. Также чувствительным методом является определение марганца ксиленоловым оранжевым [276, с.334].

Спектрофотометрическим методом определяли Mn(II) в геохимических пробах с 2,3-дигидроксинафталином и бромидом цетилтриметиламмония [510, с.251]. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения Mn(II) с использованием 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,4-динитробензол-1-азо-1'-3'-карбокси-4'-гидроксибензола и применена при анализе детского питания [253, с.106]. Синтезирован новый класс полимерных хелатообразующих сорбентов на основе полистирола и азозамещенных салициловой кислоты. Разработан способ группового концентрирования и выделения Pb, Zn, Cd, Mn, Cr, V новым сорбентом - полистирол-(азо-1)-2-гидрокси-3-карбокси-5-нитробензолом с последующим атомно-абсорбционным или хроматографическим определением элементов в природных и сточных водах. Сорбент извлекает 95-100 % металлов из воды в статических условиях при  $30 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{опт}} 5.5-6.5$ ;  $t = 15-30$  минут [52, с.694].

Предложены спектрофотометрические и экстракционно-спектрофотометрические методики для определения марганца в различных объектах [1, с.10-21; 138, с.23; 193, с.633; 252, с.44; 336, с.709; 371, с.247; 382, с.333; 399, с.163; 422, с.1; 428, с.421; 475, с.881]. Изучено комплексообразование Mn(II) с 2,6-димеркаптофенолом и аминафенолами:  $\varepsilon = (3.28-3.54) \times 10^4$ ,  $\lambda_{\text{макс}} = 462-480$  нм. Разработаны методики экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств марганца в различных объектах [166, с.24; 170, с.83]. Спектрофотометрически исследованы реакции V(IV), Mn(II) и Fe(III) с 1,10-фенантролином и эозином. Комплексы максимально поглощают при 550, 560 и 555 нм для VO(II), Mn(II) и для Fe(III) при pH 6.0, 5.2 и 5.6 соответственно. РЛК подчиняются закону Бера в интервале концентраций 3.0-12.0, 0.4-2.0 и 0.5-2.0 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения соответственно  $1.73 \times 10^4$ ,  $1.95 \times 10^4$  и  $2.80 \times 10^4$  [465, с.171].



## 1.6. Обсуждение фотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения железа(II), кобальта(II) и никеля(II)

Для фотометрического определения железа важнейшими являются ферроиновые хелатообразующие реагенты. Это объясняется прежде всего их высокой селективностью, а также более или менее хорошей чувствительностью. В основном используют три соединения: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, 2,2',2''-трипиридил [193, с.179-182]. Для избирательного определения Fe(III) 4-(2-пиридилазо)резорцином использована производная спектрофотометрия [141, с.34]. Методики фотометрического определения Fe(III) в виде РЛК обладают высокой чувствительностью и избирательностью [2, с.10; 3, с.72; 24, с.14; 26, с.115; 27, с.29; 28, с.35; 117, с.16; 118, с.30; 119, с.111; 177, с.18; 206, с.107; 247, с.704; 254, с.83; 374, с.642; 482, с.699; 509, с.339; 516, с.327]. Для визуально-тестового определения Fe(II,III) использована полиметакрилатная матрица, модифицированная 1,10-фенантролином. Предел визуального обнаружения Fe(II, III) равен 0.057 мг/л, нижняя граница определяемых концентраций -0.059 мг/л. Тест-реакция, протекающая в полиметакрилатной матрице, является устойчивой по отношению к внешним воздействиям [216, с.43]. Производные оксихинолина предложены как реагенты для спектрофотометрического определения переходных элементов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ). N-оксид-8-оксихинолина рекомендован для селективного определения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с пределом обнаружения 10 мкг/мл [46, с.90]. Представлены результаты исследования комплексообразования в водных растворах Fe(III)-оксиэтилидендифосфоновая кислота с использованием спектрофотометрического и потенциометрического методов в интервале pH 0-12 [158, с.63].

Изучено взаимодействие Fe(II) с 2,2-дипиридилем и 1,10-фенантролином, иммобилизованными в полиметакрилатную матрицу. Разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика определения Fe(II) и суммы Fe(II,III) после восстановления Fe(III) аскорбиновой кислотой. Методика с использованием 2,2-дипиридила применена для анализа образцов водопроводной, колодезной и минеральной воды, раствора глюкозы [81, с.1141].

Спектрофотометрическим методом найдены оптимальные условия комплексообразования ионов Cu(II), Ni(II), Co(II,III) и Fe(II,III) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой и ПАВ (бромидов цетилпиридиния и цетилтриметиламмония, а также ОП-10 и неонол). Определены молярные коэффициенты поглощения и цветиметрические характеристики РЛК. Установлено увеличение молярных коэффициентов поглощения и цветиметрических функций в 2-5 раз по сравнению с двухкомпонентными системами [266, с.364].

Определение Fe(III) в многокомпонентных смесях, рудах, сплавах и лекарственных средствах производили с помощью экстракционного отделения [193, с.618]. Экстракцию комплекса с 1,10-фенантролином в 1,2-дихлорэтан применяли для определения железа в фосфатных люминофорах [193, с.619]. Экстракционное отделение железа с 1,3-дифенил-4-карбоэтоксипиразол-5-оном [193, с.619], 3-гидрокси-2-(2-тиенил)-4Н-хромен-4-оном [327, с.552] и 2-карбоэтокси-1,3-индандионом [193, с.619] использовали для определения Fe в лекарственных препаратах, неорганических кислотах, твердых припоях, пробах молока и природных вод [315, с.199]. Предложены методики определения железа в рудах, лекарственных образцах, растительных материалах, продуктах питания и плазме крови [154, с.61; 193, с.638; 324, с.1241; 391, с.76; 429, с.89; 432, с.578; 451, с.311; 515, с.325]. Разработаны методики сорбционно-фотометрического определения железа в природных водах и снеговых пробах с пределом обнаружения 0.05 мкг железа на 0.2 г сорбента [108, с.50].

Спектрофотометрическим методом исследованы РЛК Co(II) [9, с.564; 80, с.187; 213, с.1953; 243, с.802; 247, с.704; 255, с.75; 265, с.184; 357, с.81; 358, с.813; 359, с.623; 361, с.1; 461, с.255]. Разработан спектрофотометрический метод определения Co(II) с N-(О-гидроксипензилиден)пиридин-2-амином. Комплекс экстрагируется этилацетатом ( $pH_{\text{опт}} = 8.5-9.5$ ,  $\lambda_{\text{мак}} = 520$  нм,  $\epsilon = 8251$ ). Закон Бера соблюдается в интервале концентрации Co(II) 0,1-10 мкг/мл. Предложенный метод применен для определения Co(II) в фармацевтических образцах [424, с.108]. Найдены оптимальные условия комплексообразования Co(II) с нитрозо-Р-солью в присутствии и отсутствии аскорбиновой кислоты. Показано,

что цветометрические функции позволяют различить комплексы Co(II) и Co(III), в то время как оптические характеристики практически одинаковы [135, с.364].

Новые производные гидразона предложены в качестве чувствительного аналитического реагента для определения Co(II) в пищевых продуктах, воде и синтетических образцах [474, с.153]. В широком интервале значений pH (5.0-10,7) изучены равновесия в тройных системах, содержащих Co(II), дикарбокси-пропанаминодиуксусную кислоту (1,3-дикарбоксипропан-1-иминодиуксусная кислота) и дикарбоновые кислоты: щавелевую, малоновую и янтарную [151, с.85]. Исследованы РЛК Co(II) и Ni(II) с комплексонами ряда карбоксиметиленаминов. Образуются РЛК октаэдрической конфигурации при pH 3.4-10.7 [150, с.34]. Представлены результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования в системах Co(II)-ЭДТА (H<sub>4</sub>Edta) и Co(II) - Ni(II)-аминокислот - ЭДТА при различных мольных соотношениях компонентов. В интервале 300-950 нм в зависимости от соотношения реагентов и кислотности среды происходит образование устойчивых комплексов разного состава [20, с.240].

Синтезирована и охарактеризована методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии серия новых потенциально тридентатных лигандов *o*-иминохинонового типа, функционализированных в *o*-положении N-арильного кольца [223, с.798]. Получены и исследованы комплексы состава [Co(NCS)<sub>2</sub>(Amy)<sub>2</sub>] и Co<sub>2</sub>(LH)<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>][Co(NCS)<sub>4</sub>](NCS) где Amy = амидопирин, LH = моноэтаноламин. Методами ИК-спектроскопии и РСА определена координация -SCN группы. Выявлен бидентатный способ координации органических лигандов. Амидопирин и моноэтаноламин образуют устойчивые пятичленные циклы. Связь с кобальтом(II) и (III) осуществляется через атомы азота и кислорода [195, с.19]

Найдены оптимальные условия проведения эксперимента для количественной сорбции Co(II) - 4-(2-пиридилазо)резорцин. pH<sub>опт</sub> 5-7.5. В оптимизированных условиях предел обнаружения ионов Co(II) составляет 0.36 мкг/л. Предложенный метод применен для определения кобальта в различных пробах воды [350, с.154]. Разработана дифференциально-спектрофотометрическая методика

определения ионов Co(II) в кобальтитах редкоземельных элементов, легированных щелочно-земельными элементами [88, с.5]

Разработана спектрофотометрическая методика определения общего содержания Co в кобальтитах РЗЭ, легированных кальцием и стронцием, которая основана на измерении светопоглощения красного фенантролинового комплекса Fe(II) при  $\lambda = 510$  нм после окисления комплекса  $[Co(Фен)_3]^{2+}$  [87, с.14]. Описана тест-методика определения кобальта с использованием катализируемой им реакции пероксидного окисления ализаринового красного С. Изучено мешающее влияние различных компонентов на скорость индикаторной реакции. Методика апробирована в анализе реальных и модельных растворов [275, с.5]. Разработана методика атомно-абсорбционного определения Co(II) в питьевой и природных водах, основанная на предварительном концентрировании элемента высокомолекулярным хелатным сорбентом полистирол-(азо-1)-2-гидрокси-3-карбокси-5-роданобензолом [56, с.11]. Описаны фотометрические методики для определения кобальта в различных объектах [193, с.629; 243, с.802; 338, с.744; 366, с.1549; 385, с.1449; 387, с.681; 407, с.993; 416, с.95; 474, с.153]. При выполнении этих анализов кобальт предварительно отделяли дитизином.

Исследована экстракция РЛК Ni(II) с 1,10-фенантролином и тиосалициловой кислотой [247, с.704], 1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонафталин-2,7-бис-(азо-2''-гидрокси-3'-сульфо-5'-нитрофенилен)динатриевой солью и хлоридом цетилпиридиния [30, с.6], 2-фенил-4,6-диамино-1,3,5-триазином и 8-оксихинолином [293, с.140], 2-гидрокси-5-иодтиофенолом иДФГ [334, с.20], 2,2-дипиридиллом и динитробензолазосалициловой кислотой [257, с.151], 2-(2-гидроксифенилазо)нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатом натрия и ПАВ [29, с.21], 2-[(2-меркаптофенилимино)метил]фенолом [492, с.323].

Методом абсорбционной спектроскопии изучено взаимодействие Ni(II) с 2,2'-дипиридиллом в водном растворе. Установлены комплексы различного состава и определены их константы устойчивости [66, с.75]. Представлены результаты исследования комплексообразования в системе Ni(II)-2-амино-3(2-амидазолил) пропановая кислота с использованием спектрофотометрического и по-

тенциометрического методов. Установлен состав, области значений рН существования, а также долевое распределение комплексов в зависимости от кислотности среды. Процесс комплексообразования протекает в интервале  $3.0 < \text{pH} < 10.0$  [65, с.54]. Изучено взаимодействие  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  с дикарбоксипропаниминодиуксусной кислотой. Для комплексов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  были выбраны рабочие длины волн 510 и 390 нм соответственно, при которых собственное поглощение реагентов при разных рН незначительно, а комплексные соединения интенсивно поглощают [148, с.47].

Методом абсорбционной спектроскопии изучено образование комплексов, содержащих ионы  $\text{Ni(II)}$ , а также этилендиаминтетрауксусную ( $\text{H}_4\text{Edta}$ ) и глутаминовую ( $\text{H}_2\text{Glu}$ ) кислоты. В первую очередь образуется комплексопат, к которому затем присоединяется дополнительный лиганд. Максимальная доля накопления первого комплекса  $[\text{NiGlu}]$  составляет 90 % при рН 6.75. При рН  $> 6.75$  образуется комплекс  $[\text{NiGlu}_2]^{2-}$  с максимальной долей накопления 87 % при рН  $\approx 9.8$  [144, с.15]. Изучены протолитические и координационные равновесия в двойной и тройной системах, содержащих соли  $\text{Ni(II)}$ , этилендиаминтетрауксусную и аспарагиновую кислоты [64, с.13]. Спектрофотометрически изучены равновесия в двойных и тройных системах, содержащих соли  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ , а также нитрилтриуксусную кислоту и дикарбоксилаты. Определен мольный и протонный состав комплексов, области рН их существования, рассчитаны константы устойчивости ОЛК- и РЛК [149, с.527]. Спектрофотометрическим методом изучены равновесия в системе  $\text{Ni(II)}$ -1,2-диаминоэтан [67, с.87]

Изучено комплексообразование  $\text{Ni(II)}$  с двумя азопроизводными хромотроповой кислоты - 2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)нафталин 1,8-дигидрокси-3,6-дисульфат натрия и 2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)нафталин -1,8-дигидрокси-3,6-дисульфат натрия. Молярные коэффициенты поглощения 10000 и 17500, константы устойчивости  $\lg K_1=4.06$  и  $\lg K_1=4.59$  для комплексов  $\text{Ni(R}_1)_2$  и  $\text{NiR}_2$  соответственно. Определению никеля мешают  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{V(IV)}$  [30, с.6]. Изучены процессы комплексообразования в водно-этанольных растворах катионов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов ( $\text{Ce}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Gd}$ ,

La, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Tb, Y, Yb ) с гетероциклическими производными азоксипиразолона-5. По результатам титрования построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов и константы образования [214, с.132].

По данным рН метрического исследования, было установлено образование РЛК никель - лимонная кислота - 2,2-дипиридил с высокой устойчивостью  $\lg K = 10.78$ . Установлено, что никель образует прочные связи с кислородом лимонной кислоты и азотом 2,2-дипиридила [120, с.58]. Изоамилксантанат натрия реагирует с Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(III) и Mo(VI) с образованием нерастворимых в воде комплексов, которые легко растворяются в воде в присутствии ПАВ. Разработан простой и быстрый метод определения металлов в присутствии друг друга [426, с.99-105]. Предложены чувствительные и селективные методы определения никеля в воде, биологических образцах, стали, алюминиевой стружки, алюминиевых сплавах и пищевых продуктах [31, с.126; 110, с.10; 133, с.285; 172, с.457; 193, с.644; 322, с.4468; 323, с.451; 367, с.109; 376, с.295; 384, с.545; 411, с.719; 412, с.951; 420, с.1; 467, с.4468; 486, с.285; 507, с.404; 522, с.475; 526, с.439; 529, с.1269; 532, с.167; 533, с.1; 540, с.1353; 541, с.13].

Разработан оптический сенсор на ионы никеля на основе 5-Br-ПААФ [325, с.713]. Спектрофотометрическим титрованием изучены процессы комплексообразования в этанольных растворах 4-(2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидинил)гидразоно)-3-метил-1-фенилпиразолона-5 (HL) с катионами *s*-, *p*- и *d*-металлов [271, с.165]. Синтезированы, выделены и структурно охарактеризованы комплексы нитрилотрисметилена фосфоновой кислоты с Cr(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) и Zn [288, с.124]. 1,2-пропандион-1-фенил-1-(2-гидрокси-5-бромбензилиденеазине)-2-оксим предложен в качестве нового чувствительного реагента для спектрофотометрического определения следовых количеств никеля. Образуется комплекс светло-желтого цвета с соотношением компонентов 1:1 ( $pH_{opt} 9.5-10.5$ ).  $\varepsilon = 5.34 \times 10^3$  при 435 нм). Закон Бера выполняется в диапазоне концентраций 0.01-10.00 мг/мл никеля. Метод применен для определения никеля в искусственных смесях и реальных образцах [498, с.131-134].

## Обзор главы I

Комплексообразование - один из видов кислотно-основных равновесий, в котором роль кислоты играет акцептор электронов (центральный ион), а роль основания-донор электронов (лиганды). Мягкость кислоты или основания Льюиса означает его склонность к образованию связей преимущественно ковалентного, а жесткость – преимущественно ионного характера [220, с.152]. Ионы металлов V, Nb, Ta, Ti, Cr, U и т.д. («жесткие кислоты») образуют более прочные комплексы с легкими донорными атомами (N, O, F), чем с более тяжелыми донорными атомами (P, S, Cl) в той же группе периодической системы. Они характеризуются высоким положительным зарядом, малым размером, малой поляризуемостью и не имеют легко возбуждаемые внешние электроны. Ионы металлов Pt, Pd, Hg, Au, Ag и т. д. («мягкие кислоты») образуют более прочные комплексы с более тяжелыми донорными атомами. Они характеризуются низким положительным зарядом, большим размером, высокой поляризуемостью и имеют несколько легко возбуждаемых внешних электронов [68, с.14-16]. Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Mo, W и т. д. занимают промежуточное положение [246, с.18].

Мягкими основаниями называют лиганды, донорные атомы которых обладают высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легкой окисляемостью (лиганды с тяжелыми донорными атомами). Жесткими основаниями называют лиганды, донорные атомы которых обладают низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудной окисляемостью (лиганды с легкими донорными атомами). Жесткие кислоты легко связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями [68, с.13; 162, с.28-33].

Катионы с электронной конфигурацией типа инертного газа образуют комплексные соединения со значительной долей ионной связи. Образующиеся комплексы обладают сравнительно небольшой прочностью. Комплексы тем прочнее, чем меньше радиус катиона. При равных радиусах катионов комплексообразователей устойчивость комплексов тем больше, чем больше заряд катиона. Электронные оболочки катионов с недостроенной 18-электронной оболоч-

кой при действии электроотрицательных лигандов деформируется значительно больше, чем 8-электронные оболочки катионов, и доля ковалентности химической связи металл-лиганд сильно возрастает. В основном устойчивость комплексов изменяется следующим образом:  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$  (ряд устойчивости Ирвинга-Вильямса) [13, с.25].

В комплексах катионов, у которых во внешней электронной оболочке находится 18 или 18+2 электронов, преобладает ковалентная связь, осуществляемая парой электронов, находящихся в совместном владении катиона металла и лиганда. Часто с увеличением ковалентной характеристики устойчивость комплексов увеличивается. Степень ковалентности связи имеет большее значение, чем размеры ионов [234, с.254]. Наиболее жесткие катионы имеют электронную структуру инертного газа и не имеют вакантных (или частично заполненных) энергетически низко расположенных *d*-орбиталей. Наиболее мягкие катионы, наоборот, имеют полностью заполненные, легко поляризуемые *d*-орбитали. Катионы с частично заполненными *d*-орбиталями занимают промежуточное положение. Жесткость катиона возрастает с увеличением его заряда при прочих равных условиях [220, с.152]. Если катион металла, относящийся к промежуточным кислотам, связан с жестким основанием, то он становится более жестким, а если с мягким - то более мягким [121, с.317].

От физико-химических свойств центрального иона металла и лиганда, в основном от их электронной структуры и симметрии зависит прочность комплексов металлов. По прочности комплексов с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота Сиджвик подразделяет ионы металлов на три группы. Co(II), Fe(III), V(IV), V(V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), U(VI) и т. д. образуют с кислородсодержащими лигандами более прочные комплексы, чем с азотсодержащими лигандами, а Fe(II), Pd(II) и др. присоединяются одинаково прочно и к кислороду и к азоту. В третью группу входят ионы металлов Cu(I), Cu(II), Ni(II), Hg(II), Co(III) и т.д., присоединяющиеся к лигандам с донорными атомами азота гораздо прочнее, чем к лигандам с кислородом. Большая склонность ионов металлов последней группы к деформации и повышенная поляри-



зуюмость атома азота объясняют большее сродство этих ионов к азоту. С уменьшением заряда и увеличением радиуса иона металла возрастает поляризующее действие лиганда на центральный ион металла. Сила поля лигандов с донорными атомами азота гораздо больше, чем в случае донорных атомов кислорода. Ионы Cu(I), Hg(I) и Hg(II) предпочитают лиганды с донорным атомом серы. Ионы Cu(II) соединяются намного прочнее с лигандами, содержащими кислород [14, с.57]. С дополнительной поляризацией иона металла в неоднородном электростатическом поле лигандов связана повышенная устойчивость РЛК. Прочность присоединения второго лиганда и совместимость лигандов зависят от их «жесткости» или «мягкости». Наличие у иона металла жесткого или мягкого лиганда благоприятствует «скоплению» жестких или мягких лигандов т.е. вхождению сходных лигандов в координационную сферу.

Если один из лигандов имеет свободные или с малой заселенностью низко расположенные орбитали, а второй лиганд является донором электронов образуются наиболее прочные связи. На свойства образующихся комплексов существенно влияет характер  $\pi$ -связи  $\pi(R \rightarrow M)$  или  $\pi(M \rightarrow R)$  лиганда. Перенос электрона к иону-комплексобразователю по связи  $\pi(R \rightarrow M)$  приводит к понижению эффективного заряда этого иона. Часть электронной плотности лиганда переносится к металлу. При образовании атомом металла выраженной ковалентной связи с лигандом орбитали металла становятся антисвязывающими и их энергия увеличивается, взаимодействия этих орбиталей с орбиталями других лигандов становятся менее эффективной. Второй тип  $\pi$ -связей обусловлен образованием молекулярных орбиталей, заселенных с несвязывающих орбиталей комплексобразователя, что равноценно переносу электронной плотности от иона металла к лигандам (обратная связь ( $\pi(M \rightarrow R)$ )). Лиганды с электроноакцепторными свойствами (ароматические гетероциклические соединения и соединения с высокой степенью сопряжения) могут принимать участие в образовании  $\pi$ -дативных связей.

Высокая сила поля дипиридила, фенантролина и батофенантролина обуславливается их высокой  $\pi$ -акцепторной способностью, благодаря которой они

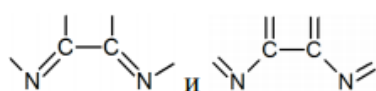
могут принимать электроны с  $d$ -орбиталей металла, не связанных  $\sigma$ -связью. Этот тип связи называется донорной  $\pi$ -связью, а само явление является обратной координацией. Обратная координация повышая силу поля лигандов в молекуле комплекса облегчает образование низкоспиновой электронной структуры центрального атома. Сильные лигандные поля и образование обратных  $\pi$ -связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов Fe, Cu, Ni, Co и других металлов, а наличие системы сопряженных связей в молекулах 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила обуславливает глубокую окраску комплексных соединений, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе [236, с.2094].

Электронные конфигурации во многом определяют свойства и строение координационных соединений  $3d$ -металлов. У комплексов ионов металлов с одинаковым числом валентных  $d$ -электронов инертность комплекса возрастает с увеличением главного квантового числа. Полиядерные комплексы обладают большей устойчивостью и более интенсивной окраской, чем соответствующие моноядерные комплексы. Комплексы переходных металлов более устойчивы, чем комплексы  $s$ - и  $p$ -металлов. Комплексы переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^3$  и  $d^8$  и низкоспиновые комплексы с электронной конфигурацией  $d^5$  и  $d^6$ , а также комплексы с высоким координационным числом наиболее инертны. Хелаты более инертны, чем комплексы с монодентатными лигандами, а нейтральные комплексы более инертны, чем ионные комплексы.

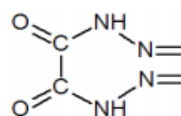
Медь взаимодействует с реагентами, содержащие  $-OH$  и  $-COOH$ , или две  $-OH$  группы в  $o$ -положении друг к другу, преимущественно в слабокислых или нейтральных средах с образованием окрашенных комплексов [276, с.181]. Комплексообразующие реагенты, применяемые для фотометрического определения меди, относятся к различным классам органических соединений и содержат в функциональных аналитических группах почти все известные донорные атомы (O, N, S, P и др.). Благодаря  $dsp^2$ -гибридным орбиталям  $Cu(II)$  образует плоские квадратные комплексы. Плоские квадратные комплексы  $Cu(II)$  с одним неспаренным электроном присоединяя дополнительные лиганды, превращаются в

октаэдрические комплексы [276, с.181]. Благодаря конфигурации  $3d^9$  ион  $\text{Cu(II)}$  легко деформируется и образует прочные связи с S-содержащими реагентами (рубенововодородной кислотой, дитизоном) [240, с.14]. Если для  $\text{Cu}^+$ , вследствие устойчивости пространственной конфигурации характерны простые комплексы с поляризующимися лигандами типа фенантролина и дипиридила, то легко деформируемые ионы  $\text{Cu}^{2+}$  легко образуют смешанные комплексы, давая прочные ковалентные связи с различными лигандами.

Авторами [202, с.55] на основе экспериментальных данных выявлены функционально-аналитические группы атомов (ФАГА) для  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ .



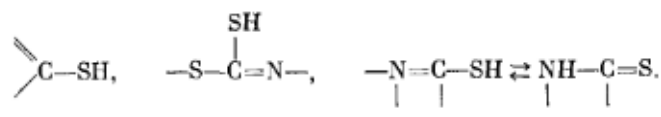
Структурные фрагменты, характерные для 2,2'-дипиридила и *o*-фенантролина и их производных, имеют большое сродство к ионам  $\text{Cu(I)}$ . Для  $\text{Cu(II)}$  авторы работы ФАГАом называют группировку, присутствующую в оксалилгидразах некоторых альдегидов и кетонов.



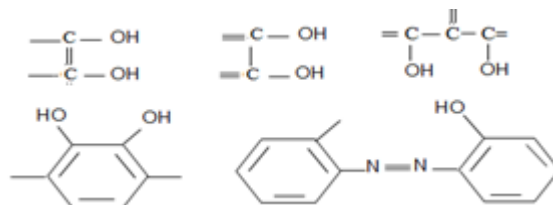
Медь в обеих степенях окисления по классификации Сиджвика [68, с.13] входит в третью группу металлов, для которых связь с N и S сильнее, чем с O. В этом проявляется ее способность преимущественно координироваться с атомами N и S при образовании комплексных соединений. Кроме аминов, фенольных или спиртовых гидроксисоединений для определения меди применяются тиокислоты, меркаптаны и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений (серосодержащие лиганды) наиболее реакционно-способны по отношению к меди [240, с.22]. Комплексообразующие свойства ионов  $\text{Cu(II)}$ , как и остальных *d*-элементов выражены сильно. Ионы  $\text{Cu(II)}$  показывают хромофорные свойства как в паре Cu-O и Cu-N, так и в паре Cu-S и Cu-hal.

Вследствие заполненности электронами  $3d$ -орбиталей у иона  $\text{Hg}^{2+}$  в его комплексах отсутствует эффект стабилизации полем лигандов. Поэтому стере-

охимия их соединений определяется исключительно размерами ионов, электростатическими силами и ковалентностью связей металл-лиганд. Двухзарядный ион Hg(II), являющийся сильной кислотой Льюиса, имеет довольно высокую тенденцию к комплексообразованию с образованием, как правило, октаэдрических комплексов. Наиболее устойчивые комплексы Hg(II) образует с азотсодержащими лигандами. Многие органические реагенты, в особенности содержащие гетероатомы - серу и азот, образуют с ионами ртути труднорастворимые или интенсивно окрашенные соединения, получившие широкое распространение в аналитической химии. В основном с ртутью реагируют те органические реагенты, в молекулах которых присутствуют следующие функционально-аналитические группировки [97, с. 67-70]



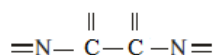
Среди реагентов для фотометрического определения титана прежде всего должны быть названы полифенолы и полинафтолы, а также реагенты, которые наряду с -ОН-группой имеют карбоксильную или аминогруппу. В аналитической химии титана преобладают реагенты со следующими группировками:



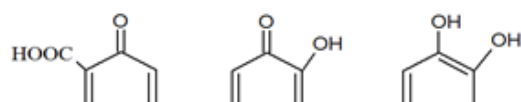
Реагенты, содержащие, две -ОН группы или -ОН и -СООН в *o*-положении друг к другу, реагируют с титаном в основном при  $\text{pH} \leq 7$  с образованием окрашенных комплексных соединений [71, с.133]. При этом образуются полярные связи М-О. Эти связи стабилизируются благодаря образованию связей вторым донорным атомом О, N или S; при этом образуются 5- или 6-членные хелатные циклы. Образующиеся соединения окрашены только в том случае, если атом кислорода непосредственно сопряжен с  $\pi$ -электронной системой реагента [276, с.399]. Кроме реагентов с хелатообразующей группировкой -О-С-О-С-О- для фотометрического определения титана имеют также значение такие реагенты, у

которых в этой группировке один или оба атома углерода замещены на атом азота (O=C-N-O<sup>-</sup> и O=N-N-O<sup>-</sup>) [276, с.400]. Анализ литературных данных показывает, что «жесткие» металлы -Ti(IV), V(V), Nb(V), VO<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> образуют устойчивые хелаты с кислородсодержащими лигандами. Склонность к азоту у этих элементов невысока. Поэтому азотсодержащие лиганды не могут вытеснить кислородсодержащие из координационной сферы Ti(IV).

Большинство реагентов на ванадий содержат азот гетероциклический =N-, -N-, аминный -NH<sub>2</sub>, оксимный фрагменты -N-OH, а также азогруппу. -N=N-. Эти активные фрагменты могут сочетаться с -OH, -COOH, -SH и некоторыми другими группировками [201, с.11] Органические лиганды с группировкой



находят широкое применение для анализа 3d-переходных элементов. К этим лигандам относится 1,10-фенантролин, образующий с ионами металлов прочные катионные комплексные соединения. Среди аналитических реагентов, интересных для аналитической химии ванадия, являются красители трифенилметанового ряда, содержащие группировки:



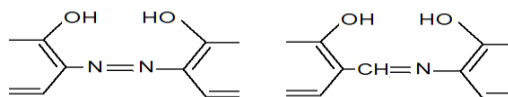
Обязательным является наличие двух комплексоующих групп в орто положении друг к другу. Образование простых, одиночных сочетаний V(IV)-S и V(IV)-N в водной среде мало характерно: некоторые, более сложные комбинации V(IV)-S образуются легче. V(IV)-N легко гидролизуеться и переходит в более устойчивую V(IV)-O. Сложные комбинации включающие V(IV)-N, оказываются более устойчивыми. Реагенты, содержащие тионную и тиольную группы, образуют с тяжелыми металлами окрашенные комплексные и внутрикомплексные соединения.

Для определения молибдена в основном применяют хелатообразующие реагенты, которые в качестве донорных атомов содержат O и S и в меньшей степени - реагенты с донорным атомом S. Преимущественно используют *o*-ди-

фенолы, а также их производные, в которых -ОН группа замещена на -SH [276, с.339]. Серосодержащие органические вещества, имеющие следующие группировки:



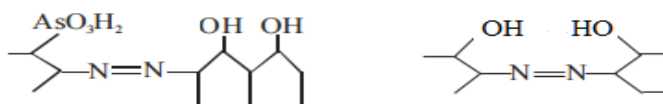
представляют в большинстве случаев ценные аналитические реагенты на молибден и вольфрам. Эти группы могут находиться в соединениях ароматического или алифатического ряда (тиояблочная кислота, 2,3-димеркаптопропионовая кислота, тиогликолевая кислота, толуол-3,4-дитиол) [71, с.221]. Некоторые спектрофотометрические методы определения вольфрама основаны на способности вольфрама(V) образовывать окрашенные комплексы с S-содержащими реагентами [71, с.235]. Азотистые соединения и азосоединения, содержащие атомные группировки



образуют с ионами Mo(VI) характерно окрашенные соединения [71, с.220].

Для фотометрического определения урана в основном используют хелатообразующие реагенты, содержащие в качестве донорных атомов N и O или два соседних атома O (например *o*-дифенолы и  $\beta$ -дикетоны). В фотометрических реагентах на уран сера в качестве донорного атома играет второстепенную роль. С точки зрения применимости в качестве фотометрических реагентов для определения урана исследовано очень большое число хелатообразующих реагентов. Однако многие из предложенных методов недостаточно селективны, так что в этих случаях требуется предварительное отделение урана [276, с.404].

Органические лиганды с группировками



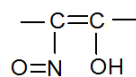
находят широкое применение для определения урана.

Железо обладает ярко выраженной склонностью к образованию комплексных соединений с координационным числом, чаще всего равным 6. Избира-

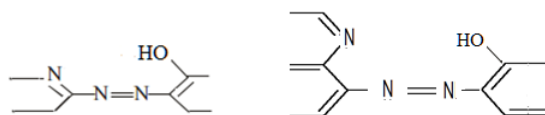
тельными реагентами на Fe(III) являются реагенты, содержащие фенольные OH-группы. Даже реагент с одной изолированной фенольной OH-группой взаимодействует с Fe<sup>3+</sup>; кроме железа с этим реагентом в водно-этанольном растворе взаимодействуют только Ti<sup>4+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Однако реакция малочувствительна. Чувствительность повышается при введении еще одной фенольной OH-группы в *орто*- или *пери*-положении, но это приводит к значительному ухудшению селективности определения. При замене OH-группы на SH-группу селективность еще более снижается и одновременно повышается чувствительность хелатообразующего реагента к окислению [276, с.294]. Поскольку ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> обладают хромофорными свойствами, в большинстве методов используют реагенты, не содержащие хромофорных групп. Реагенты, содержащие OH-группы и донорные атомы азота считаются наиболее подходящими для определения Fe(III) [277, с.176]. Методики фотометрического определения Fe(III) в виде РЛК с этими реагентами в присутствии третьих компонентов различного класса обладают высокой чувствительностью и избирательностью.

Как известно, Fe<sup>2+</sup> образует устойчивые комплексы с лигандами, имеющими поля достаточно сильные для того, чтобы способствовать спариванию электронов на 3d-орбиталях. Такими лигандами и являются 1,10-фенантролин и 2,2'-дипиридил, образующие низкоспиновые комплексы с Fe<sup>2+</sup> в отличие от высокоспиновых этилендиаминовых комплексов. Низшие вакантные уровни в [FePhen<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и [FeDipy<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> являются разрыхляющими молекулярными орбиталями, что и объясняет возможность образования дативных π-связей. Кислородсодержащие лиганды (ЭДТА, лимонная, щавелевая и винная кислоты), образующие высокоспиновые комплексы с Fe<sup>2+</sup>, связывают его менее прочно и поэтому могут быть использованы для маскировки других элементов при определении железа с 1,10-фенантролином [236, с.2094].

Наиболее подходящими органическими реагентами для фотометрического определения кобальта являются 2-нитрозоафтол-1, 1-нитрозоафтол-2, нитрозо-Р-соль. Эти соединения, содержащие характерные нитрозогидроксильные группировки



в определенных условиях являются специфичными для Co(II). Наличие в молекулах этих реагентов различных донорных атомов позволяет координировать ион металла как по атому азота, так и по атому кислорода, благодаря чему круг элементов, реагирующих с нитрозооксисоединениями, значительно шире, чем с  $\alpha$ -диоксимами [229, с.260]. Органические реагенты широко применяются в спектрофотометрических методах анализа, их избирательность зависит от природы комплексообразователя, основности лиганда, стехиометрии компонентов в комплексе. В последние годы были описаны методы определения кобальта с применением азосоединений (ПАН, ПАР, хинолиназо Р и др.), содержащих следующие функционально-аналитические группировки:



Для определения кобальта используют также серусодержащие реагенты 3-бром-4-меркаптоацетоамидотолуол [283, с.917].

Исследования закономерностей образования РЛК в равновесных системах - одна из главнейших проблем координационной химии. И особенно это важно в тех случаях, когда в координационной сфере металла находятся два объемных органических лиганда. В этом случае на первый план выходят вопросы взаимного влияния лигандов и их совместимости. В некоторых случаях в процессе комплексообразования дополнительные лиганды значительно повышают функциональную активность первичного лиганда, что отражается на перераспределении электронной плотности, повышении реакционной способности, формировании новых структурных образований и т.д. [150, с.34-41].

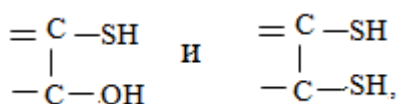
Обсуждение литературных данных показывает, что для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S [276, с.244-245]. Ni(II) обладает хромоформными свойствами и дает цветные реакции со многими реагентами. По комплексообразующим свой-



ствам Ni(II) напоминает, главным образом Fe(II), Co(II), Cu(II) и платиновые металлы.

На основании литературных данных можно сделать заключение, что чувствительность и специфичность экстракционно-фотометрического метода анализа металлов во многих случаях значительно повышается при использовании гидрофобных аминов в смеси с различными O-, S- и N-содержащими лигандами, так как устойчивость и светопоглощение РЛК часто намного превышают аналогичные характеристики простых комплексов. Склонность к гидролизу, образование полиядерных соединений и повышенное сродство к кислороду обычно характеризуют состояние высоковалентных катионов в растворах и значительно усложняют изучение механизмов реакций комплексообразования. Как известно, одним из приемов повышения чувствительности, а иногда и избирательности является введение третьего компонента, участвующего в комплексообразовании.

В настоящее время в аналитической химии все большее применяются органические реагенты, содержащие тиольную ( $=C-N$ ) и тионную ( $=C=S$ ) группы атомов. Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH характерны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [159, с.28]. Они взаимодействуют с большим числом ионов, образуя бесцветные или окрашенные соединения различного состава. Серусодержащие реагенты реагируют с отдельными группами элементов в определенном интервале кислотности. Высокая чувствительность реакций дает возможность определять следовые количества с достаточной точностью. В некоторых случаях возможно селективное определение одного элемента в присутствии других без предварительного разделения. С реагентами содержащими серу в основном реагируют ионы элементов с почти законченной или полностью завершенной d-оболочкой. На характер взаимодействия органических реагентов с тем или иным ионом оказывают влияние не только функциональные группировки, но и строение молекулы реагента в целом (длина алифатической цепи, наличие различных заместителей и т. д.). Обсуждение литературных данных показывает, что



группировки более реакционноспособны, чем  $\begin{array}{c} =\text{C}-\text{OH} \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$  [71, с.221; 93, с.1761-1770]. При замене одной -ОН группы на -SH селективность реагента снижается, двух- селективность становится еще меньше, а чувствительность к окислению возрастает. Таким образом, среди указанных группировок, самой интересной с точки зрения реакционной способности по отношению к неорганическим ионам, прочности и экстрагируемости образуемых комплексов является ортооксигенная группировка. Реагенты O, S-типа, имеющие в молекулах по одной -ОН и -SH группы-2-окси-5-алкилтиофенолы и 2-окси-5-галогентиофенолы весьма перспективны. Сведения о первых представителях 2-окси-5-алкилтиофенолов встречаются в работе [279, с.1]. Среди известных методов синтеза оксомонотиофенолов, препаративное значение имеет восстановительное расщепление ди- и полисульфидов при различных их вариантах [204, с.80-85]. Несмотря на то, что некоторые представители 2-окси-5-алкилтиофенолов синтезированы давно, этот класс соединений подвергался систематическому исследованию в последние годы [18, с.3-4; 196, с.3-4]. Из дитиолфенолов синтезирован только 2,6-дитиол-4-метилфенол и 2,6-дитиол-4-третбутилфенол, а их физико-химические характеристики полностью нигде не описаны. Поэтому представляет интерес систематическое изучение дитиолфенолов, выявление их аналитических возможностей и разработка на их основе новых эффективных методик определения некоторых *d*- и *f*-переходных элементов в сложных по составу природных объектах и промышленных материалах.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Растворы, реактивы и аппаратура

**Растворы и реактивы.** 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 конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разводили в мерной колбе водой до 1 л [153, с.259]. Концентрацию раствора устанавливали иодометрически.

Для приготовления исходного раствора ( $2,08 \times 10^{-2}$  М) Ti(IV) 0.835 г чистого  $\text{TiO}_2$ , прокаленного при температуре 900 °С сплавляли с 8 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в кварцевом тигле. После охлаждения прозрачную массу растворяли в 150 мл горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2). Раствор переносили в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляли раствором серной кислоты до метки [153, с.274].

Стандартный раствор (1 мг/мл) Hg(II) готовили растворением навески  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде, содержащей 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и разбавляли водой до метки в мерной колбе на 1 л. Титр определяли по методу [193, с.402].

Исходные растворы ( $1,96 \times 10^{-2}$  М) V(IV,V) готовили из химически чистых солей  $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а V(II) - восстановлением стандартного раствора V(V) в редуторе Джонса. Раствор V(II) хранили в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Концентрацию растворов V(V) и V(IV) устанавливали титрованием растворами соли Fe(II) и  $\text{KMnO}_4$  соответственно, а концентрацию V(II) - титрованием раствором  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) в присутствии сафранина Т [49, с.1028].

Стандартный раствор (1 мг/л) Mn(II) готовили растворением безводного  $\text{MnSO}_4$  в воде, содержащей 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и разбавляли водой до 1 л. Безводную соль получали из кристаллогидрата сульфата Mn(II) высушиванием при 150 °С и последующим прокаливанием при 400 °С [193, с.258].

Исходный раствор (1 мг/мл) Mo(VI) готовили растворением в горячей воде 1.8402 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . По охлаждению раствор разбавляли дистиллированной водой до 1 л [153, с.261]. Концентрацию раствора молибдена устанавливали гравиметрически с бензоиноксимом [96, с.625].

Стандартный раствор (1мг/мл) Ta(V) готовили растворением 0.5 г металлического тантала в платиновой чашке в 2-3 мл фтороводородной кислоты, прибавляя по каплям конц. HNO<sub>3</sub>. После полного растворения добавляли 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выпаривали до выделения паров SO<sub>3</sub>. По охлаждении раствор разбавляли 15 %-ным раствором винной кислоты и переводили в мерную колбу емк. 500 мл, расходуя при этом 250 мл раствора винной кислоты. В мерной колбе раствор разбавляли водой до метки. Концентрацию раствора устанавливали фотометрически-пирогаллолом [153, с.272].

Для приготовления исходного раствора (1мг/мл) Nb(V) 1.43 г Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сплавляли с 2 г K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в платиновом тигле, плав растворяли в 40 мл 20 % - ного раствора винной кислоты. В мерной колбе раствор разбавляли дистиллированной водой до 1л. Титр стандартного раствора проверяли гравиметрически [153, с.264].

Исходный раствор W(VI) (1мг/мл) готовили растворением в воде точной навески Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O «ч.д.а.». Точную концентрацию приготовленного раствора устанавливали осаждением вольфрама в виде H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и взвешиванием WO<sub>3</sub> [153, с.248].

Стандартный раствор (1 г/мл) U(VI) готовили растворением точной навески UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде, содержащей 1мл конц. HNO<sub>3</sub>. Титр раствора устанавливали осаждением урана аммиаком и прокаливанием осадка диураната аммония до образования U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [193, с.524] .

Стандартный раствор Fe(II) и Fe(III) (1мг/мл) готовили растворением точной навески FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O и FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде при подкислении 10 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Титр стандартного раствора проверяли перманганатометрически [193, с.180].

Исходный раствор (1мг/мл) Co(II) готовили растворением точной навески CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в воде, содержащей 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [193, с.235]. Концентрацию раствора устанавливали титриметрически.

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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [193, с.319]. Титр раствора устанавливали гравиметрически - диметилглиоксимом.

Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходного соответствующей кислотой непосредственно перед употреблением.

Использовали 0.01 М растворы ДФ и Ам в хлороформе. Из комплексообразующих реагентов использованы 2,6-дитиолфенол (ДФ), 2,6-дитиол-4-метилфенол (ДФМ), 2,6-дитиол-4-этилфенол (ДФЭ), 2,6-дитиол-4-пропилфенол (ДФП) и 2,6-дитиол-4-третбутилфенол (ДФТБ). ДФ очищали перекристаллизацией в  $\text{CCl}_4$ . Раствор 2,2'-дипиридила готовили растворением препарата марки «х.ч.» в дистиллированной воде.

В качестве третьего компонента из гидрофобных аминов использованы ароматические амины (анилин (Ан), N-метиланилин (мАн), N,N-диметиланилин (дАн), *n*-хлоранилин (*n*-Cl-Ан), *n*-броманилин (*p*-Br-Ан), дифенилгуанидин (ДФГ), трифенилгуанидин (ТФГ), бензиламин (БА), трибензиламин (ТБА), *o*-, *m*-, *p*-толуидины (*o*-, *m*- и *p*-тол), *o*-, *m*- и *p*-фенилендиамины (*o*-, *m*- и *p*-ФДА), гетероциклические амины (пиридин (Ру), *o*-, *m*-, *p*-аминопиридины (*o*-, *m*- и *p*-АмРу), фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен), дипиридил (Дип), пиридин (Ру), *o*-, *m*- и *p*-аминопиридин (*o*-, *m*- и *p*-АмРу), гидроксилсодержащие амины - аминофенолы (2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>1</sub>), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>2</sub>), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>3</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>4</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>5</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>6</sub>), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>7</sub>), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол (АФ<sub>8</sub>), 4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол (АФ<sub>9</sub>), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>10</sub>), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-этилфенол (АФ<sub>11</sub>), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-третбутилфенол (АФ<sub>12</sub>)) и производные пиразолона-5 (антипирин (Ант), диантипирилметан (ДАМ), диантипирилпропилметан (ДАПМ), диантипирилгексилметан (ДАГМ) и диантипирилфенилметан (ДАФМ)).

Для создания оптимальной кислотности использовали 0.1 и 1 М растворы КОН и HCl, а также разные буферные растворы. В качестве органического растворителя применен очищенный хлороформ.

ДФГ и ТБА очищали растворением препарата в HCl и осаждением аммиаком. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Ан, мАн, дАн, *n*-Cl-Ан, *n*-Br-Ан, толуидины, ксилидины и фенилендиамины, Ру и АмРу очищали перегонкой перед употреблением. Чистоту использованных аминов проверяли по температуре плавления и методом хроматографии на бумаге. Хлороформ очищали от спирта по методике [153, с.117]. Остальные использованные препараты и органические растворители имели квалификации «х. ч.» или «ч. д. а.», а HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - «о.ч.». Постоянство ионной силы ( $\mu=0.1$ ) поддерживалось добавлением 1 М растворов KCl, NaCl и NaNO<sub>3</sub>. Все измерения проводились при температуре 20±2 °С.

**Аппаратура.** Светопоглощение экстрактов измеряли на фотоколориметре КФК-2 и на спектрофотометре СФ-26, равновесное значение рН водной фазы определяли на иономере И-120.2 со стеклянным электродом. ЭПР-спектры растворов РЛК снимали на спектрометре JEOS-JES-PE-3X (Япония) с рабочей частотой 9400 МГц. Спектрофотометрическое измерение проводили с применением спектрофотометра Shimadzu UV1240 в интервале 190-1100 нм. Спектры ЯМР реагентов снимали на импульсном Фурье спектрометре ALPHA фирмы «Bruker» (ФРГ), при рабочей частоте 300.18 МГц, в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре. Относительное содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения. ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Bruker» и Specord-M-80 (Германия). Процесс термоллиза соединений изучали на дериватографе системы «Shimadzu TGA-50 Н» на воздухе в интервале 20-1000 °С, скорость нагревания-10 град/мин. Исследуемые вещества и эталон нагревали в платиновых тиглях.

**Техника эксперимента.** Молярные коэффициенты поглощения комплексов определяли методами насыщения и Комаря. Соотношение компонентов в

комплексах определяли методами сдвига равновесия, прямой линии Асмуса и относительного выхода. Состав экстрагирующихся комплексов подтвержден также элементным анализом. Число протонов, вытесняемых при реакции, а также ионную форму металлов определяли методом Назаренко. Константы устойчивости комплексов определяли методом пересечения кривых. Константы равновесия и экстракции вычислены на основе спектрофотометрических данных. Синтезированные РЛК исследованы методами РСА, ИК-спектроскопии и термобариметрии.

## 2.2. Синтез, идентификация и некоторые физико-химические характеристики комплексообразующих реагентов

Аминофенолы синтезировали по методике [188, с.1]. 2,6-дитиолфенол и 2,6-дитиол-4-алкилфенолы получали взаимодействием фенола и 4-алкилфенолов с полухлористой серой, взятых в мольном отношении  $n+2 / n+1$  ( $n \geq 1$ ), и дальнейшим восстановлением полученного полисульфида водородом в момент выделения [279, с.1]. Чистоту синтезированных ДФ контролировали с помощью газожидкостной хроматографии. Глубокая вакуумная перегонка позволяла получить хроматографически чистый ДФ. Для получения дополнительных сведений о чистоте и строении ДФ изучены также их ИК- и ЯМР-спектры, проведен элементный анализ (табл.2.1).

**Таблица 2.1**

Некоторые физические константы и элементный анализ комплексообразующих реагентов

Реагент	Выход, %	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найде но, %					
				Найде- но	Вычис- лено	Теоретически			Практически		
						C	O	S	C	O	S
ДФ	54	1.2368	1.6274	45.30	45.33	45.57	10.12	40.50	45.52	10.22	41.05
ДТМФ	64	1.2035	1.6169	50.05	49.95	48.84	9.30	37.21	48.92	9.35	37.13
ДТЭФ	58	1.1804	1.6096	54.60	54.57	51.61	8.60	34.41	51.84	8.49	34.56
ДТПФ	55	1.1868	1.6214	59.30	59.18	54.00	8.00	32.00	54.08	8.12	32.09
ДТБФ	65	1.1632	1.6017	63.08	63.80	56.08	7.47	29.90	56.33	6.93	29.68

ИК-спектры ДТФ, ДТМФ и ДТБФ представлены на рис.2.1. В ИК-спектрах ДФ широкая интенсивная полоса в области  $3600-3200 \text{ см}^{-1}$  с максимумом

около  $3550 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $\nu_{\text{OH}}$  [45, с.55]. Указанная область характеризуется межмолекулярными связями с образованием димерных и полимерных молекул, а также внутримолекулярной водородной связью, что дает возможность предполагать состояние ДФ в разных органических растворителях. Средняя полоса в области  $2600\text{-}2550 \text{ см}^{-1}$  связана с  $\nu_{\text{SH}}$ , возмущенными внутримолекулярной водородной связью. Несмотря на малую активность и трудность определения ее в разбавленных растворах, характеристическая полоса поглощения -SH группы находится в области частот, при которых другие группы не поглощают. Поэтому они успешно могут быть применены для идентификации ДФ. Величина волнового числа, равная  $1220 \text{ см}^{-1}$ , однозначно свидетельствует о том, что -ОН группа является фенольной.

Полосы поглощения связанные с  $\nu_{\text{CO}}$  и  $\nu_{\text{CN}}$  в ароматическом ядре имеют максимумы при  $1225\text{-}1200$  и  $3075\text{-}3052 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Колебания  $\nu_{\text{CS}}$  в молекуле ДФ лежат в области  $735\text{-}725 \text{ см}^{-1}$ . Наличие поглощения в области  $980\text{-}960 \text{ см}^{-1}$  соответствует 1,2,4,6-замещенному ароматическому кольцу. Полосы поглощения при  $855\text{-}710 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к деформационным колебаниям С-Н, полосы поглощения при  $1600, 1580$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям бензольного кольца. Обертоны деформационных колебаний С-Н проявляются в области  $2000\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$  в виде малоинтенсивных полос поглощения. Полоса поглощения при  $1420 \text{ см}^{-1}$  относится к  $\delta_{\text{CH}}$  группы -CH<sub>2</sub>, сдвинуто в сторону низких частот от обычного значения  $1470 \text{ см}^{-1}$  под влиянием ароматического кольца. При наличии -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> группы в спектре появляются полосы при  $1255$  и  $1210 \text{ см}^{-1}$ , в присутствии четвертичного атома углерода наблюдается поглощение при  $1215$  и  $1195 \text{ см}^{-1}$  [45, с.55]. Кроме того, о наличии бензольных колец свидетельствуют полосы валентных колебаний сопряженных -C=C- связей ( $1613$  и  $1511 \text{ см}^{-1}$ ).

**<sup>1</sup>H ЯМР-спектры ДФ.** Спектры снимали на импульсном Фурье спектрометре фирмы «Bruker» (ФРГ), при рабочей частоте  $300.18 \text{ МГц}$ , в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре. Относительное содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием



соответствующих полос резонансного поглощения. Качественное рассмотрение спектра ДТБФ показывает, что наиболее интенсивный пик наблюдается для первой полосы поглощения в сильном поле с химическим сдвигом при  $\delta=1.48$  млн<sup>-1</sup>. Эта полоса относится к атомам водорода в группе  $-C(CH_3)_3$  (9H).

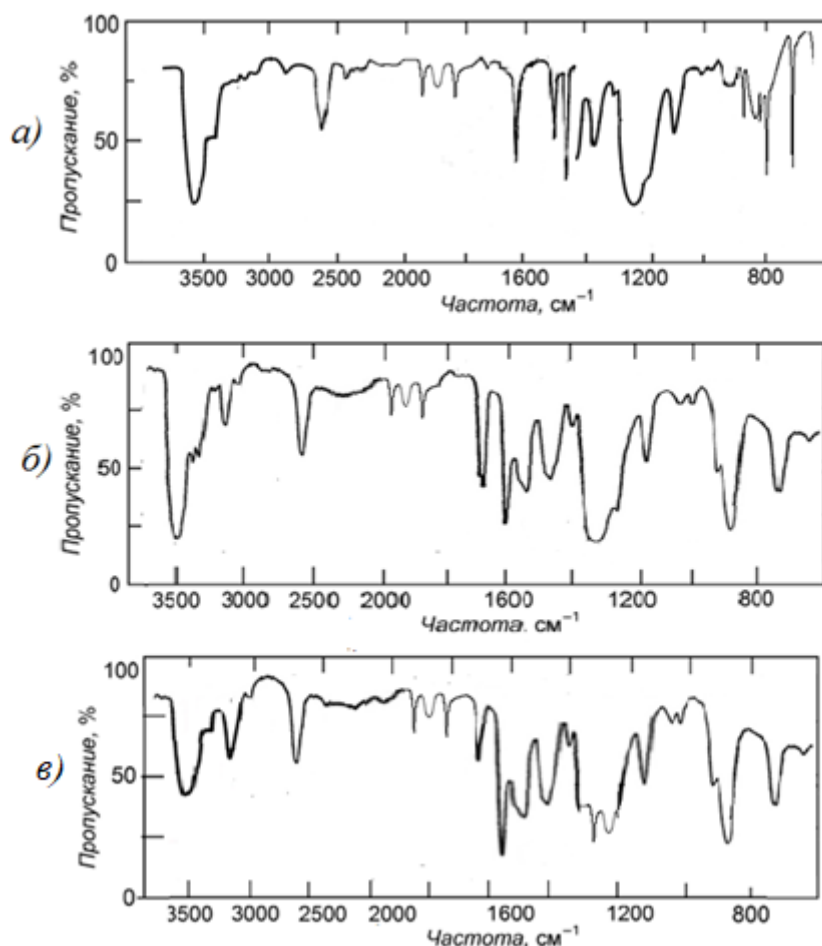


Рис.2.1. ИК-спектры дитиолфенолов

а) 2,6-дитиолфенол, б) 2,6-дитиол-4-метилфенол, в) 2,6-дитиол-4-третбутилфенол

Интенсивный пик в областях химического сдвига с максимумом при  $\delta=3.28-3.57$  млн<sup>-1</sup> относится к атомам водорода в тиольных группах (2H). Химический сдвиг с максимумом при  $\delta=4.92-5.48$  млн<sup>-1</sup> соответствуют поглощению водорода в -ОН группе (1H). Менее интенсивные полосы поглощения в области  $\delta=7.0-7.41$  млн<sup>-1</sup> обусловлены атомами водорода ароматического ядра (2 H). Протоны ароматического кольца почти эквивалентны, накладываются друг на друга и имеют форму интенсивного мультиплета [300, с.288, с.389]. Наблю-

дается парамагнитное смещение сдвиг протонов ядра фенола с 7.25 до 7.41, что вероятно связано с наличием межмолекулярной водородной связи.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры ДФ представлен на рис.2.2. Электронодонорные заместители смещают сигналы протонов бензольного кольца в более сильное поле. Существует корреляционная зависимость между величинами  $\sigma_n$  и  $\sigma_{\text{S-H}}$ , которая выражается уравнением  $\sigma_n = 0.875\sigma_{\text{S-H}} - 3.12$ . ( $\sigma_n(\text{H})=0$ ,  $\sigma_n(-\text{C}_3\text{H}_7) = -0.126$ ,  $\sigma_n(-\text{C}_2\text{H}_5) = -0.151$ ,  $\sigma_n(-\text{CH}_3) = -0.170$ ,  $\sigma_n(-\text{C}(\text{CH}_3)_3) = -0.197$ ).

**Некоторые физико-химические характеристики дитиолфенолов.** Для определения устойчивости ДФ по отношению к минеральным кислотам в делительные воронки, емкостью 50 мл помещали по 20 мл раствора ДФ в хлороформе с концентрацией 0.1 моль/л и встряхивали с равными объемами растворов минеральных кислот различной концентрации в течение 5 мин. Ожидали еще 5 мин. до полного расслаивания фаз, отделяли органический слой от водной и по разработанной нами методике определяли содержание ДФ в органической фазе. Установлено, что соляная и уксусная кислоты не влияют на его содержание в хлороформе. При встряхивании с 0.05-0.15 М  $\text{HNO}_3$  содержание ДФ остается неизменным. Начиная с 0.15 М  $\text{HNO}_3$  постепенно уменьшается количество реагентов в органическом растворителе и они полностью окисляются при контакте с 2.0 М  $\text{HNO}_3$ . А водный раствор, с концентрацией до 3.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при контакте с раствором ДФ в хлороформе почти не оказывает окисляющее действие. Содержание ДФ в хлороформе резко уменьшается, только при более высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3.5 - 8М). Как и другие органические соединения, содержащие тиольную группировку - ДФ постепенно окисляются под влиянием кислорода воздуха, а их аутоокисление ускоряется светом. Учитывая, что ДФ используются в виде его растворов в органических растворителях, изучена устойчивость растворов в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  по отношению к свету.

С этой целью в указанных растворителях готовили растворы ДФ с концентрацией 1 г/л и подвергали их действию дневного света в течение 5 месяцев. Через каждую неделю в исследуемых растворах определяли концентрацию

ДФ. Паралельно с этим, растворы ДФ также держались в темном помещении в

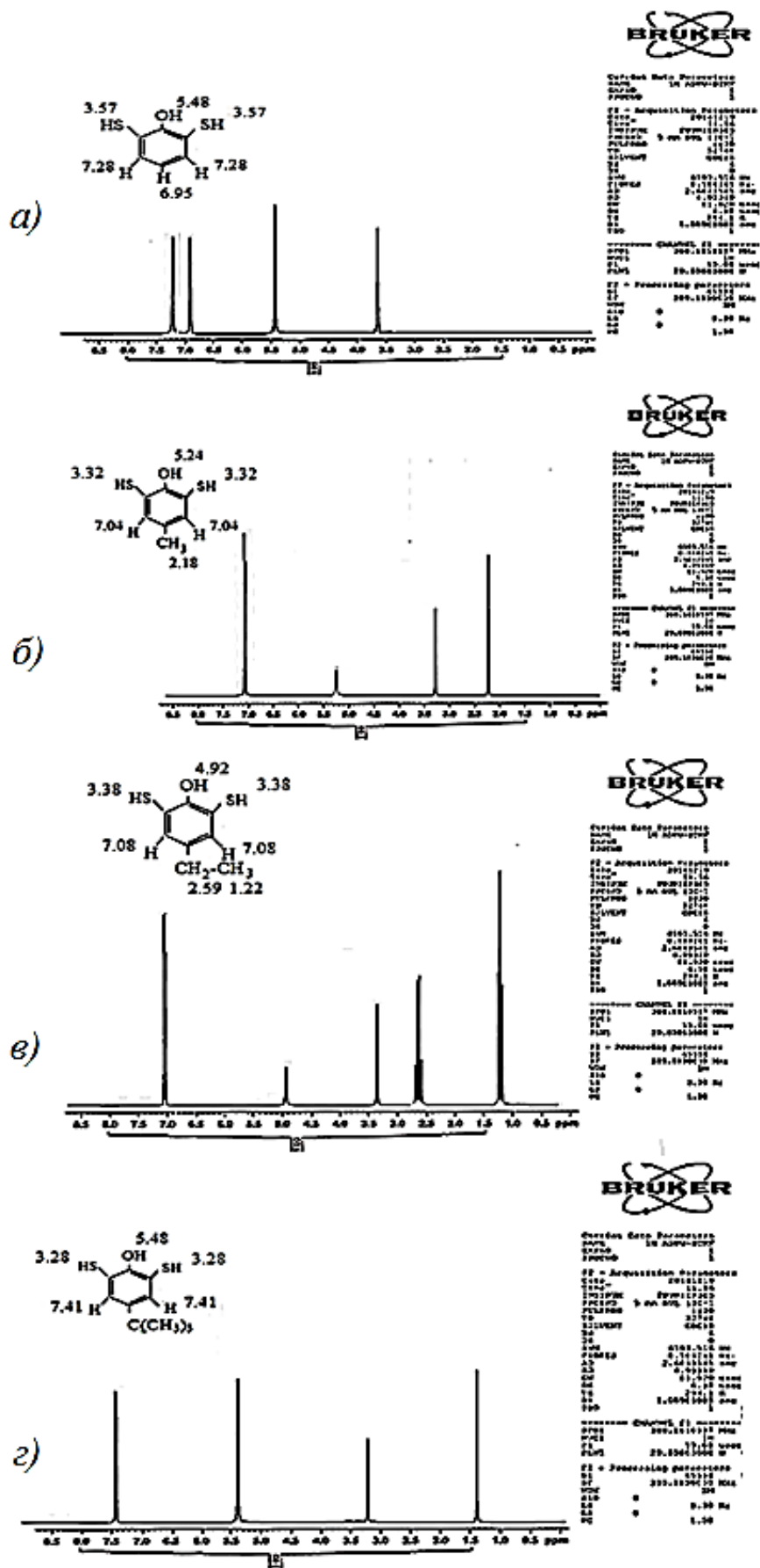
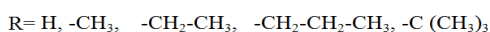
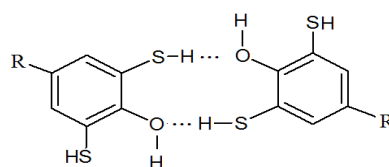


Рис.2.2. ЯМР-спектры ДТФ (а), ДТМФ (б), ДТЭФ (в) и ДТБФ (г)

течение указанного срока и периодически контролировалось их содержание. Выяснилось, что при более длительном хранении устойчивость растворов зависит от природы органического растворителя. Количественное изменение ДФ в гексане начинается после 20 суток.

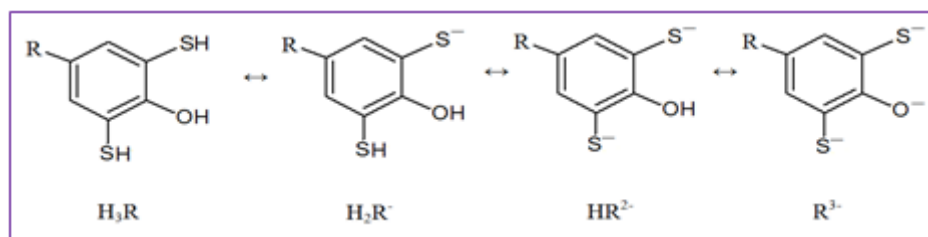
Полураспад ДФ, т. е. уменьшение их концентраций в два раза при непосредственном действии дневного света наблюдается через 70 суток, а полное окисление - через 115 суток. Количества ДФ в хлороформе начинается изменяться в зависимости от длительности действия дневного света только через 25 суток. Полное окисление его в хлороформе фиксируется через 125 суток. Характер изменений концентраций ДФ в  $CCl_4$  в зависимости от длительности действия дневного света аналогичен с его раствором в гексане. Полное окисление ДФ в  $CCl_4$  происходит после 110 суток. Растворы ДФ в бензоле по сравнению с другими органическими растворителями сильно подвергаются действию дневного света. Количественное изменение ДФ в бензоле в тех же условиях начинается уже после 12 суток, а полураспад наблюдается после 35 суток. Концентрация ДФ в указанных растворителях, находящихся в темном месте в течение 140 суток осталась неизменной. В ряду ДТФ-ДТПФ-ДТЭФ-ДТМФ-ДТБФ устойчивость к окислению возрастает.

Одной из важных характеристик фотометрических реагентов является их растворимость в воде и органических растворителях. С органическими растворителями ДФ смешиваются во всех отношениях. ДФ имеют окрашивание в различных растворителях: в спирте (бутанол-1) зеленое, в бензоле фиолетовое, а в гексане желто-зеленое. Это позволяет говорить о том, что между молекулами ДФ, а также внутри их молекул существуют водородные связи, что и подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями.



Растворимость ДФ в воде составляет 3.5-4.0 г/л. Алкил-группы в качестве заместителей понижают растворимость лиганда и комплекса в водной среде, но повышают их растворимость в смешанных с водой растворителях, и поэтому их можно экстрагировать подобными смесями. С увеличением рН водной фазы растворимость ДФ увеличивается. Органические растворители с невысокой диэлектрической проницаемостью (бензол, толуол, хлорбензол, этилацетат, хлороформ, дихлорэтан) достаточно хорошо растворяют молекулярные формы ДФ.

В составе молекулы ДФ и его алкилпроизводных имеются три кислотные группы, способные к диссоциации. Несмотря на меньшую электроотрицательность атома серы, чем кислорода, ожидается, что в первую очередь под влиянием растворителя будет отщепляться водород-ион -SH группы. Это объясняется, по-видимому, большей устойчивостью тиолят-ионов вследствие лучшей делокализации отрицательного заряда по сравнению с алкоксид-ионами.



### 2.3. Константы ионизации комплексообразующих реагентов

Константы ионизации ДТФ и его производных изучены методом потенциометрического титрования. Расчет  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  производили по методу Альберта и Сержента, по результатам титрования [42, с.32-33].

Дитиолфенолы имеют три функциональные группы, способные к диссоциации, поэтому процесс диссоциации идет по трем ступеням и характеризуется тремя константами диссоциации  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ . Для определения констант диссоциации  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  дитиолфенолов методом рН-метрического титрования брали на объем 50 мл раствора 5 мл 0,1 М раствора ДФ и оттитровали 0.5М КОН, свободной от углекислоты.  $\mu=0,1$  создали с помощью 1 М раствора  $\text{NaClO}_4$  (1-2 мл). Титрование проводили в трех параллелях для получения среднего значения констант диссоциации ДФ (табл. 2.2). Для определения механизма комплексо-

образования  $d$ - и  $f$ -элементов с ДФ и Ам вычислены мольные доли форм  $H_3R$ ,  $H_2R^-$ ,  $HR^{2-}$  и  $R^{3-}$  (в %) известными уравнениями [62, с.50]. Результаты определения приведены на рис. 2.3. Как видно из рисунка, кривые пересекаются при определенных значениях pH. При различных значениях ионной силы определены константы диссоциации ДФ. Результаты представлены в табл.2.3 и на рис.2.4.

**Таблица 2.2**

Определение констант диссоциации  $pK_1$ ,  $pK_2$  и  $pK_3$  ДТБФ (5 мл 0.1 М ДТБФ,  $V = 50$  мл;  $\mu=0,1$ ,  $C_{\text{КОН}} = 0.5$  М)

0.5M КОН, мл	pH	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	$\frac{[HA]}{[A^-]}$	$\frac{[HA] + [OH^-]}{[A^-] - [OH^-]}$	lg чисел столб- цов 6 и 7	pK <sub>a</sub>	Среднее значение pK <sub>a</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	4.95	0.01	-	-	-	-	-		
0.05	6.15	0.009	0.001	-	9/1	-	+0,95	8,10	pK <sub>1</sub> =6.98
0.10	6.42	0.008	0.002	-	8/2	-	+0,60	8,02	
0.15	6.65	0.007	0.003	-	7/3	-	+0,37	8,02	
0.20	6,81	0,006	0.004	-	6/4	-	+0,18	7,99	
0.25	7.04	0,005	0.005	-	5/5	-	0,00	8,04	
0.30	7.18	0,004	0.006	-	4/6	-	-0,18	8,00	
0.35	7.35	0.003	0.007	-	3/7	-	-0,37	7,98	
0.40	7.55	0.002	0,008	-	2/8	-	-0,60	7,95	
0.45	7.73	0.001	0,009	-	1/9	-	-0,95	7,78	
0.50	7.82	-	0,01	-	-	-	-	-	
0.55	8,15	0.009	0,001	-	9/1		+0,95	10,10	pK <sub>2</sub> =8.81
0.60	8,34	0.008	0,002	-	8/2		+0,60	9,94	
0.65	8,49	0,007	0,003	-	7/3		+0,37	9,86	
0.70	8.65	0.006	0.004	-	6/4		+0,17	9,82	
0,75	8,80	0,005	0.005	-	5/5		+0,00	9,80	
0,80	8,95	0,004	0,006	-	4/6		-0,17	9,78	
0,85	9,09	0,003	0,007	-	3/7		-0,37	9,72	
0,90	9,31	0,002	0,008	-	2/8		-0,60	9,71	
0,95	9,55	0,001	0,009	-	1/9		-0,95	9,60	
1,00	10,18	-	0,01	-	-	-	-	-	
1.05	10.73	0.009	0.001	-	9/1		+0.95	12.68	pK <sub>3</sub> =11.26
1,10	10,84	0,008	0,002	-	8/2		+0,60	12,44	
1,15	10,98	0,007	0,003	-	7/3		+0,37	12,35	
1,20	11,17	0,006	0,004	0.00011		60/40	+0,17	12,34	
1,25	11,29	0,005	0,005	0.00013		51/48	+0,03	12,32	
1,30	11,35	0,004	0,006	0.00017		41/58	-0,03	12,32	
1,35	11,44	0,003	0,007	0.00020		32/68	-0,32	12,12	
1.40	11.53	0.002	0,008	0.00026		22/74	-0.52	12.01	
1.45	11.61	0.001	0,009	0.00030		13/87	-0.82	11.79	
1.50	12.13	-	0.010	-	-		-	-	

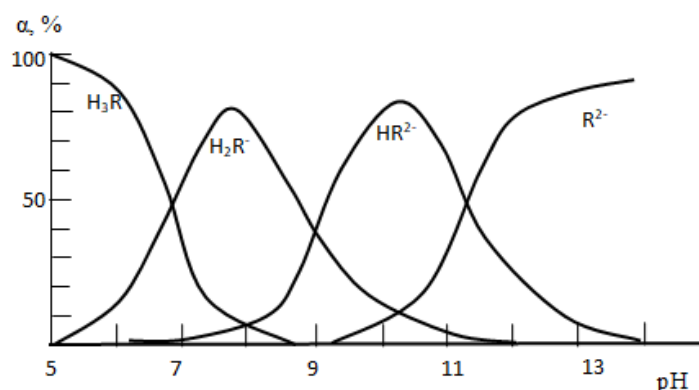


Рис.2.3. Распределительная диаграмма для ДТБФ

Таблица 2.3

Зависимость константы ионизации ДФ ( $pK_a$ ) от ионной силы ( $\mu$ ) раствора ( $C_{ДФ} = 0.1M, t = 25 \pm 0.5 \text{ }^\circ C, n = 6, P = 0.95$ )

$\mu$	$pK \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$						$\mu$	$pK \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$					
	ДТМФ			ДТБФ				ДТМФ			ДТБФ		
	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$		$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
0.1	6.92	8.74	11.15	6.98	8.78	11.26	0.6	6.67	8.55	10.97	6.69	8.44	11.00
0.2	6.86	8.67	11.12	6.91	8.64	11.20	0.7	6.64	8.53	10.95	6.65	8.40	10.97
0.3	6.80	8.65	11.08	6.84	8.58	11.14	0.8	6.61	8.50	10.92	6.60	8.36	10.93
0.4	6.76	8.62	11.04	6.79	8.53	11.09	0.9	6.58	8.48	10.90	6.57	8.33	10.90
0.5	6.71	8.58	11.00	6.73	8.48	11.05	1.0	6.55	8.46	10.88	6.53	8.30	10.86

Зависимость ионизационных констант ДФ от ионной силы раствора линейно при  $\mu=0-1$  и выражается уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{ДФ} \quad pK_1 &= 6.55 - 0.78\sqrt{\mu}; \quad pK_2 = 8.46 - 0.65\sqrt{\mu}, \quad pK_3 = 10.96 - 0.62\sqrt{\mu}; \\ \text{ДТМФ} \quad pK_1 &= 7.11 - 0.56\sqrt{\mu}; \quad pK_2 = 8.89 - 0.43\sqrt{\mu}, \quad pK_3 = 11.32 - 0.44\sqrt{\mu}; \\ \text{ДТЭФ} \quad pK_1 &= 7.05 - 0.65\sqrt{\mu}; \quad pK_2 = 8.82 - 0.54\sqrt{\mu}, \quad pK_3 = 11.27 - 0.49\sqrt{\mu}; \\ \text{ДТПФ} \quad pK_1 &= 6.93 - 0.59\sqrt{\mu}; \quad pK_2 = 8.73 - 0.39\sqrt{\mu}, \quad pK_3 = 11.25 - 0.43\sqrt{\mu}; \\ \text{ДТБФ} \quad pK_1 &= 7.21 - 0.678\sqrt{\mu}; \quad pK_2 = 8.98 - 0.62\sqrt{\mu}, \quad pK_3 = 11.47 - 0.59\sqrt{\mu}. \end{aligned}$$

Алкилзамещенные дитиолфенолы являются несколько более слабыми кислотами по сравнению с ДТФ. Кислотные свойства ДФ уменьшаются в ряду ДТФ-ДТПФ-ДТЭФ-ДТМФ-ДТБФ.

Результаты показали, что ДФ являются трехосновными кислотами. Изучение зависимости свойств реагентов от pH показало, что их спектры поглощения и другие характеристики зависят от образования и существования различных форм (молекулярной и анионной). ДФ существуют в растворе в четырех

формах - одна молекулярная ( $H_3R$ ) и три ионные ( $H_2R^-$ ,  $HR^{2-}$  и  $R^{3-}$ ). При pH 0-6.5 реагенты существуют в основном в молекулярной форме, при pH 6-7 в виде -  $H_2R^-$ , при pH 8-10 -  $HR^{2-}$  и при pH 11-14 -  $R^{3-}$ . С увеличением pH, реагенты переходят из одной формы в другую, в результате чего наблюдается незначительный батохромный сдвиг в спектре поглощения и увеличение молярного коэффициента поглощения.

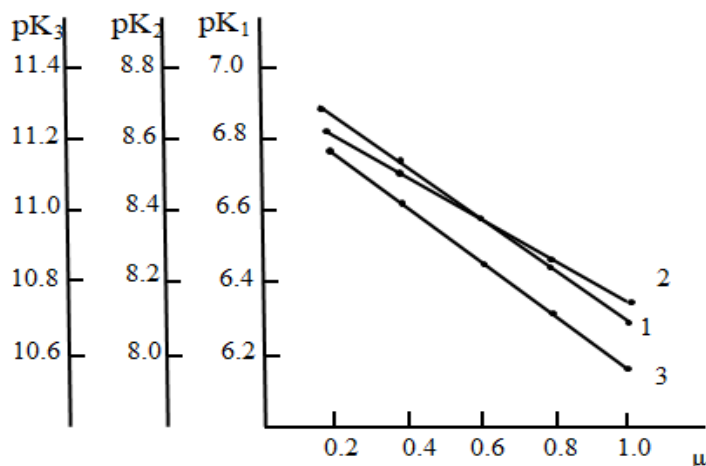


Рис.2.4. Зависимость констант ионизации ДТБФ ( $pK_1$  (1),  $pK_2$  (2) и  $pK_3$  (3)) от ионной силы раствора.  $C_{\text{ДТБФ}}=0.1\text{M}$

Константы протонизации некоторых гидроксилсодержащих аминов определяли в солянокислых растворах. Для чего в растворах с различной концентрацией HCl были сняты спектры поглощения аминов. Было установлено, что с увеличением концентрации HCl в спектрах поглощения растворов гидроксилсодержащих аминов наблюдается гипсохромный сдвиг, что свидетельствует об образовании протонированной формы амина фенола. Вычисления констант протонизации проводили по формуле [42. с.68]

$$pK_{\text{пр}} = pH - \lg \frac{A_x - A_{\text{min}}}{A_{\text{max}} - A_x} \quad (2.1)$$

Протонизацию аминов также изучали методом экстракции, а именно распределением реагентов между органической и водной фазами по формуле:

$$pK_{\text{пр}} = pH + \lg \left( \frac{K_D}{D} - 1 \right) \quad (2.2)$$

где  $K_D$ -константа,  $D$ -коэффициент распределения амина.



## 2.4. Термодинамическая характеристика диссоциации дитиолфенолов

Термодинамические параметры процесса диссоциации ДФ определялись с использованием зависимости константы диссоциации от температуры и рассчитаны по следующим известным уравнениям:

$$\Delta G^{\circ} = 2.303RTpK \quad (2.3)$$

$$\Delta H^{\circ} = \frac{[-R(pK_{(T_3)} - pK_{(T_1)})]}{\left[\left(\frac{1}{T_3}\right) - \left(\frac{1}{T_1}\right)\right]} \quad (2.4)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{(\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})}{T} \quad (2.5)$$

С увеличением температуры рК падает [237, с.62]. Водородные связи между молекулами ДФ, а также внутри их молекул разрушаются. Следовательно, депротонизация является эндотермической (табл.2.4). С уменьшением индукционных констант Гаммета ( $\sigma_n$ ) кислотные свойства ДФ понижается.

**Таблица 2.4**

Термодинамическая характеристика диссоциации ДФ

Соединение	Т, К	рK <sub>SH</sub>	$\Delta G^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}$ Дж/моль·К
ДТФ	298	6.30	35.92	15.58	-68.25
	308	6.11			
	318	5.97			
ДТМФ	298	6.92	39.46	20.31	-64.26
	308	6.70			
	318	6.49			
ДТЭФ	298	6.84	39.00	19.83	-64.32
	308	6.63			
	318	6.42			
ДТПФ	298	6.72	38.32	18.89	-65.20
	308	6.53			
	318	6.32			
ДТБФ	298	6.98	39.81	21.72	-60.70
	308	6.72			
	318	6.52			

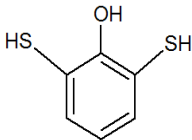
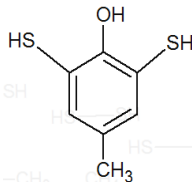
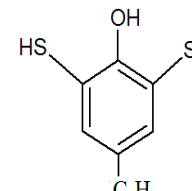
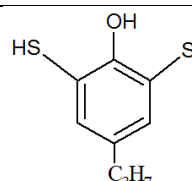
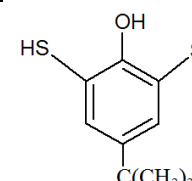
Для алкильных групп характерен +I-эффект, который усиливается с ростом разветвленности цепи алкила, быстро ослабевает вдоль цепи и для удаленных связей практически не проявляется. Заместители -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и др. обладают только индуктивным эффектом и практически не изменяют вид спектра (табл. 2.5).

## 2. 5. Распределение некоторых аминов между водной и органической фазами

При экстракции комплексных соединений, особенно если реакция проходит по схеме присоединения к хелату лигандов типа аминов, степень извлечения и состав комплекса существенно зависят от формы амина, в виде которой он находится в органической фазе, и от концентрации реагентов [41, с.1549].

**Таблица 2.5**

Некоторые характеристики комплексообразующих реагентов

Реагент	Структурная формула	Состав нейтральной формы	pK <sub>1</sub>	pH существования нейтральной формы
2,6-дителиолфенол (ДТФ)		H <sub>3</sub> R	6.30	0-6.2 (λ=270 нм)
2,6-дителиол-4-метилфенол (ДТМФ)		H <sub>3</sub> R	6.92	0-6.9 (λ=274 нм)
2,6-дителиол-4-этилфенол (ДТЭФ)		H <sub>3</sub> R	6,84	0-6.8 (λ=276 нм)
2,6-дителиол-4-пропилфенол (ДТПФ)		H <sub>3</sub> R	6.72	0-6.7 (λ=278 нм)
2,6- дителиол -4-трет-бутилфенол (ДТБФ)		H <sub>3</sub> R	6.98	0-7.0 (λ=280 нм)

Качественно можно выделить три фактора, способные повлиять на экстракционные свойства аминов: основность, дентантность и растворимость. В нашей работе были выбраны две группы гетероциклических аминов: моноден-

татный - Ру, и бидентатные - Фен, БФен, Дип и АмРу. На рис.2.5. приведены данные по распределению аминов в хлороформе.

Константы распределения молекулярных форм аминов в системе вода-хлороформ вычислены по уравнению

$$K_D = \frac{D}{1 + \frac{[H]^+}{K_a}} \quad (2.6)$$

Константы распределения приведены в табл. 2.6.

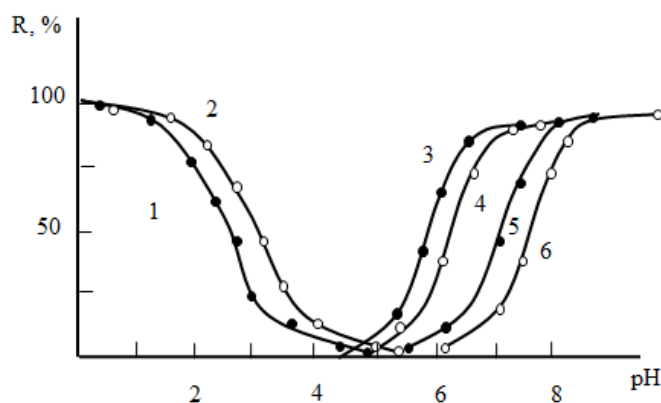


Рис.2.5. Распределение гидрофобных аминов и некоторых комплексообразующих реагентов в системе  $H_2O-CHCl_3$ .  $\mu=0,1(NaCl)$ .

1- ДТМФ, 2- ДТБФ, 3- БФен, 4- Фен, 5- Ру, 6-АмРу

**Таблица 2.6**

Константы распределения гидрофобных аминов в системе вода - хлороформ

Амин	$K_D$	$pK_a$
Пиридин	$24 \pm 4$	5.23
Аминопирин	$29 \pm 3$	6.86
Дипиридил	$(5,24 \pm 0,5) \cdot 10^2$	4.4
1,10-Фенантролин	$(6,3 \pm 0,6) \cdot 10^2$	4.88
Батофенантролин	$(2 \pm 1) \cdot 10^3$	4.80

В среде неполярных органических растворителей (бензол, хлороформ и циклогексан), вследствие их относительно малого взаимодействия с ДФ последним присуща самоассоциация с образованием димеров за счет межмолекулярной водородной связи. При распределении ДФ в системе  $H_2O-CHCl_3$  в присутствии гетероциклических Ам наблюдаются небольшие изменения в характере кривых распределения. Это указывает на слабое взаимодействие ДФ с Ам, которое существенно не влияет на образование комплексов металлов и на их экстракцию. При добавлении к ДТМФ 1,10-фенантролина при pH 3.6-4.0 из-

меняется характер спектра поглощения ДТМФ. Максимум ДТМФ (274 нм) bathochromно сдвигается на 20 нм, оптическая плотность при  $\lambda_{\text{макс}}$  заметно возрастает, что позволяет говорить о взаимодействии ДТМФ с Фен с образованием безметалльного комплекса. В безметалльном комплексе ДТМФ, вероятно присоединяется к Фен по сульфгидрильной группе лиганд-лигандной связью. Соотношение ДТМФ:Фен, установленное методом сдвига равновесия, равно 1:1. В нейтральной среде взаимодействие ДТМФ с Фен не наблюдается.

## **2.6. Определение заряда однороднолигандных комплексов**

Для получения определенных форм ионитов применяют промывание растворами солей, кислот и щелочей. В практике широко применяют сильноокислые катиониты в Н-форме и высокоосновные аниониты в Cl-форме.

**Приготовление катионита КУ-2.** Для приготовления исходного катионита в Н-форме 5-10 г катионита (с размером частиц 0.2-0.5 мм) переводят в стакан, промывают несколько раз дистиллированной водой, затем - раствором разбавленной хлороводородной кислоты. Оставляют смесь катионита и раствора HCl на 12 ч, периодически встряхивая ее. При этом все катионы ионогенных групп катионита замещаются на ионы водорода. Затем катионит промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl<sup>-</sup> ионы (при прибавлении к промывной жидкости 1-2 капель раствора AgNO<sub>3</sub> не наблюдается помутнение раствора). При выдерживании с раствором HCl катионит несколько набухает. Получается готовый к употреблению катионит в Н-форме, которым и заполняют колонку. Смола должна находиться под слоем жидкости [284, с.409].

**Подготовка анионита ЭДЭ-10 П.** Для подготовки исходного анионита в основной форме его помещают в сосуд, промывают несколько раз дистиллированной водой, заливают 2М раствором HCl и оставляют примерно на 2 часа, периодически встряхивая смесь. Жидкую фазу выбрасывают. Затем анионит промывают 2 М раствором HCl до отрицательной реакции на ионы Fe(III). (Fe(III) определяют роданид-ионом). Промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl<sup>-</sup> ионы (при прибавлении к промывной жидкости 1-2 ка-

пель раствора  $\text{AgNO}_3$  не наблюдается помутнение раствора). Анионит выдерживают раствором соды или щелочи на 24 часа. Выдерживание проводят повторно до прекращения образования коричневой окраски. После этого раствор сливают, анионит промывают (при встряхивании) несколько раз дистиллированной водой. Таким способом получается несколько набухший (готовый для работы) анионит, которым и заполняют колонку. Следят за тем, чтобы смола находилась под слоем жидкости. Нахождение пузырьков воздуха в слое ионита нежелательно.

**Подготовка анионита АВ-17.** Растирают в агатовой ступке смолу анионита, помещают в цилиндр на 1 л, заливают водой и взмучивают. Отбирают фракцию, оседающую в течение 1 мин. Анионит помещают в колонку и промывают раствором 2 М  $\text{HCl}$  для удаления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (до отрицательной реакции с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). От избытка  $\text{HCl}$  смолу отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$  ионы (при прибавлении к промывной жидкости 1-2 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  не наблюдается помутнение раствора). Просушивают анионит на воздухе и держат в закрытом сосуде. В работе применяют колонку, на дно которой помещена стеклянная вата и 1 г сухой смолы.

**Определение заряда однороднолигандных комплексов.** Предварительные опыты показывают, что ионы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  при взаимодействии с ДФ образуют окрашенные комплексы, которые не растворяются в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в  $U$ -образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали на анионный характер ОЛК. При изучении электромиграции комплексов установлено, что окрашенные дитиолфенолятные комплексы перемещаются к катоду. Коэффициент электромиграции равен 62.5-69.2%. При определении знака заряда ОЛК методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. С введением в систему гидрофобных Ам наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде РЛК. При электролизе растворов РЛК не наблюдалось их передвижение ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропус-

кания тока, т.е. они электронейтральны. Опыты проводили обычным способом, в U-образной трубке с двумя кранами, при напряжении 180-200 В и силе тока 0.5-0.8 мА. Электролиз осуществили в течение 3 час.

**Методика.** В делительные воронки с притертыми пробками вводили определенный объем исходного раствора определяемого элемента, 2-3 мл 0.01М раствора ДФ и 1.5-2.0 мл 0.01М раствора Ам. Оптимальное значение рН устанавливали добавлением 1М раствора HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или ацетатного буферного раствора. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общей фазы - до 25 мл дистиллированной водой. Через несколько минут органический слой отделяли и измеряли его светопоглощения при температуре 20±1°С на КФК-2.

## Обзор главы II

Во второй главе приведены методы исследований и техника эксперимента. Синтез дитиолфенолов осуществляли восстановительным расщеплением дисульфидов *n*-алкилфенолов. Полученные реагенты идентифицированы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах ДФ широкая интенсивная полоса в области 3600-3200 см<sup>-1</sup> с максимумом около 3550 см<sup>-1</sup> соответствует  $\nu_{OH}$ . Указанная область характеризуется межмолекулярными связями с образованием димерных и полимерных молекул, а также внутримолекулярной водородной связью, что дает возможность предполагать состояние ДФ в разных органических растворителях. В ИК-спектрах ДФ наблюдается средняя полоса в области 2600- 2580 см<sup>-1</sup>, которая связана с  $\nu_{SH}$ , возмущенной внутримолекулярной водородной связью.

Растворимость ДФ в воде составляет 3.5-4.0 г/л. Алкил- группы в качестве заместителей понижают растворимость лиганда и комплекса в водной среде, но повышают растворимость их в смешанных с водой растворителях, и поэтому их можно экстрагировать такими смесями. С увеличением рН водной фазы растворимость ДФ увеличивается. Константы диссоциации дитиолфенолов и его производных изучено методом потенциометрического титрования [42, с.33]. ДФ имеют три функциональные группы, способные к диссоциации, поэтому

процесс диссоциации идет по трем степеням и характеризуется тремя константами диссоциации  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ . Ожидается, что в первую очередь будет отщепляться водород-ион  $-SH$  групп, несмотря на меньшую электроотрицательность атома серы по сравнению с кислородом. В различных значениях ионной силы определены константы ионизации ДФ. Зависимость ионизационных констант ДФ от ионной силы раствора линейна при  $\mu=0-1$ . Результаты показали, что реагенты являются трехосновными кислотами. Изучение зависимости свойств реагентов от pH показало, что их спектры поглощения и другие характеристики зависят от образования и существования различных форм (молекулярный и анионный). ДФ существуют в растворе в четырех формах - одна молекулярная ( $H_3R$ ) и три ионные ( $H_2R^-$ ,  $HR^{2-}$  и  $R^{3-}$ ). При pH 0-6.5 реагенты существуют в основном в молекулярной форме, при pH 6-7 в виде  $H_2R^-$ , при pH 8-10 -  $HR^{2-}$  а при pH 11-14 -  $R^{3-}$ . С увеличением pH, реагенты переходят из одной формы в другую, в результате чего наблюдается незначительный батохромный сдвиг в спектре поглощения и увеличение молярного коэффициента поглощения.

Предварительные опыты показывают, что ионы Cu, Hg, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, U, Fe, Co и Ni при взаимодействии с ДФ образуют окрашенные комплексы, которые не растворяются в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали на анионный характер ОЛК. При введении в систему гидрофобных аминов эти соединения экстрагируются в органическую фазу в виде РЛК. Рассматривая гидрофобные амины различной природы, качественно можно выделить три фактора, способные повлиять на их экстракционные свойства: основность, дентантность и растворимость. С увеличением в молекуле реагента числа различных по структуре, но одинаковых по аналитическому действию ФАГ увеличивается число реагирующих элементов и понижается избирательность [53, с.27].

## ГЛАВА III

### РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II), РТУТИ(II) И ТИТАНА(IV) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

Для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов интенсивно используются комплексные соединения ионов металла с органическими реагентами. Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов и их физико-химических свойствах и составах.

При аналитическом использовании различных органических реагентов и при оценке устойчивости комплексов различных металлов необходимо учитывать рН среды не только в связи с кислотно-основными свойствами лигандов, но и в связи с реакциями гидролиза и акватации, оказывающими влияние на комплексообразование и устойчивость комплексов в растворах.

Для определения меди предложено большое число хелатообразующих органических соединений различных классов. Медь относится к числу металлов, обладающих хромофорными свойствами. Среди известных спектрофотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании бесцветных реагентов, так и методы, в которых применяют окрашенные реагенты с хромофорными группами [240, с.22]. Известны, комплексы меди(II) с Дип и глицином, 2-пиридинкарбоновой кислотой, 8-оксихинолинсульфо кислотой, ацетилацетоном, бигуанидином и двухосновными шиффовыми основаниями [236, с.2094].

Для фотометрического определения ртути в основном используют серо-содержащие хелатообразующие реагенты, которые в большинстве случаев в качестве второго донорного атома имеют азот [276, с.373]. Реагенты, содержащие в качестве донорных атомов N и O, играют меньшую роль в аналитической химии ртути [276, с.374]. Для Hg(II) известно большое количество комплексных соединений с координационным числом 2 (линейные комплексы) и 4 (тетраэд-



рические комплексы. Связь ртуть-лиганд во всех комплексах является ковалентной [97, с.67].

Ионы титана(IV) легко гидролизуются даже в кислых средах. Степень гидролиза зависит от концентрации как титана, так и водородных ионов. Относительную тенденцию титана к гидролизу необходимо учитывать при определении его в различных объектах. Для предотвращения гидролиза, целесообразно проводить фотометрическое определение в кислых средах [71, с.136]. рН начала осаждения гидроксида  $Ti(IV) \sim 0$ , а рН полного осаждения  $\geq 2$ .

Для определения большого содержания титана применяют его пероксидные комплексы. Более высокой чувствительностью обладает методика с хромотроповой кислотой. Наиболее чувствительны методики определения титана с флуоронами [276, с.399; 193, с.499, с.501]. Для фотометрического определения титана использованы полифенолы и полинафтолы, а также реагенты, которые наряду с ОН-группой имеют карбоксильную или аминогруппу. Для повышения растворимости реагентов этого типа в воде, чаще всего в состав реагентов вводят одну или несколько сульфогрупп [276, с.399].

Спектрофотометрическими методами нами исследованы РЛК  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$  и  $Ti(IV)$  с дитиолфенолами (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ и ДТБФ) и гидрофобными аминами. Из гидрофобных Ам использованы Ан, мАн, дАн, *n*-С1-Ан, *n*-Br-Ан, ДФГ, *o*-, *m*- и *n*-АмРу, Фен, БФен, Дип, БА, Ру, ТФГ, ДАМ, ДАПМ, ДАФМ, АФ<sub>1</sub>-АФ<sub>6</sub>, АФ<sub>10</sub> и АФ<sub>12</sub> [171, с.47; 173, с.31; 174, с.18].

### **3.1. Условия образования и экстракции комплексов $Cu(II)$ , $Hg(II)$ и $Ti(IV)$ с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

**Влияние рН водной фазы на степень извлечения меди(II), ртути(II) и титана(IV).** Кислотность водной фазы создавали 1М растворами КОН и NaOH, а также ацетатным буферным раствором. За равновесный рН принимали значение рН водной фазы после экстракции. Содержание  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$  и  $Ti(IV)$  в органической фазе после реэкстракции определяли фотометрически с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина [240, с.34], дитизона [97, с.67] и тайрона [228, с.219]

соответственно, Концентрации указанных элементов в водной фазе определяли по разности. Коэффициент распределения (D) и процент экстракции (R) Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) определяли по формулам

$$D = \frac{[M]_o}{[M]_в} \cdot 100 \quad \text{и} \quad R = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_B}{V_o}} \quad (3.1)$$

где  $[M]_o$ -концентрация Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) в органической фазе, а  $[M]_в$ - концентрация Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) в водной фазе.  $V_B$  и  $V_o$  - объемы водной и органической фазы соответственно.

В связи с тем, что ДФ весьма сильные кислоты, чем полифенолы и существуют в растворе в формах  $H_3R$ ,  $H_2R^-$ ,  $HR^{2-}$  и  $R^{3-}$ , взаимодействие Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ во многом зависит от кислотности среды. В начале с повышением кислотности степень экстракции указанных элементов увеличивается, а при дальнейшем увеличении - постепенно уменьшается, что, видимо, связано с уменьшением концентрации ионизированных форм ДФ и, вероятнее всего в растворе они находятся в недиссоциированном виде. При высоких значениях рН процесс комплексообразования осложняется гидролизом иона металла.

Взаимодействие Cu(II) с ДФ и Ам и извлечение их в органическую фазу, независимо от природы минеральных кислот, происходит в интервале рН 1.5-9.4 (рН<sub>опт</sub> 4.3-8.5). При рН ≥ 9.4 комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с понижением степени протонизации Ам. Зависимость светопоглощения от рН представлена на рис.3.1. С другой стороны увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов  $[Cu(ДФ)_2]^{4-}$  и  $[Cu(ДФ)_3]^{7-}$ , так как диссоциация ДФ по второй -SH группе (рK<sub>2</sub>=8.25-8.78) продолжает возрастать. Менее основные амины образуют РЛК при более низких рН. Константа протонизации исследованных гетероциклических Ам показывает, что в оптимальных условиях комплексообразования они не протонизированы. Сказанное дает основание считать, что Cu(II) с ДФ и гетероциклическими Ам образует РЛК со смешанной координационной сферой.

Ртуть начинает взаимодействовать с ДФ при рН >1 (рис.3.2). При повышении рН раствора до 5.5 и выше экстракция РЛК практически не наблюдается,

что, скорее всего связано с гидролизом ионов ртути(II). Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH 2.0-4.5.

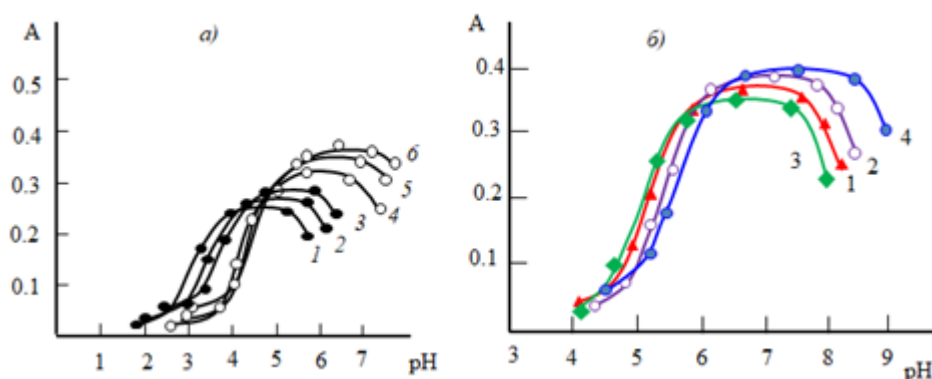


Рис.3.1. Зависимость степени извлечения Cu(II) от равновесных значений pH водной фазы

а) 1. Cu-ДТФ-Ан, 2. Cu -ДТМФ-Ан, 3. Cu -ДТБФ-Ан, 4. Cu -ДТФ-АФ<sub>1</sub>, 5. Cu -ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, 6. Cu -ДТБФ-АФ<sub>1</sub>

$C_{Cu(II)} = 1.875 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{ДФ} = (0.80-0.88) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{Ам} = (0.80-1.04) \times 10^{-3} \text{ M}$ , КФК-2, 490 нм,  $l=0.5 \text{ см}$ .

б) 1. Cu -ДТМФ-Фен, 2. Cu -ДТМФ-БФен, 3. Cu -ДТБФ-Дип, 4. Cu -ДТЭФ-Фен

$C_{Cu(II)} = 1.875 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{ДФ} = C_{Ам} = (8.0-9.6) \times 10^{-4} \text{ M}$ , КФК-2, 590 нм,  $l=0.5 \text{ см}$ .

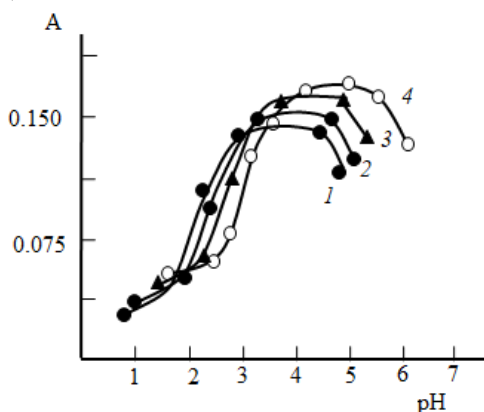


Рис.3.2. Зависимость степени извлечения Hg(II) в виде РЛК от pH водной фазы. 1. Hg(II)-ДТФ-Ан, 2. Hg(II)-ДТФ-мАн, 3. Hg(II)-ДТФ-дАн, 4. Hg(II)-ДТБФ-о-АмРу.

$C_{Hg(II)} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $C_{ДФ} = 9.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{Ам} = (5.6-7.2) \times 10^{-4} \text{ M}$ , КФК-2,  $\lambda=440 \text{ нм}$ ,  $l=0,5 \text{ см}$ .

При определении Ti(IV) с ДФ и Ам необходимо точно соблюдать установленное для метода значение pH среды. С этой целью применяли ацетатную буферную смесь (pH 1.8-8.0). Для образования и экстракции РЛК  $pH_{\text{опт}} 3.1-5.9$ . При значении  $pH \geq 6.8$  экстракция РЛК практически не наблюдается. Видимо,

это связано с понижением степени протонизации Ам (рис.3.3). Присутствие одного максимума светопоглощения в указанных пределах рН показывает образование одного комплексного соединения.

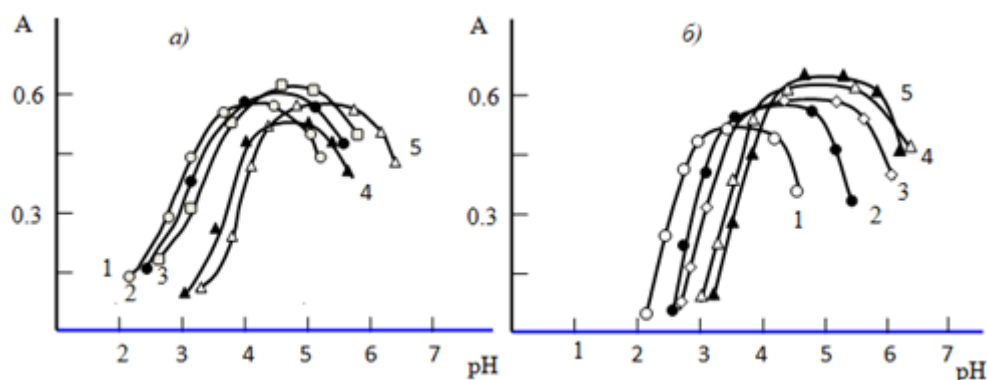


Рис.3.3.Зависимость степени извлечения Ti(IV) в виде РЛК от рН водной фазы  
 а) 1.Ti(IV)-ДТБФ-Ан, 2.Ti(IV)-ДТБФ-мАн, 3.Ti(IV)-ДТБФ-дАн, 4.Ti(IV)-ДТБФ-ТФГ, 5.Ti(IV)-ДТБФ-ДФГ

б) 1-Ti(IV)-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, 2-Ti(IV)-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, 3-Ti(IV)-ДТМФ-АФ<sub>3</sub>,  
 4-Ti(IV)-ДТБФ-АФ<sub>5</sub>, 5-Ti(IV)-ДТБФ-АФ<sub>6</sub>

$C_{Ti(IV)} = 4.16 \times 10^{-5} M$ ,  $C_{ДФ} = (8.8-9.6) \times 10^{-4} M$ ,  $C_{Ам} = (4.8-6.4) \times 10^{-4} M$ , КФК-2,  $\lambda = 440$  нм,  $l = 0,5$  см.

РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ и АФ образуются при более высоких значениях рН, чем комплексы с ДФ и другими аминами. Видимо, это связано с тем, что АФ более сильные основания.

**Выбор органических растворителей.** Для извлечения РЛК использованы органические растворители: бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод, изобутанол, изопентанол, метилизобутилкетон и этилацетат, а также смеси органических растворителей. Экстрагируемость РЛК оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Согласно имеющимся представлениям о экстракции по Даймонду [103, с.35], при экстракции соединений, образованных крупным анионом и катионом, определяющим фактором является диэлектрическая проницаемость органического растворителя, а не его химическая природа. При экстракции дитиолфенолятных комплексов такого соответствия не наблюдается. Это справедливо только для органических растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью. Если для экстракции используется растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью, могут получиться комплексы, содержащие раство-

ритель. Для экстракции РЛК  $[MX_n]^{m-}$ -амин пригодны растворители типа Hal-C-H, которые являются наилучшими растворителями для этих соединений. Наилучшими растворителями для РЛК Cu(II) и Ti(IV) оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. Наиболее эффективным в смысле максимальной степени извлечения Cu(II) и Ti(IV) в виде РЛК и быстрого достижения равновесия оказался хлороформ. При однократной экстракции хлороформом в виде РЛК извлекается 98.2-99.5 % Cu(II) и 97.5-98.9 % Ti(IV) соответственно. Наилучшими экстрагентами для дитиолфенолятно-аминных комплексов ртути являются хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол и CCl<sub>4</sub>. Кетоны и сложные эфиры слабо экстрагируют РЛК ртути с ДФ и Ам. При однократной экстракции хлороформом и дихлорэтаном извлекается 98.3-99.4% ртути в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом и дихлорэтаном.

Серьезное влияние на интенсивность окраски РЛК оказывает чистота применяемого хлороформа. Наличие в нем спирта снижает светопоглощение экстрактов. **Экстрагируемость возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя.** С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя константы устойчивости комплексов уменьшаются.

**Спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Cu(II) с ДФ и Ам наблюдается при 470-650 нм (рис. 3.4). ДФ максимально поглощают при 272-280 нм. При комплексообразовании наблюдается bathochrome смещение максимума светопоглощения на 196-370 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты (ДФ и Ам) почти бесцветны, а РЛК - коричневого и зеленого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты дитиолфенолятно-аминных (безметалльных) комплексов максимально поглощают при 325-335 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения комплексов с АФ говорит о том, что образующиеся соединения являются ионными ассоциатами. В этих соединениях внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса электростатическим взаимодействием и возможностью образования водородных связей. Светопоглощение РЛК Cu(II) с ДФ в присутст-

вии Ан, мАн, дАн, Ру, Фен, БФен и Дип сильно отличаются от ОЛК, что указывает на образование РЛК со смешанной координационной сферой.

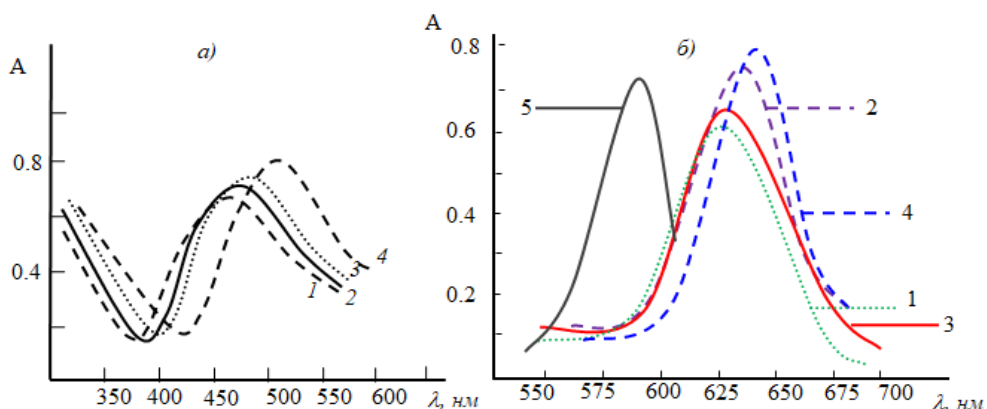


Рис.3.4. Электронные спектры комплексов меди(II) с ДФ и Ам

а) 1. Cu -ДТФ-АФ<sub>1</sub>, 2. Cu -ДТФ-АФ<sub>2</sub>, 3. Cu -ДТФ-АФ<sub>3</sub>, 4. Cu -ДТФ-АФ<sub>4</sub>

б) 1. Cu -ДТМФ-Фен, 2. Cu -ДТМФ-БФен, 3. Cu -ДТМФ-Дип, 4. Cu -ДТЭФ-БФен, 5. Cu -ДТФ-Ру

$C_{Cu(II)} = 1.875 \times 10^{-5} M$ ;  $C_{ДФ} = (8.0-8.8) \times 10^{-4} M$ ,  $C_{Ам} = (8.0-9.6) \times 10^{-3} M$ , Shimadzu UV 1240,  $l=1$  см.

Хлороформные экстракты РЛК Hg(II)-ДФ-Ам имеют максимумы светопоглощения при 458-475 нм ( $\Delta\lambda=188-195$  нм). Окраски полученных комплексов близки, что также подтверждает образование ионного ассоциата (рис.3.5).

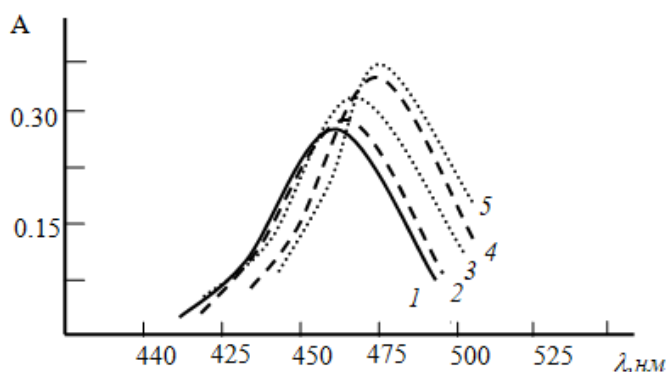


Рис.3.5. Светопоглощение РЛК ртути(II) с ДФ и гидрофобными аминами

1. Hg(II)-ДТФ-Ан, 2. Hg(II)-ДТМФ-Ан, 3. Hg(II)-ДТЭФ-Ан, 4. Hg(II)-ДТПФ-Ан, 5. Hg(II)-ДТБФ-Ан

$C_{Hg(II)} = 1.0 \times 10^{-6} M$ ,  $C_{ДФ} = (7.2-9.2) \times 10^{-4} M$ ,  $C_{Ам} = (5.6-7.2) \times 10^{-4} M$ , СФ-26,  $l=1$  см.

Максимальное светопоглощение при комплексообразовании Ti(IV) с ДФ и Ам наблюдается при 428-480 нм (рис.3.6). В спектрах поглощения ДФ максимумы находятся при 270-280 нм. Батохромное смещение составляет 150-200 нм. Контрастность реакций высока: комплексообразующие реагенты и амины поч-

ти бесцветны, а дитиолфенолятно-аминные комплексы - желтого и оранжевого цвета. В случае ДАМ и его аналогов образуются РЛК с максимумом светопоглощения при 472-480 нм.

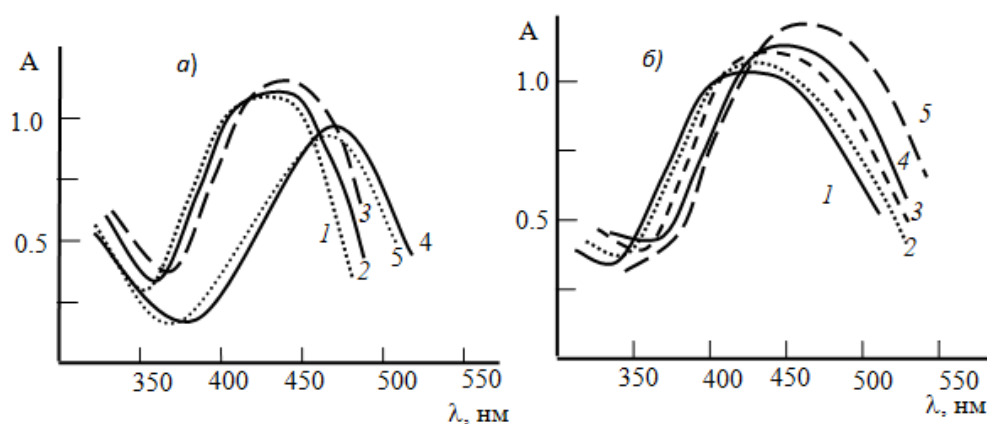


Рис.3.6. Спектры поглощения РЛК титана(IV) с ДФ и Ам

а) 1-Ti(IV)-ДТМФ-Ан, 2-Ti(IV)-ДТМФ-мАн, 3-Ti(IV)-ДТМФ-дАн, 4-Ti(IV)-ДТБФ-ДАМ, 5-Ti(IV)-ДТБФ-ДАПМ

б) 1-Ti(IV)-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, 2-Ti(IV)-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, 3-Ti(IV)-ДТМФ-АФ<sub>3</sub>, 4-Ti(IV)-ДТБФ-АФ<sub>5</sub>, 5-Ti(IV)-ДТБФ-АФ<sub>6</sub>

$C_{\text{Ti(IV)}}=4.16 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ДФ}}=(8.8-9.6) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ам}}=(4.8-6.4) \times 10^{-3} \text{ M}$ , СФ-26,  $l=1 \text{ см}$ .

**Влияние концентрации лигандов.** РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) образуются в присутствии небольшого избытка комплексообразующих реагентов и гидрофобных аминов. Необходимым условием образования и экстракции РЛК меди(II) составляет  $(0.88-1.04) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ДФ. Оптимальная концентрация ДФ, необходимая для образования и экстракции РЛК, в зависимости от основности и природы Ам, меняется незначительно, т.е. комплексы максимально экстрагируются при 20-25 кратном избытке ДФ. Для максимального связывания анионных комплексов Cu(II) -ДФ в разнолигандный, необходима  $(0.72-1.08) \times 10^{-3}$  моль/л - Ам. Дальнейшее увеличение концентрации Ам не приводит к заметному изменению оптической плотности и экстракции комплексов (рис.3.7). Оптимальными концентрациями для извлечения Hg(II) является  $(0.80-0.96) \times 10^{-3}$  моль/л концентрации ДФ. Для максимального образования и экстракции соединений Hg(II)-ДФ-Ам необходима  $(0.56-1.04) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация Ам. Оптимальным условием образования и экстракции РЛК титана является  $(0.88-1.00) \times 10^{-3}$  и  $(0.40-0.72) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ДФ и Ам соответственно.

**Влияние соотношения объемов фаз и времени выдерживания.** Результаты изучения соотношения  $V_B/V_0$  на извлечение Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) в виде РЛК показали, что, независимо от основности и природы аминов оптимальным  $V_B/V_0$  является 5/5-80/5. При дальнейшем увеличении соотношения до 100/5, а в случае Фен, БФен и Дип до 110/5 извлечение Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) уменьшается незначительно. Этот факт позволяет использовать РЛК Cu(II), Hg(II), Ti(IV) с ДФ и Ам для экстракционного концентрирования.

РЛК Cu(II) и Ti(IV) с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и их оптическая плотность не меняется в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. РЛК ртути(II) не разлагаются в течение 48 часов, а после экстракции - больше месяца. Равновесие при экстракции комплексов Cu(II) и Hg(II) наступает за 5 минут после одномоментного встряхивания. Максимальная оптическая плотность РЛК титана с ДФ и Ам получается в течение 15-20 минут. При 30<sup>0</sup> С окраска развивается мгновенно.

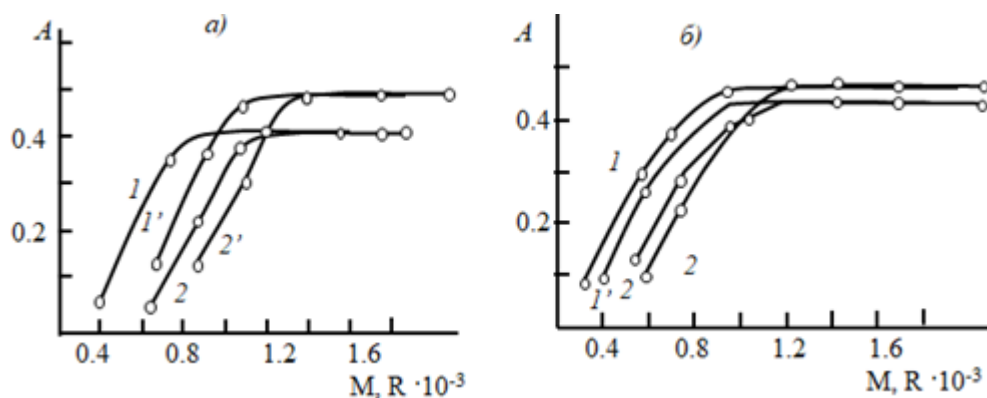


Рис.3.7. Влияние концентрации Ам (1,1') и ДТФ (2,2')  
 а) 1,2-Cu -ДТФ-АФ<sub>2</sub>, 1',2' -Cu -ДТФ-АФ<sub>4</sub>; б) 1,2-Cu -ДТФ-АФ<sub>2</sub>, 1',2' -Cu -ДТФ-АФ<sub>4</sub>  
 $C_{Cu} = 1.875 \times 10^{-5}$  М; КФК-2,  $\lambda = 440$  нм,  $l = 0.5$  см.

### 3.2. Состав и строение комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

В зависимости от условий в системе металл-электроотрицательный лиганд - гидрофобный амин для высоковалентных элементов возможно образование трех типов комплексов:  $(AmH)_m[MX_n]$ ;  $[MAm_m]X_n$  и  $[MAm_mX_n]$ . В кислых растворах гидрофобные амины существуют в протонированном виде и в основ-

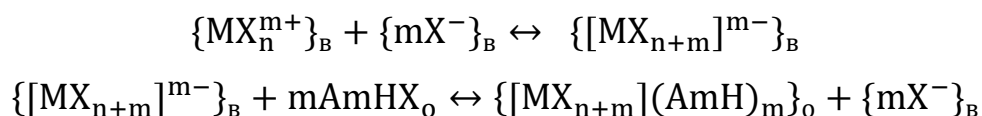


ном образуют соединения типа  $(AmH)_m[MX_n]$ . Образование и экстракцию таких типов РЛК можно представить следующей общеизвестной схемой:



где М-металл, Ам-гидрофобный амин, X-электроотрицательный лиганд, в-водная, о-органическая фазы.

При большем избытке электроотрицательного лиганда образуется анионный комплекс, который нейтрализуется протонированными аминами:



При высоком значении рН, где Ам не протонированы и имеют неподеленную электронную пару образуется соединения  $[MeAm]X_n$ . При повышении кислотности комплексы внедрения превращаются в комплексы типа аммонийных солей. Возможно образование и смешанных комплексов, в которых одни молекулы реагента выполняют роль замещенных ионов аммония, а другие координационно связаны с ионом металла - комплексообразователя [182, с.10].

**Состав РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ и Ам.** Соотношение компонентов в исследуемых комплексах устанавливали методом сдвига равновесия, подтверждали методами относительного выхода Старика Барбанеля и прямой линии Асмуса [63, с.187-192]. Cu(II) с ДФ и Ам взаимодействует в соотношении 1:2:2. Некоторые аминофенолы (АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub>) входят в состав РЛК в дважды протонированном виде. В случае гетероциклических диаминов все три компонента (Cu(II), ДФ и Ам) входят в состав РЛК в соотношении 1:1:1 (рис.3.8 и 3.9). Таким образом, Cu(II) с ДФ образует анионные комплексы, как было отмечено выше, которые при введении аминов экстрагируются в виде РЛК. В случае Ам, мАм и дАм образуется РЛК с соотношением Cu(II):ДФ:Ам=1:2:4. Результаты показывают, что при взаимодействии Hg(II) с ДФ и Ам образуются комплексы с соотношением Hg(II):ДФ:Ам =1:2:2 (рис.3.10). В составе РЛК титана на один моль металла приходится по два моля ДФ и Ам. Исключение составляют лишь комплексы, образованные в присутствии АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub>, где последние

в составе комплекса находятся в дважды протонированном виде. Состав этих комплексов соответствует  $\text{Ti(IV)}:\text{ДФ}:\text{АФ} = 1:2:1$ .

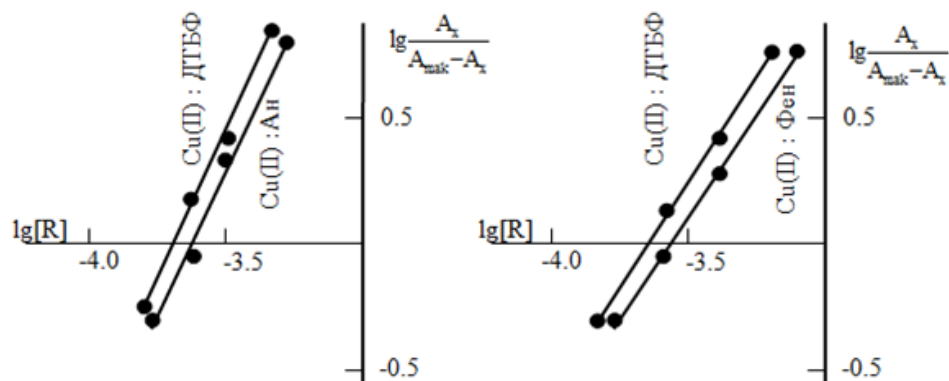


Рис.3.8. Определение соотношения компонентов в комплексах Cu -ДТБФ-Ам методом сдвига равновесия. а) Cu(II)-ДТБФ-Ан б) Cu(II)-ДТБФ-Фен  $C_{\text{Cu(II)}} = 1.875 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; СФ-26,  $l=1 \text{ см}$ .

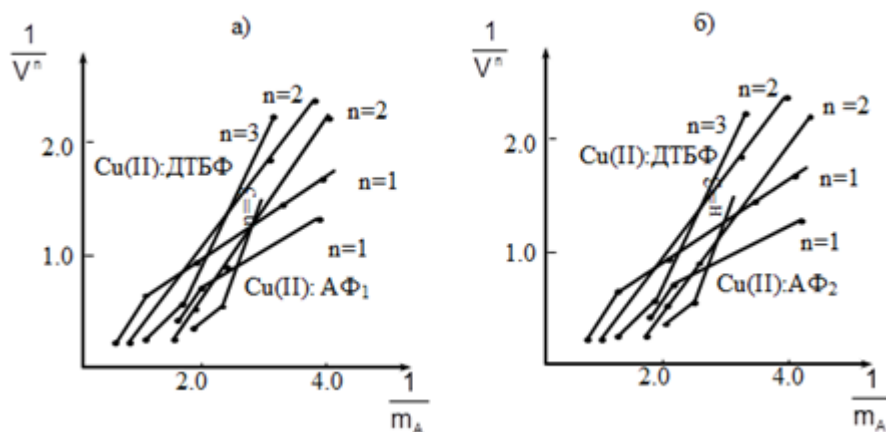


Рис.3.9. Определение соотношения компонентов в комплексах методом прямой линии

а) Cu(II)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>; б) Cu(II)-ДТБФ-АФ<sub>2</sub>  
 $C_{\text{Cu(II)}} = 1.875 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; pH=5; СФ- 26,  $l=1 \text{ см}$ .

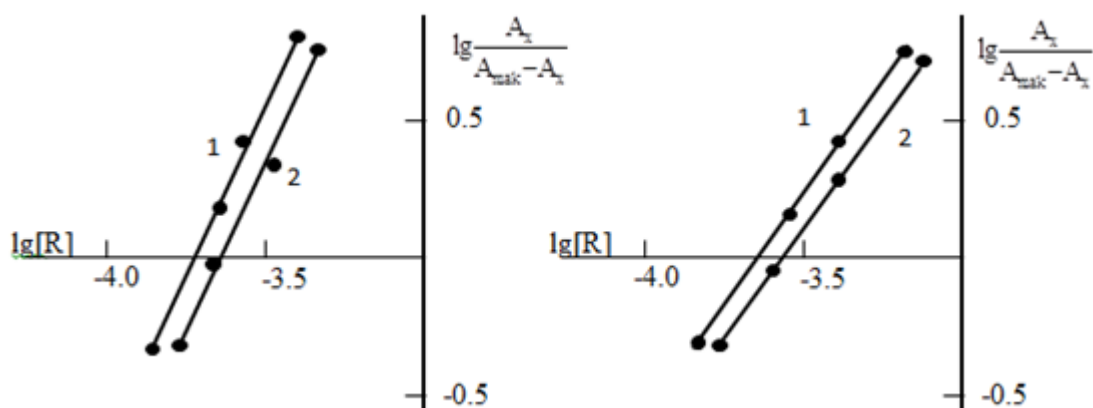


Рис.3.10. Установление молярных соотношений компонентов методом сдвига равновесия для - Hg(II)-ДТМФ-Ан (а) и Hg(II)-ДТБФ- мАн (б)  
 1-Hg(II)-ДФ; 2-Hg(II)-Ам  
 $C_{\text{Hg(II)}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , СФ-26,  $\lambda=440 \text{ нм}$ ,  $l=1 \text{ см}$

Таким образом, ионы  $Ti(IV)$  взаимодействуют с двумя молекулами ДФ, образуя анионный комплекс, который в свою очередь ассоциируется с двумя молекулами гидрофобных аминов (рис.3.11). В случае ДАМ и его аналогов образуется РЛК с соотношением  $Ti(IV):ДФ:Ам = 1:1:1$ .

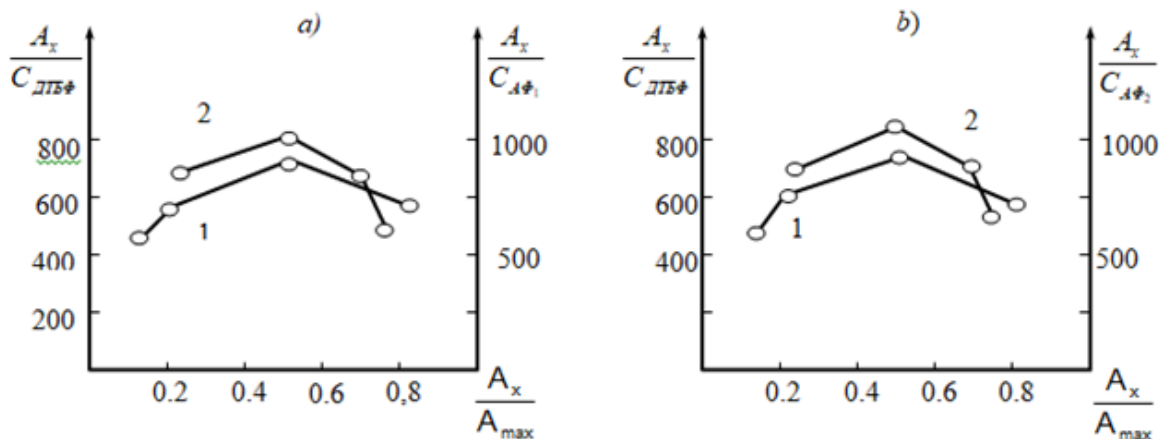


Рис.3.11. Определение соотношения компонентов методом относительного выхода в комплексах  $Ti(IV)$ -ДТБФ-АФ<sub>1</sub> (а) и  $Ti(IV)$ -ДТБФ-АФ<sub>2</sub> (б)

1-  $Ti(IV)$  : ДТБФ; 2-  $Ti(IV)$  : АФ

$C_{Ti(IV)} = 4.16 \times 10^{-5}$  М, СФ-26,  $\lambda = 440$  нм,  $l = 1$  см

**ИК-спектроскопическое исследование комплексов  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$  и  $Ti(IV)$  с ДФ и аминами.** Для выяснения механизма связей в дитиолфенолятно-аминных комплексах  $Cu(II)$  были изучены ИК-спектры выделенных комплексов  $Cu(II)$ -ДТМФ-Ан (I) и  $Cu(II)$ -ДТЭФ-Фен (II),  $Hg(II)$ -ДТЭФ-Ан (III),  $Ti(IV)$ -ДТБФ - ДФГ(IV) и  $Ti(IV)$ -ДТБФ-ДАМ (V). Наблюдаемые полосы поглощения в ИК-спектрах комплексов (I), (II) и (III) в области  $960-950$   $cm^{-1}$  связана валентным колебанием связи метал-лиганд.

Интенсивность ярко выраженной полосы при  $2580$   $cm^{-1}$ , наблюдаемая в спектре ДТМФ несколько уменьшается и появляется в ИК-спектрах комплексов двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот. Это говорит о том, что одна из  $-SH$  групп дитиолфенола участвует в образовании связи в ионизированном состоянии. На отсутствие в синтезированных комплексах свободных  $-OH$  групп, указывает исчезновение полосы поглощения в области  $3600-3200$   $cm^{-1}$  с максимумом при  $3460$   $cm^{-1}$ .

Наблюдаемая широкая полоса поглощения в области  $3250-3200$   $cm^{-1}$  в ИК-спектре комплекса II, свидетельствует о наличии скоординированных мо-

лекул воды. Обнаружение полосы поглощения в ИК–спектре комплекса I при  $2360\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие протонированного Ан, а полосы поглощения при  $1365\text{ см}^{-1}$  - на присутствие координированного Ан [272, с.30].

В ИК-спектрах комплексов в области  $3100\text{--}3050\text{ см}^{-1}$  имеются сильные полосы поглощения, связанные с  $\nu_{\text{CH}}$  в ароматическом ядре. В ИК–спектре комплекса II ярко выраженная полоса поглощения при  $1370\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая только в РЛК, указывает на наличие координированного Фен. Полосы поглощения при  $820\text{--}710\text{ см}^{-1}$ , могут быть отнесены к деформационным колебаниям С-Н, полосы поглощения при  $1610\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям фенильных колец, а полосы поглощения при  $1330\text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{\text{CN}}$ .  $\nu_{\text{CS}}$  наблюдается при  $685\text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{\text{CO}}$  - при  $1291\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $1470\text{--}1435\text{ см}^{-1}$ , могут быть отнесены к деформационным колебаниям  $-\text{CH}_3$ .  $\nu_{\text{CH}_3}$  наблюдается при  $2975\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ . Наличие поглощения в области  $995\text{ см}^{-1}$  соответствует 1,2,4,6-замещенному ароматическому ядру. Таким образом, ИК-спектроскопические исследования показывают, что при взаимодействии Cu(II) с ДФ в присутствии Ан и Фен образуются РЛК со смешанной координационной сферой. ИК-спектры комплексов представлены на рис.3.12.

Обнаружение полос поглощения при  $2270\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах комплекса III указывает на наличие протонированного Ан [272, с.30]. В ИК-спектре комплекса IV в области  $810\text{--}780\text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса поглощения, характерная валентному колебанию группы  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ . Обнаружение полос поглощения при  $2380\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие протонированного амина. В области  $1620\text{ см}^{-1}$  имеется слабая полоса которая может относиться к колебанию ароматического кольца [59, с.97, с.98, с.104; 272, с.51]. В ИК-спектре комплекса V исчезает полоса поглощения карбонильной группы  $1660\text{ см}^{-1}$ .

Образование комплексных соединений с азотсодержащими аддендами для титана совершенно не характерно и, наоборот, специфично образование связей по кислороду. Возникновение донорно-акцепторных связей, переход неподеленных пар электронов кислородных атомов на свободные *d*-орбитали ти-

тана и их заполнение ведут к дополнительному выделению энергии и появлению энергетически более выгодного состояния системы.

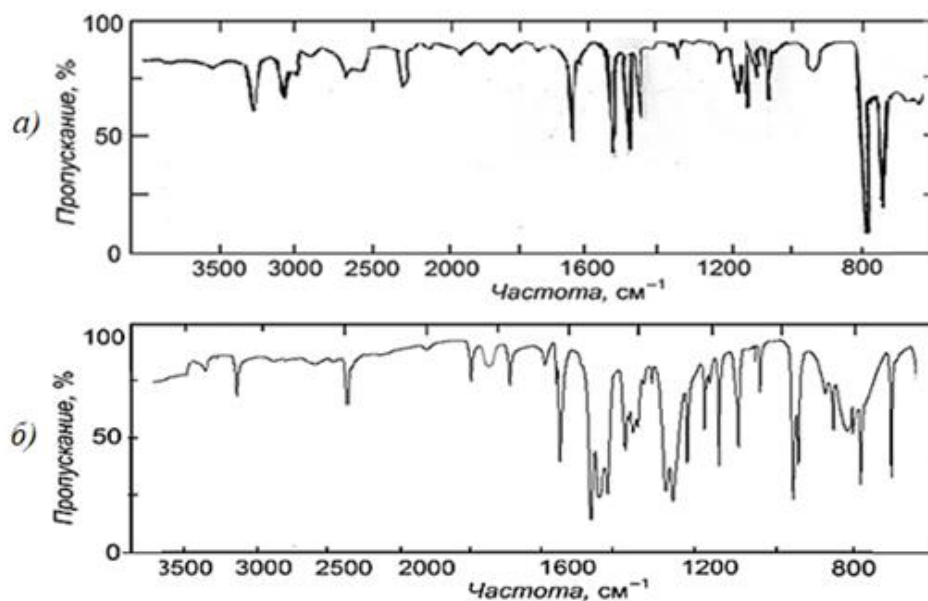


Рис.3.12.ИК-спектры комплексов Cu(II)-ДТМФ-Ан(а) и Ti(IV)-ДТБФ-ДФГ(б)

Возможность полного заполнения  $4s$ - и  $3d$ -уровней до  $4s^2 3d^{10}$  и возникновение прочных донорно-акцепторных связей, имеющих ковалентный характер приводит к упрочению связей Ti-O. Меньшую прочность комплексов, содержащих ДАМ в качестве лиганда, можно объяснить менее ковалентным характером связи металл-кислород.

**Исследование комплекса Cu(II) с ДТМФ и Фен методом рентгенструктурного анализа.** Рентгенструктурным методом анализа изучен монокристалл комплекса меди с ДТМФ и Фен. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK $_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование). Методом РСА была установлена молекулярная структура [Cu(H $_2$ O)(ДТМФ)(Фен)] соединения. Исследование этого соединения методом РСА показало, что его кристаллическая структура состоит из дискретных одноядерных комплексов. Кристаллическая структура решена прямым методом с использованием SHELXS-2013 [496, с.112] и уточнена полная матрица процедуры наименьших квадратов с SHELXL-2014 [497, с.3-8]. Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента приведены в табл.3.1.

Таблица 3.1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса [Cu(H<sub>2</sub>O)(ДТМФ)(Фен)]

Брутто-формула	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
M	432.06
Температура, К	298
Излучение (λ, Å)	0.71073
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	C2/c
Параметры ячейки, Å	a = 7,2526(2), b = 11,1425(4), c = 13,4661(7)
Размеры кристалла, мм	0.3182 × 0.2188 × 0.965
Углы, град.	α=86.4° β=104.5° γ=90°
V, Å <sup>3</sup>	961.36(5)
Z	4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.324
μ, мм <sup>-1</sup>	1.290
S	1.030
F(000)	1910
Область сбора данных по θ, град	3.04-27.35
R1 (по F для отражений с I > 2σ(I))	0,0370, wR2=0.1086
wR2 (по F2 для всех отражений)	0,0805, wR2=0.1279
Измерено отражений	8500
Число независимых отражений	3462
Число уточняемых параметров	237
Интервалы индексов отражений h, k, l	h = -8→11, k = -25-27, l = -11-10
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.688, 0.761
GOOF	1.060
Остаточная электронная плотность, е/Å <sup>3</sup>	0.551

Моногидрат ацетата меди(II) (0.100 г, 0.5 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) и прибавляли раствор фенантролина (0.09 г, 0.5 ммоль) в этаноле (20 мл) при непрерывном перемешивании и нагревании (60°C). К полученному раствору синего цвета добавляли прозрачный раствор ДТМФ (0.086 г, 0.5 ммоль) в этаноле (20 мл). Через 15 мин перемешивания добавляли 10 мл воды. Раствор перемешивали в течение 20 мин при 60 °C. Смесь выдерживали на водяной бане в течение 6 ч. Выпавшие при охлаждении до комнатной температуры (через 24 ч.) монокристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Масса продукта составила 0.075 г (17.4%). Полученное соединение (монокристалл, окрашенный в зеленый цвет) нерастворимо в воде и многих органических растворителях. В минеральных кислотах комплекс растворяется с разрушением.

По данным РСА комплекс мономерный, центральный атом координируется 5 атомами доноров. Донорное окружение меди в исследуемом комплексе образовано 2 атомами азота, 2 атомами кислорода и атомом серы ( $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Молекулярная структура моноядерного тройного комплекса изображена на рис. 3.13, а основные длины связей и валентные углы связей приведены в табл. 3.2. Координационный полиэдр центрального атома меди искаженная квадратная пирамида. Базисная плоскость (экваториальная плоскость) формируется атомом азота Фен [ $\text{Cu1-N1}$  2.023(2) Å], фенольным атомом кислорода [ $\text{Cu1-O1}$  1.923(3) Å], атомом серы ( $\text{Cu1-S1}$  2.383(2) Å) лиганда (ДТМФ) и атомом кислорода молекулы воды ( $\text{Cu1-O2}$  1.973(2) Å). В аксиальной позиции находится второй атом азота N2 (Фен) ( $\text{Cu1-N2}$  2.286(2) Å). Самые большие углы являются  $\beta = 173.24(8)^\circ$  для O1-Cu1-N1 и  $\alpha = 168.45(9)^\circ$  для O2-Cu1-S1.

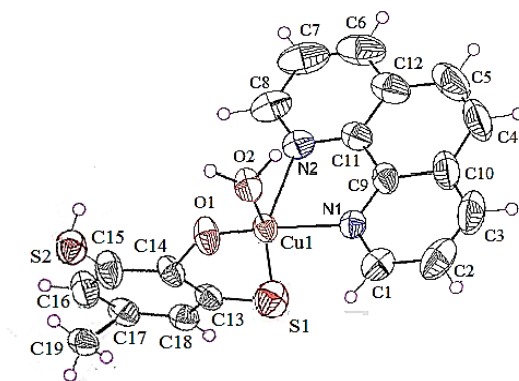


Рис.3.13. Молекулярная структура комплекса  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДТМФ})(\text{Фен})$

Таблица 3.2

Длины связей (Å) и величины валентных углов ( $^\circ$ ) между ними в комплексе  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДТМФ})(\text{Фен})$

Связь	Длина, Å	Угол	$\theta, ^\circ$
Cu1-N1	2.023(2)	O1-Cu1-S1	93.47(7)
Cu1-N2	2.286(2)	O1-Cu1-O2	88.16(9)
Cu1-O1	1.923(3)	S1-Cu1-N1	89.57(6)
Cu1-S1	2.383(2)	N1-Cu1-N2	76.95(8)
Cu1-O2	1.975(2)	O2-Cu1-N2	88.25(6)
		O1-Cu1-N1	173.24(9)
		O2-Cu1-S1	168.45(8)
		O2-Cu1-N1	86.33(5)
		O1-Cu1-N2	92.23(7)
		S1-Cu1-N2	97.32(6)

примечание: код симметрии: (i) -x, y, 1/2-z.

Таким образом, параметр  $\tau$  равен  $(173.24-168.45)/60 = 0.079$ , что указывает на 93%-ную тетрагональную пирамидальную геометрию. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в комплексе пентакоординированы, координационный полиэдр меди - квадратная пирамида. В экваториальной плоскости расположены один атом азота Фен, один атом кислорода воды, один атом кислорода ДТМФ и один атом серы ДТМФ. Вершину пирамиды составляет второй атом азота Фен.

**Термогравиметрическое исследование комплексов.** Термогравиметрическое исследование РЛК проводили в интервале температур 20-1000 °С. Кривые термогравиметрии приведены на рис.3.14. Термогравиметрическое исследование комплексов Cu-ДТМФ-Фен и Cu-ДТЭФ-Фен показали, что их термическое разложение происходит в три этапа. О дегидратации комплексов свидетельствует температура дегидратации (110 °С - 160 °С) на кривых ДТА эндотермическим эффектом (потеря веса - 4.16-4.035 %). После полной дегидратации, образуются безводные комплексы состава Cu(ДФ)(Фен). В интервале температур 325-450 °С наблюдается максимальная скорость потери массы, что связано с удалением Фен (потеря веса 41.66-40.36%). Дальнейшая потеря массы вещества обусловлена горением ДТМФ. При 460-540 °С потеря веса составляет 39.35-41.25 %. Конечный продукт термолиза комплексов – CuO (рис. 3.14, а).

Большинство комплексов Cu(II) имеют октаэдрическую структуру, в которых четыре координационных места заняты лигандами, расположенными ближе к металлу, чем два других лиганда, находящихся выше и ниже металла. Устойчивые комплексы Cu(II) характеризуются, как правило, плоскоквадратной или октаэдрической конфигурацией. В предельных случаях деформации октаэдрической конфигурация превращается в плоскоквадратную. Тетраэдрическая координация для Cu(II) встречается довольно редко и в соединениях с дитиолами, по-видимому не реализуется [240, с.14].

При термолизе комплекса Ti(IV)-ДТМФ-ДФГ существенные потери в весе начинаются при температуре свыше 300 °С, что свидетельствует о достаточно высокой термической устойчивости испытуемого образца. По характеру кривой термогравиметрии видно, что термическое разложение комплекса про-



текает в три стадии (рис.3.14, б). При 60-80 °С улетучивается вода (убыль массы 4.07 %). Видимо, в кристаллогидратах комплексов две молекулы воды являются внешнесферными, о чем свидетельствует невысокая температура дегидратации. В интервале температур 320-510 °С потеря массы составляет 48.2 %, что вероятнее всего, связано с разрушением связей в координационном соединении и удалению связанного в комплекс ДФГ и продуктов его горения, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Последний этап разложения в диапазоне температур 520-590 °С обусловлен интенсивными экзотермическими эффектами (убыль массы 38.46 % - разлагается ДТМФ). Конечный продукт термоллиза комплекса -  $TiO_2$ .

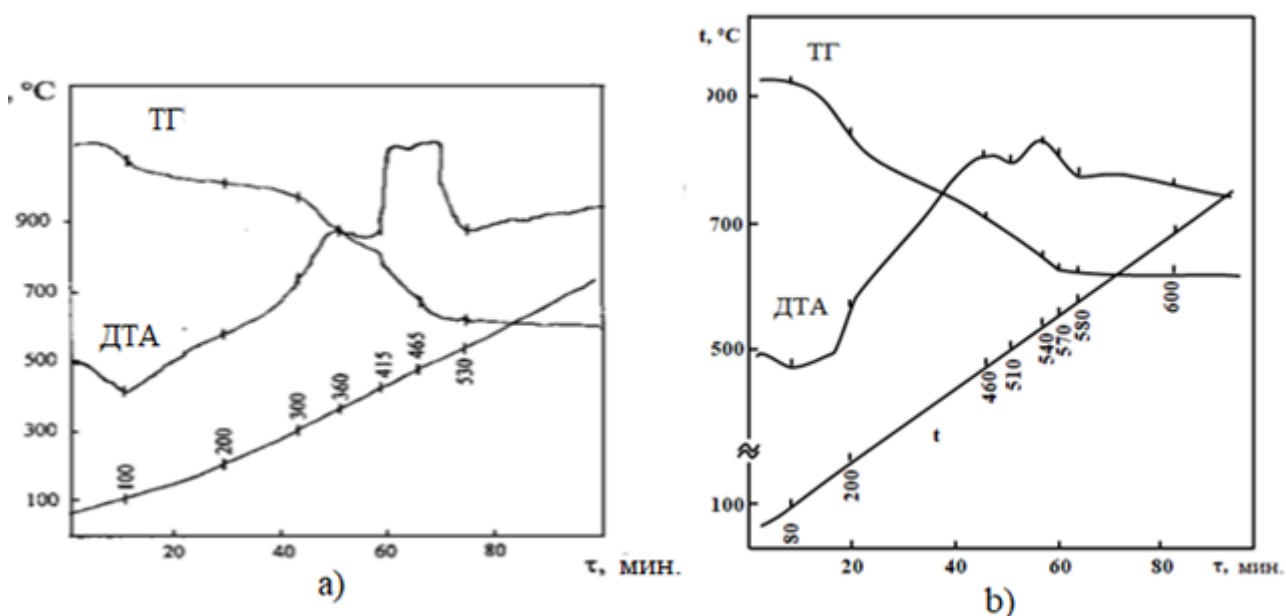


Рис.3.14. Термограмма комплексов Cu(II)-ДТМФ-Фен (а) и Ti(IV)-ДТМФ-ДФГ(б)

**Исследование комплекса Cu-ДТМФ-Фен методом  $^1H$  ЯМР спектроскопии.** Синглет, наблюдаемое в спектре лиганда ДТМФ при 5.48 м.д., связанный с фенольной группой -ОН в спектре комплекса исчезает. Это показывает, что -ОН группа участвует в комплексообразовании. Интенсивность сигнала наблюдаемое при 3.28 м.д., связанный с тиольной группой -SH уменьшается в два раза и несколько смещается в более слабое поле (3.41 м.д.). Это подтверждает, что в комплексообразовании участвует одна тиольная группа. Наличие

молекул воды в комплексах подтверждается появлением нового сигнала при 3.55 м.д., связанного с протонами H<sub>2</sub>O (рис. 3.15).

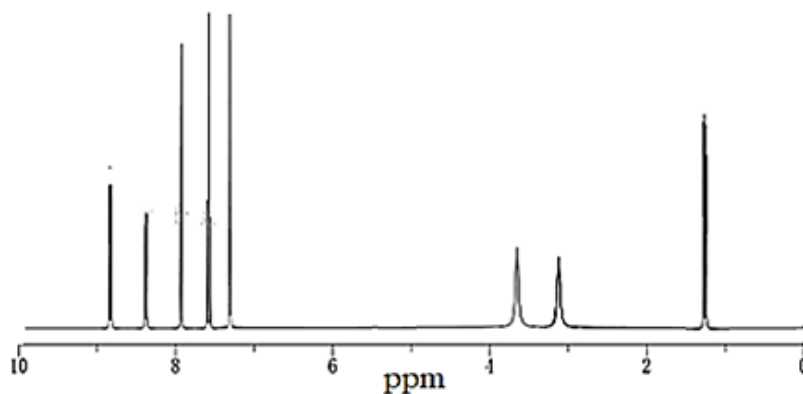
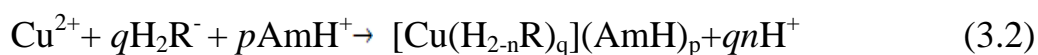


Рис.3.15. <sup>1</sup>H ЯМР спектр разнолигандного комплекса Cu(H<sub>2</sub>O)(ДТМФ)(Фен)

### 3.3.Механизм образования разнолигандных комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Для выяснения механизма процесса комплексообразования необходимы сведения об ионных формах катиона-комплексообразователя, а также о числе протонов, выделяемых при образовании одной молекулы комплекса. С этой целью применен метод, основанный на определении степени закомплексованности ионов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ и Ан в зависимости от рН раствора [207, с.22; 209, с.57].

Вычисления проводили с учетом гидролиза ионов меди ( $K_{Г1} = 1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{Г2} = 1.9 \times 10^{-7}$ ), константы ступенчатой диссоциации ДТМФ ( $K_0 = 1.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_1 = 1.78 \times 10^{-9}$ ) и константы протонизации Ан ( $K_{пр} = 2.39 \times 10^{-5}$ ). Взаимодействия Cu(II) с ДФ и Ам можно представить следующим образом:



Расчеты проводили по уравнению

$$-\lg B = qnpH + \lg \frac{K_H}{(K_0 \dots K_n)^q} \quad (3.3)$$

где

$$B = \frac{[Cu](C_R - qC_K)^q (C_{Am} - pC_K)^p}{C_K \left(1 + \frac{[H^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[H^+]}\right)^q \left(\frac{K_{пр}}{[H^+]}\right)^p} \quad (3.4)$$

Равновесную концентрацию комплекса ( $C_K$ ) находили спектрофотометрически по следующему соотношению:

$$C_k = C_M \frac{A_x}{A_{пр}} \quad (3.5)$$

где  $C_M$  - общая концентрация  $Cu(II)$ , моль/л,  $A_x$  и  $A_{пр}$  - оптическая плотность при определенном значении pH и при полном связывании  $Cu(II)$  в окрашенный комплекс соответственно.

Концентрация несвязанного в окрашенный комплекс меди(II) выражается суммой:

$$C_{Cu} - C_k = [Cu^{2+}] + [CuOH^+] \quad (3.6)$$

Откуда равновесные концентрации иона и гидроксокомплекса равны:

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu(II)} - C_k}{1 + \frac{K_r}{[H^+]}}; \quad [CuOH^+] = \frac{C_{Cu(II)} - C_k}{1 + \frac{[H^+]}{K_r}} \quad (3.7)$$

Поскольку реагент представляет собой многоосновную кислоту, то сумма всех несвязанных в комплекс частиц дитиолфенола будет равна:

$$C_{H_m R} - q C_k = [H_m R] + [H_{m-1} R^-] + [H_{m-2} R^{2-}] + \dots + [H_{m-n} R^{n-}] \quad (3.8)$$

а так как

$$[H_{m-n} R^{n-}] = \frac{K_1 \dots K_n}{[H^+]^n} \quad (3.9)$$

то, подставив (3.8) в (3.9), получим

$$[H_m R] = \frac{C_{R} - q C_k}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_1 \dots K_n}{[H^+]^n}} \quad (3.10)$$

Где  $K_1, \dots, K_n$  - ступенчатые константы ионизации ДФ.

В табл.3.3 приведены результаты измерения оптической плотности растворов комплексов  $Cu(II)$  с ДТМФ и Ан при различных значениях pH, а также значения  $C_k$  и  $-lgV$ . Если представить графическую зависимость  $-lgV$  от pH, предполагая, что в растворе может быть два рода ионов ( $Cu^{2+}$  и  $CuOH^+$ ), то один из графиков, отвечающий истине будет прямолинеен, а значение тангенса угла наклона прямой ( $qn$ ) будет целочисленное значение (рис.3.16).

Таким образом, было установлено, что реакционной формой  $Cu(II)$  является  $Cu^{2+}$  [207, с.22]. При этом число ионов водорода, вытесняемых им из одной молекулы ДТМФ, оказалось равным 1. pH полного осаждения  $Cu(OH)_2$  равно 8-10. Однако pH начала осаждения составляет 5.5. При комплексообразовании

Cu(II) с ДФ и Ам гидролиз ионов Cu(II) не протекает, так как связи Cu<sup>2+</sup>-ДФ и Cu<sup>2+</sup>-Ам прочнее, чем Cu<sup>2+</sup>-ОН.

Таблица 3.3

Влияние pH на образование РЛК с ДТМФ и Ам

$C_{Cu(II)} = 1.875 \times 10^{-5}$  М;  $C_{ДТМФ} = 0.8 \times 10^{-3}$  М;  $C_{Ам} = 1 \times 10^{-3}$  М,  $A_{пр} = 0.73$  при 490 нм,  $l = 1$  см,  $\mu = 0.1$ ,  $t = 20 \pm 1$  °С.

pH	А	$C_k \cdot 10^6$	$[Cu^{2+}] \cdot 10^5$	$[CuOH^+] \cdot 10^9$	-lgB	
					по Cu <sup>2+</sup>	по CuOH <sup>+</sup>
3.4	0.10	2.56	1.62	7.93	20.95	24.30
3.6	0.24	6.16	1.26	9.76	20.40	24.19
3.8	0.36	9.24	0.95	11.70	19.85	24.02
4.0	0.45	11.55	0.72	14.06	19.24	23.96
4.2	0.56	14.38	0.43	13.53	19.03	24.00

Предполагается, что ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой  $[Cu(HR)_2](AmH)_2$ . В присутствии гетероциклических диаминов образуется РЛК состава  $[Cu(ДФ)Am]$ . Образованием обратной дативной  $\pi$ -связи повышается эффективный заряд на центральном ионе и присоединение второго лиганда к закомплексованному металлу становится энергетически более выгодным, чем присоединение лиганда к гидратированному центральному иону.

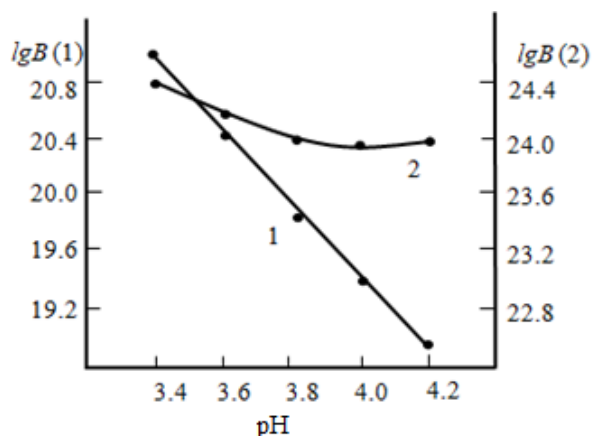


Рис.3.16. Влияние pH на комплексобразование РЛК

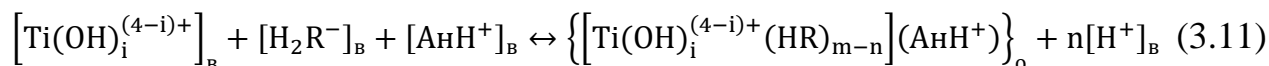
1-по иону Cu<sup>2+</sup>; 2-по иону Cu(OH)<sup>+</sup>

$C_{Cu(II)} = 1.875 \times 10^{-5}$  М;  $C_{ДТМФ} = 0.8 \times 10^{-3}$  М;  $C_{Ам} = 1.0 \times 10^{-3}$  М, СФ-26,  $\lambda = 590$  нм,  $l = 1$  см.

Методом Назаренко установили, что комплексообразующим ионом служит Hg<sup>2+</sup>, а вытесняемое им из каждой молекулы ДФ число протонов равно 1.

Вычисления производили с учетом константы ионизации ДТЭФ ( $K_0 = 1.44 \times 10^{-7}$ ,  $K_1 = 2.51 \times 10^{-9}$ ), гидролиза ртути ( $pK_{1\Gamma} = 3.5$ ,  $pK_{2\Gamma} = 4.0$ ) и константы протонизации анилина ( $K_{np} = 2.39 \times 10^{-5}$ ). Гидроокись ртути начинает осаждаться при  $pH = 2$ ; полное осаждение происходит при  $pH$  5-12 [97, с.67].

Аналогично для титана вычисления производили с учетом константы ионизации ДТФ, гидролиза  $Ti(IV)$  ( $K_{1\Gamma} = 2.51$ ,  $K_{2\Gamma} = 1.06$ ,  $K_{3\Gamma} = 0.57$ ,  $K_{4\Gamma} = 0.285$ ) и константы протонизации анилина по уравнению:



$$-lg B = qnpH + lg \frac{K}{(K_1 \dots K_n)} \quad (3.12)$$

где

$$B = \frac{[Ti(OH)_i^{(4-i)+}](C_R - qC_k)^q (C_{Am} - pC_k)^p}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[H^+]}\right)^q \left(\frac{K_{np}}{[H^+]}\right)^p} \quad (3.13)$$

$$C_{Ti} - C_k = [Ti^{4+}] + [TiOH^{3+}] + [Ti(OH)_2^{2+}] + [Ti(OH)_3^+] + [Ti(OH)_4] \quad (3.14)$$

Отсюда

$$[Ti^{4+}] = \frac{C_{Ti} - C_k}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3} + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4}} \quad (3.15)$$

$$[TiOH^{3+}] = \frac{C_{Ti} - C_k}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{K_2 K_3}{[H^+]^2} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[H^+]^3}} \quad (3.16)$$

$$[Ti(OH)_2^{2+}] = \frac{C_{Ti} - C_k}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]}{K_1 K_2} + \frac{K_3}{[H^+]} + \frac{K_3 K_4}{[H^+]^2}} \quad (3.17)$$

$$[Ti(OH)_3^+] = \frac{C_{Ti} - C_k}{1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{K_4}{[H^+]}} \quad (3.18)$$

Полученные результаты показали, что комплексообразующим ионом является двухзарядный катион  $[Ti(OH)_2^{2+}]$ , который вытесняет из каждой молекулы дитиолфенола 1 атом водорода.

Среднее значение степени полимеризации  $Y$ , рассчитанное для комплексов оказалось равным 1.05-1.12 [48, с.2007]. Таким образом, РЛК  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$  и

Ti(IV) с ДФ и Ам в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме.

### **3.4. Реэкстракция Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) из дитиолфенолятно-аминных комплексов**

Ионы металла можно экстрагировать в водную фазу путем разложения экстрагируемого комплекса (за счет увеличения кислотности раствора или использования более сильных комплексообразующих реагентов, образующих растворимые в воде анионные комплексы) [136, с.235-237]. С целью извлечения Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) из органической фазы были испытаны в качестве реагентов растворы кислот и щелочей, а также аммиачный раствор и перекись водорода. Реэкстракция металлов проводилась из экстрактов, полученных в оптимальных условиях, содержащих 50 мкг Cu(II). Содержание Cu(II), в водной фазе после экстракции определяли фотометрически с помощью ПАН-2 при рН 6. Было установлено, что при использовании кислот HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0.8 М степень экстракции Cu(II) составляет 95 %. Окраска органической фазы при использовании менее концентрированной NaOH почти не изменяется. Повышением ее концентрации выше 1 М наблюдается значительный переход (95-96 %) ДФ и Cu(II) в водную фазу. Смесь минеральных кислот с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> реэкстрагирует медь в течение 5 мин. Однако H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в отсутствие минеральных кислот реэкстрагирует из органической фазы лишь 28% меди. Более разбавленные растворы минеральных кислот также реэкстрагируют Cu(II) не количественно (46 %). С увеличением концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе реэкстракция Cu(II) постепенно увеличивается. Для 98.3-99.2% реэкстракции необходимо встряхивать органическую фазу с равным объемом растворов 0.5М HCl и пергидроля в отношении 1:1. Для реэкстракции Cu(II) в основном использовали водные растворы NH<sub>3</sub>. Начиная с рН 7.5-8.0 реэкстракция из органической фазы происходит постепенно. С увеличением концентрации NH<sub>3</sub> извлечение Cu(II) в водную фазу в виде аммиакатного комплекса происходит довольно быстро. При использовании 0.5М NH<sub>4</sub>OH (или же при рН 9.0) степень реэкстракции Cu(II) достигает 99 %. РЛК со смешанной координационной сферой разрушаются при рН>9, то для

реэкстракции меди использовали смесь (10:1) растворов  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с pH 9.0. Также можно использовать 20 % - ный раствор аскорбиновой кислоты.

Для реэкстракции  $\text{Hg(II)}$  использовали водные растворы аммиака. С увеличением концентрации  $\text{NH}_3$  извлечение  $\text{Hg(II)}$  в водную фазу происходит довольно быстро. Наилучшими реэкстрагирующими свойствами для реэкстракции  $\text{Ti(IV)}$  обладают растворы минеральных кислот в смеси с перекисью водорода. РЛК  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  с ДФ и Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы «ручным» методом на содержание М, Ам, S и С (табл.3.4).

Для получения твердого препарата комплекса в фарфоровую чашку собирали экстракты, полученные из нескольких опытов. Окрашенные в оранжевый цвет экстракты слегка упаривали до постоянного объема. После чего высушивали при комнатной температуре в эксикаторе над  $\text{NaOH}$ . Навеску препарата при нагревании на водяной бане растворяли в 10 мл разбавленного (1:5)  $\text{NH}_3$ . Так как амины нерастворимы в  $\text{NH}_3$ , то Ам и мАм при этом оставались в виде жидкости (в случае ДФГ и ТФГ - в виде осадков) на дне пробирки. Ам выделяли из реакционной системы экстракцией хлороформом. Экстракцию проводили еще 2 раза. Объединенные экстракты выпаривали на водяной бане до полного удаления хлороформа. Затем высушивали при температуре  $50^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Содержание Ам определяли титриметрически в неводной среде. Водную фазу после экстракции аминов хлороформом обрабатывали конц.  $\text{HNO}_3$  и выпаривали до малого объема. При этих условиях находящийся в водной фазе ДФ окисляется полностью. После повторения обработки  $\text{HNO}_3$  несколько раз, раствор переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и содержание серы определяли осаждением сульфат-иона в виде  $\text{BaSO}_4$ . Определение углерода осуществляли сжиганием навески в присутствии  $\text{CuO}$ . Углерод при этом количественно окисляется до  $\text{CO}_2$ . Поглощение  $\text{CO}_2$  проводили известковой водой [186, с.302]. Содержание  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  определяли спектрофотометрически.

Химический анализ подтверждает состав комплексов, найденный спектрофотометрическими методами. Результаты анализов при повторном выделе-

нии твердых препаратов воспроизводились достаточно точно, что может свидетельствовать о постоянстве образующейся твердой фазы.

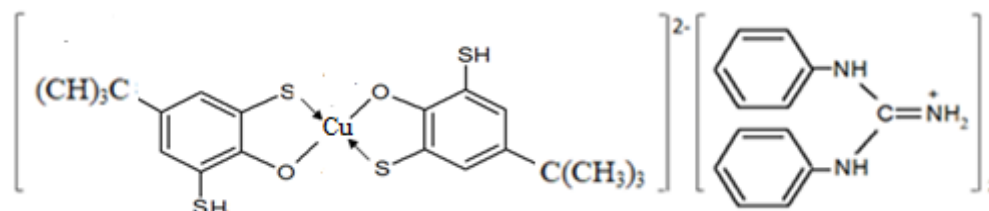
**Таблица 3.4**

Результаты химического анализа некоторых комплексов Cu(II) и Ti(IV) с ДФ и Ам

Соединение	С вычетом % содержания компонентов амина				
	%	Am	S	C	M
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	49.65	17.01	19.14	8.46
	Вычислено	49.60	17.07	19.20	8.53
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> (мАн) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	Найдено	53.18	15.80	17.81	7.91
	Вычислено	53.10	15.88	17.87	7.94
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	47.75	16.54	21.65	8.29
	Вычислено	47.81	16.45	21.59	8.23
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> (мАн) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	Найдено	51.28	15.46	20.22	7.75
	Вычислено	51.31	15.35	20.14	7.67
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	Найдено	47.12	13.97	25.60	5.15
	Вычислено	47.10	14.28	26.78	5.36
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	Найдено	54.65	12.12	22.78	4.67
	Вычислено	54.77	12.21	22.90	4.58
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	28.41	18.63	36.50	7.18
	Вычислено	28.18	19.39	36.36	7.27

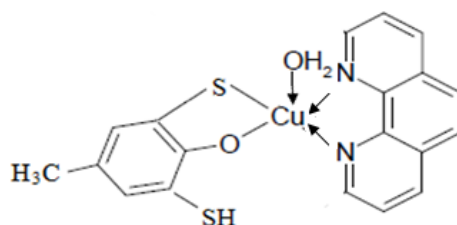
Элементный анализ проводили также с помощью элементного анализатора TruSpec (Leco). Результаты элементного анализа представлены в табл. 3.5.

Учитывая соотношение реагирующих компонентов, ионную форму Cu(II), состояние образующихся комплексов в органической фазе, число вытесняемых атомов водорода, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования, а также литературные данные, состав экстрагируемых комплексов можно представить в виде формулы:



Состав РЛК с ДФ и гетероциклическими диаминами на примере Cu(Фен)(ДТМФ) можно представить следующим образом:





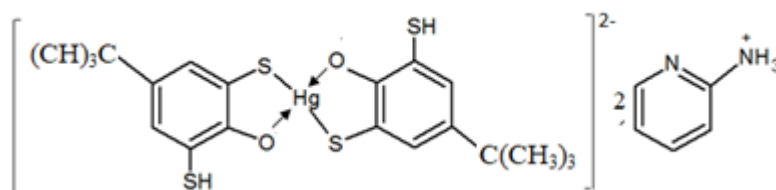
Присоединение нейтрального лиганда к хелату повышает степень извлечения металла в органическую фазу - наблюдается явление синергизма [238]. При образовании комплексов с обратной  $\pi$ -связью значительную роль играет растворитель. Уменьшение полярности растворителя способствует усилению переноса электронной плотности по  $\pi(M \rightarrow R)$  связи [62, с.87; 238, с.39].

Таблица 3.5

Результаты элементного анализа РЛК

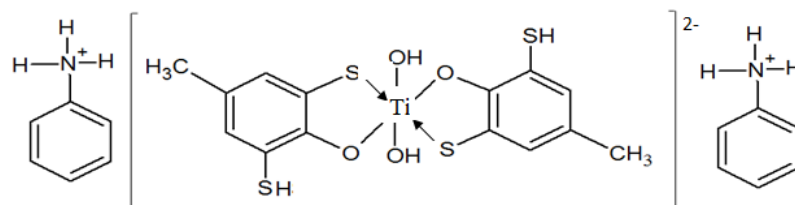
Комплекс	%	M	S	C	N	H	O
[Cu(ДТМФ)(H <sub>2</sub> O)(Фен)]	Найдено	14.76	14.88	52.75	6.54	3.75	7.32
	Вычислено	14.71	14.83	52.83	6.49	3.70	7.41
[Cu(ДТМФ)(H <sub>2</sub> O)(Дип)]	Найдено	15.51	15.79	50.13	6.82	4.01	7.74
	Вычислено	15.57	15.69	50.04	6.87	3.92	7.84

Состав экстрагируемых комплексов Hg(II) можно представить формулой: [Hg(HR)<sub>2</sub>](AmH)<sub>2</sub>.



Hg(II) относится к мягким кислотам и образует устойчивые соединения с «мягкими основаниями», в том числе с лигандами, содержащими в качестве донорного атома серу. Таким образом, Hg(II) с ДФ и аминами образует ионные ассоциаты или РЛК с внешней сферой. Предполагается, что катионы Hg<sup>2+</sup> в комплексах связаны координационной связью с кислородом -ОН группы и валентной связью с серой SH-группы.

Состав экстрагируемых РЛК можно представить формулой: [TiO(HR)<sub>2</sub>](AmH)<sub>2</sub>. Ti(IV) с ДФ и Ам образует ионные ассоциаты или РЛК с внешней сферой. Состав РЛК на примере Ti(IV)-ДФ-Ам можно представить в виде



РЛК титана(IV) с другими ДФ и Ам имеют близкую структуру. Только в присутствии ДАМ и его аналогов образуется РЛК со смешанной координационной сферой.

### 3.5. Химико-аналитические характеристики комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Спектрофотометрическими методами найдены молярные коэффициенты поглощения, двухфазные константы устойчивости, константа равновесия и константа экстракции РЛК.

**Молярные коэффициенты поглощения комплексов.** Поскольку диссоциация образующихся соединений практически подавлена при избытке реагентов и в видимой области светопоглощения самих компонентов не наблюдается, можно считать, что величины молярных коэффициентов поглощения комплексов, рассчитанные по формуле  $A/C \cdot l$  близки к истинным. Истинные значения молярных коэффициентов поглощения находили расчетным методом Комаря [63, с.196] по формуле

$$\varepsilon = \frac{A_k \cdot q^{q+1} \sqrt{A_i - A_i \cdot q^{q+1} \sqrt{A_k}}}{C_k \cdot q^{q+1} \sqrt{A_i - C_i \cdot q^{q+1} \sqrt{A_k}}} \quad (3.19)$$

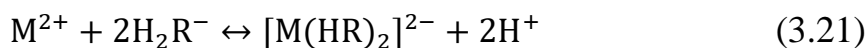
Молярные коэффициенты поглощения РЛК меди, ртути и титана составляют  $(2.92-4.92) \times 10^4$ ,  $(2.68-3.88) \times 10^4$  и  $(2.12-3.54) \times 10^4$  соответственно (табл.3.6 и 3.7).

**Двухфазные константы устойчивости комплексов.** Двухфазные константы устойчивости комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) определены методом пересечения кривых [63, с.200]. Концентрацию РЛК рассчитывали по формуле (3.5). Далее задаваясь различной величиной  $n$  для соотношения М к ДФ равной 1, 2, 3 рассчитывали значения константы устойчивости комплексов по формуле

$$\beta = \frac{C_K}{(C_M - p C_K)^p \cdot (C_{ДФ} - q C_K)^q} \quad (3.20)$$

Вычисленные значения двухфазных констант устойчивости представлены в табл. 3.6 и 3.7. С позиций электростатических представлений, повышение прочности при образовании РЛК может быть обусловлено уменьшением электростатического отталкивания разнородных лигандов в РЛК по сравнению с лигандами одинаковой природы и в связи с этим большим взаимодействием центрального иона с лигандом [182, с.25-26]. Двухфазные константы устойчивости комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV), вычисленные по [63, с.200] составляют 7.04-12.53, 6.78-10.85 и 6.11-10.92 соответственно.

**Константа равновесия реакции.** Предполагается, что при комплексообразовании происходят процессы:



где M- Cu<sup>2+</sup>, Ti(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Hg<sup>2+</sup>

Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[M(HR)_2](AmH)_2\}_o}{\{[M(HR)^{2-}]\}_B \{[AmH^+]^2\}_B} \quad (3.23)$$

Распределение РЛК между водной и органическими фазами характеризуется соответствующей константой распределения. Поскольку коэффициент распределения (D) равен

$$D = \frac{\{[M(HR)_2](AmH)_2\}_o}{\{[M(HR)^{2-}]\}_B} \quad (3.24)$$

то

$$K_p = \frac{D}{\{[AmH^+]^2\}} \quad (3.25)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg [AmH^+] \quad (3.26)$$

В случае АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub>

$$\lg K_p = \lg D - \lg [AmH^+] \quad (3.27)$$

Содержание Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) в водной и органической фазах определено известными методами, на основании чего вычислен D. Последний удобно

определить также при  $\mu=1$  по  $\text{KNO}_3$  на основании измерения оптической плотности. Как известно,

$$\lg \frac{\{[\text{M}(\text{HR})_2](\text{AmH})_2\}_0}{\{[\text{M}(\text{HR})^{2-}]\}_\text{в}} = \lg \frac{A_x}{A_{\text{пр}} - A_x} = \lg D \quad (3.28)$$

где  $A_x$ -оптическая плотность экстракта, где еще не весь  $[\text{M}(\text{HR})_2]^{2-}$  связан с аминами.  $A_{\text{пр}}$ -оптическая плотность при  $\sim 100\%$ -ной экстракции  $[\text{M}(\text{HR})_2]^{2-}$  в виде РЛК.

Вычисленные значения  $\lg K_p$  представлены в табл.3.6 и 3.7.

**Константа экстракции.** Учитывая состояние  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Ti}(\text{IV})$  и лигандов в водных растворах, уравнение реакции экстракции РЛК можно записать:



где  $\text{M}$ -  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{TiOH}_2^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$

Выражение константы экстракции имеет вид:

$$K_{\text{эк}} = \frac{\{[\text{M}(\text{HR})_2](\text{AmH})_2\}_0}{\{[\text{M}^{2+}]\}_\text{в} \{[\text{HR}^{2-}]^2\}_\text{в} \{[\text{AmH}^+]^2\}_\text{в}} \quad (3.30)$$

Поскольку коэффициент распределение ( $D$ ) равен

$$D = \frac{\{[\text{M}(\text{HR})_2](\text{AmH})_2\}_0}{\{[\text{M}^{2+}]\}_\text{в}} \quad (3.31)$$

то

$$K_{\text{эк}} = \frac{D}{[\text{HR}^{2-}]^2 [\text{AmH}^+]^2} \quad (3.32)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{HR}^{2-}] - 2\lg[\text{AmH}^+] \quad (3.33)$$

В случае  $\text{A}\Phi_4$ ,  $\text{A}\Phi_5$  и  $\text{A}\Phi_6$

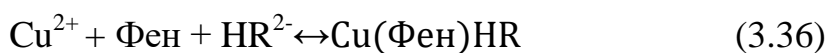
$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{HR}^{2-}] - \lg[\text{AmH}^+] \quad (3.34)$$

Для РЛК со смешанной координационной сферой

$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - \lg[\text{Am}] - \lg[\text{HR}^{2-}] \quad (3.35)$$

В оптимальных для извлечения  $\text{Cu}(\text{II})$  условиях, гетероциклические диамины практически полностью находятся в органической фазе, а ДФ преиму-

щественно в водной, в виде ионов  $HR^{2-}$ . При расчетах принимали, что в реакцию вступают непротонированные молекулы гетероциклических диаминов.



Выражение константы экстракции имеет вид:

$$K_{эк} = \frac{\{[Cu(\Phi_{ен})HR]\}_o}{\{[Cu^{2+}]\}_в \{[\Phi_{ен}]\}_o \{[HR^{2-}]\}_в} \quad (3.37)$$

Концентрацию гетероциклических диаминов находили из уравнения

$$[Ам]_o = \frac{C_{Ам} - C_K}{1 + \frac{[H^+]}{K_H}} \quad (3.38)$$

где  $C_{Ам}$ -общая концентрация амина, моль/л;  $K_H$ - константа его кислотной ионизации.

В оптимальных для извлечения меди условиях Ам практически полностью находится в органической фазе. Концентрацию  $HR^{2-}$  находили из уравнения

$$[HR^{2-}]_в = \frac{C_{исх} - C_K - C_o}{1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}} \quad (3.39)$$

где  $C_o$  - концентрация  $HR^{2-}$  в органической фазе при данном значении рН.

Вычисленные значения  $\lg K_{эк}$  при  $\mu=1$  представлены в табл.3.7 и 3.8.

### 3.6. Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов

Изучение и сопоставление кислотно-основных свойств ФАГ комплексообразующих реагентов и  $pH_{50}$  комплексообразования позволили установить количественную корреляцию типа  $\Delta pK_1 - \Delta pH_{50}$ , то есть определить влияние кислотных свойств  $-SH$  группы на рН комплексообразования (табл.3.6). Величина  $\Delta pK_1$  является разностью между  $pK_1$  незамещенного реагента и  $pK_1$  его замещенного аналога. Величина  $\Delta pH_{50}$  является разностью между  $pH_{50}$  комплексообразования незамещенного реагента и  $pH_{50}$  комплексообразования соответствующего замещенного его аналога. Графически корреляции  $\Delta pK_1 - \Delta pH_{50}$  представлены на рис.3.17. Как видно из рисунка, уменьшение кислотных свойств ( $\Delta pK_1$ ) реагента приводит к сдвигу рН ( $\Delta pH_{50}$ ) комплексообразования в более слабокислую область.

Таблица 3.6

Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК меди(II) с ДФ и Ам

Ион металла	Заместитель	$pK_{SH}$	$\Delta pK_{SH}$	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$	$lg\beta$	$\epsilon$	$\sigma_n$
Медь(II)	H	6.30	0.0	3.12	0.00	7.042	2.92	0
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	3.51	-0.39	10.84	3.33	-0.126
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	3.65	-0.53	11.41	3.16	-0.170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	3.71	-0.57	11.85	3.82	-0.197
Ртуть(II)	H	6.30	0.0	2.32	0.00	6.95	2.82	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	2.71	-0.39	9.08	3.24	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	2.80	-0.48	9.70	3.14	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	2.86	-0.54	10.10	3.05	-0,170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	2.91	-0.59	10.41	3.68	-0.197
Титан(IV)	H	6.30	0.0	2.45	0.00	6.25	2.32	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	2.88	-0.43	8.96	2.78	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	2.97	-0.52	9.75	2.60	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	3.03	-0.58	10.29	2.48	-0,170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	3.12	-0.67	10.68	2.95	-0.197

Полученные корреляционные зависимости описываются уравнениями:

Для комплексов меди

$$\Delta pH_{50} = 0.692 \times \Delta pK_1 - 0.115 \text{ или } \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.115}{0.692} \quad (3.40)$$

Для комплексов ртути

$$\Delta pH_{50} = 0.702 \times \Delta pK_1 - 0,104 \text{ или } \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.104}{0.702} \quad (3.41)$$

Для комплексов титана

$$\Delta pH_{50} = 0.74 \times \Delta pK_1 - 0.118 \text{ или } \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.118}{0.74} \quad (3.42)$$

Сопоставление констант устойчивости ( $lg\beta$ ) с константами диссоциации  $pK_1$  реагентов позволило установить корреляционные зависимости между этими величинами, которые представлены графически на рис.3.17. С уменьшением кислотных свойств реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений с изученными ионами металлов линейно увеличивается. Были получены следующие корреляционные зависимости:

Для комплексов меди

$$pK_{SH} = 5.30 + 0.142 \lg\beta \text{ или } \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.30}{0.142} \quad (3.43)$$

Для комплексов ртути

$$pK_{SH} = 4.96 + 0.194 \lg\beta \text{ или } \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 4.96}{0.194} \quad (3.44)$$

Для комплексов титана

$$pK_{SH} = 5.43 + 0.145 \lg\beta \text{ или } \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.43}{0.145} \quad (3.45)$$

С увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения увеличивается (рис.3.17). Корреляционная зависимость имеет вид:

Для комплексов меди

$$\varepsilon=2.925 +0.0158M(X) \quad (3.46)$$

Для комплексов ртути

$$\varepsilon=2.82 +0.015M(X) \quad (3.47)$$

Для комплексов титана

$$\varepsilon=2.18 +0.0078M(X) \quad (3.48)$$

Введение заместителей различной электронной природы и структуры во фрагмент реагента изменяет кислотно-основные свойства ФАГ реагента и оптимальные условия комплексообразования реагентов с элементами. Влияние заместителей, введенных в *n*-положение к ОН-группе реагента, можно количественно охарактеризовать с помощью индукционных констант Гаммета ( $\sigma_n$ ). Установленную линейную зависимость можно использовать для подтверждения правильности полученных данных, а также в качестве основы для проведения прогноза констант ионизации с различными заместителями, синтез которых не проведен или затруднен [53, с.52]. Нами установлено, что значения  $pH_{50}$  комплексообразования и  $pK_{SH}$  коррелируют с константами Гаммета. Корреляционные зависимости имеют вид:

Для комплексов меди

$$pH_{50}=3.12-3.65\sigma_n (r=0.9806) \quad \text{и} \quad pK_{SH}=6.30-3.38\sigma_n (r=0.9827) \quad (3.49)$$

Для комплексов ртути

$$pH_{50}=2.52-3.15\sigma_n (r=0.9815) \quad (3.50)$$

Для комплексов титана

$$pH_{50}=2.45+3.42\sigma_n \quad (r = 0.9812) \quad (3.51)$$

Кислотно-основные свойства гидрофобных аминов, в меньшей степени оказывают влияние на образование и экстракцию комплексов. В ряду дАн – мАн - *n*-Сl-Ан - *n*-Br-Ан  $pH_{50}$  реакции уменьшается (табл.3.6). Окраска комплекса Hg-ДТБФ-*n*-АмРу более интенсивна и длительное время не исчезает.

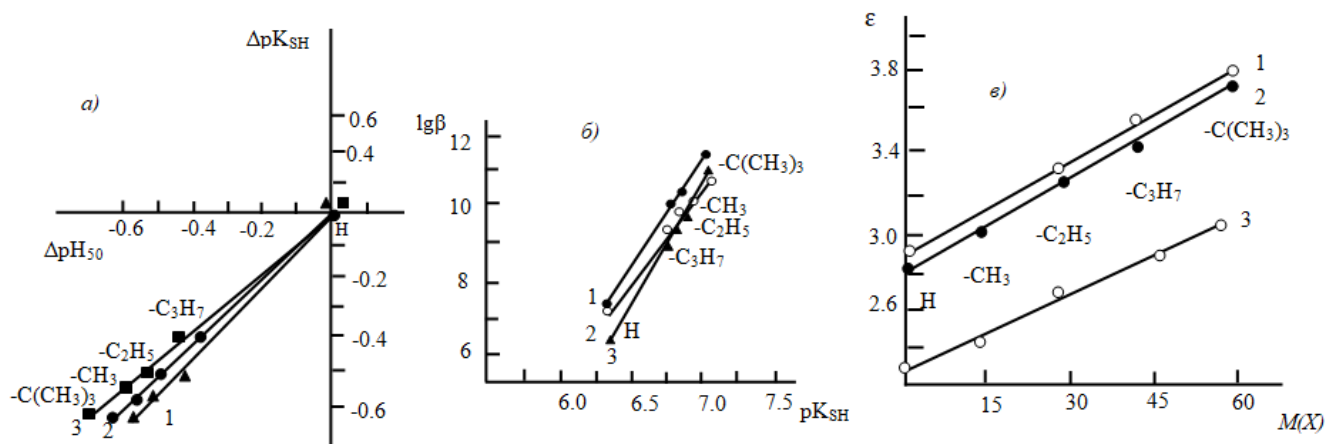


Рис. 3.17. Корреляции между ( $\Delta pK_{SH}$ ) и  $\Delta pH_{50}$  (а),  $\lg \beta$  и  $pK_{SH}$  (б), молярной массой заместителя ( $M(X)$ ) и молярным коэффициентом поглощения (в) для комплексов Cu(II)-ДФ-Ан(1), Hg(II)-ДФ-Ан (2) и Ti(IV)-ДФ-Ан (3)

С увеличением  $pK_{NH^+}$  оптимальный pH комплексообразования и экстракции сдвигается в более слабокислую область.

Таким образом, с введением в структуры электродонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов увеличивается, а  $pH_{opt}$  и  $pH_{50}$  сдвигается в более слабокислую область.

В табл.3.7 и 3.8 приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV).

### Обзор главы III

Для получения РЛК Cu(II) использованы ароматические, гетероциклические и гидроксилсодержащие амины. Из них Ан, мАн, дАн, Фен, Дип, Ру, БФен образуют РЛК со смешанной координационной сферой, а остальные - внешнесферные РЛК. Все комплексы Hg(II) и большинство комплексов Ti(IV) внешнесферные РЛК. В присутствии ДАМ, ДАПМ и ДАФМ образуется РЛК со смешанной координационной сферой. Взаимодействие Cu(II) с ДФ и Ам и извлечение их в органическую фазу, независимо от природы минеральных кислот, происходит в интервале pH 1.5-9.4 ( $pH_{opt}$  4.3-8.5).

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Cu(II) с ДФ и Ам наблюдается при 470-650 нм. Оптимальное значение pH для РЛК ртути(II) 2.0-4.5. Хлороформные экстракты РЛК Hg(II)-ДФ-Ам имеют максимумы светопоглощения при 458-475 нм. РЛК Ti(IV) полностью образуются и



экстрагируются при рН 3.1-5.9. При комплексообразовании Ti(IV) с ДФ и Ам максимумы в спектрах поглощения наблюдаются при 428-480 нм.

С увеличением  $pK_{NH^+}$  оптимальный рН комплексообразования и экстракции сдвигается в более слабокислую область, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования.

Медь(II) образует более прочные комплексы с азотсодержащими лигандами, чем с кислородсодержащими. Однако, будучи связанным с одной молекулой азотсодержащего лиганда в комплекс, центральный ион отдает предпочтение уже O-донорам, нежели N-донорам. Это показывает, что координация определенного лиганда может сильно изменять характерную для данного иона металла к комплексообразованию с тем или иным типом лигандов.

В процессе экстракции важную роль играют физические и химические свойства органических растворителей (возможность образования водородных связей между молекулами растворителя и воды или между молекулами растворителя и лиганда, стерические факторы, растворимость растворителя и образованного комплексного соединения в воде и т. д.). Введение растворителя уменьшающего диэлектрическую проницаемость раствора, уменьшает константы кислотной ионизации реагентов с одновременным изменением области рН существования их реакционноспособных форм, положительно влияет на устойчивость образующихся комплексов и увеличивает чувствительность реакций комплексообразования [199, с.2004]. С понижением растворимости реагентов и комплексов в воде, как правило, улучшается их растворимость в органических растворителях. Применение экстракции значительно увеличивает селективность и чувствительность реакций [236, с.2094]. Процесс экстракции в данном случае состоит из следующих последовательных стадий: переход экстракционного реагента в водную фазу; диссоциация экстракционного реагента в водной фазе; образование анионного комплекса в водной фазе; переход образуемого РЛК в органическую фазу. Светопоглощение РЛК Cu(II) с ДФ в присутствии Ан, мАн, дАн, Ру, Фен, БФен и Дип сильно отличаются от ОЛК, что указывает на образование РЛК со смешанной координационной сферой. Последний факт

доказан ИК - спектроскопическими исследованиями. Предполагается, что ионы Cu(II) и Hg(II) в комплексах связаны валентной связью с серой, а ионы Ti(IV) с кислородом.

Рентгенструктурным методом анализа изучен монокристалл комплекса меди с ДТМФ и Фен. Комплекс мономерный и центральный атом координируется 5 атомами доноров. Донорное окружение меди в исследуемом комплексе составлен 2 атомами азота, 2 атомами кислорода и атомом серы ( $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$ ). По данным РСА координационный полиэдр центрального атома меди - искаженная квадратная пирамида. Базисная плоскость (экваториальная плоскость) формируется атомом азота Фен N1, фенольным атомом кислорода O1, атомом серы S1 лиганда (ДТМФ) и атомом кислорода молекулы воды O2. В аксиальной позиции находится второй атом азота Фен N2. Таким образом, Вершину пирамиды составляет второй атом азота фенантролина.

Установлена количественная корреляция между кислотными свойствами – SH группы ФАГ реагента ( $\text{pK}_{\text{SH}}$ ) и некоторыми параметрами аналитических реакций ( $\Delta\text{pK}_1$ - $\Delta\text{pH}_{50}$ ,  $\text{pK}_1$ - $\lg\beta_k$ ,  $\text{pH}_{50}$  - $\sigma_n$  и  $\varepsilon$ - $\text{M}(\text{X})$ ). Полученные корреляции подтверждают, что свойства полученных РЛК зависят от природы ионов комплексообразователей и кислотно-основных свойств меркаптогруппы ФАГ реагентов. Причем с введением в структуры электродонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов увеличивается, а  $\text{pH}_{\text{опт}}$  и  $\text{pH}_{50}$  сдвигается в более слабокислую область, что хорошо согласуется с литературными данными. Чем больше значение ионного радиуса и меньше ионный потенциал, тем меньше прочность комплекса, что вполне согласуется с литературными данными [40, с.25]. С увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения комплексов увеличивается.

Таблица 3.7

Условия образования и некоторые физико-химические и оптические характеристики РЛК меди(II) и ртути(II) с ДФ и Ам.

Соединение	pK <sub>НН</sub> <sup>+</sup>	pH		R	D	λ, нм	Δλ, нм	ε×10 <sup>-4</sup>	lgβ	lgK <sub>p</sub>	lgK <sub>эк</sub>
		Образования и экстракции	Оптимальная								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.5-5.7	4.3-5.2	98.2	218	530	210	2.92	7.04	6.02	9.70
[Cu(ДФ)Фен]	4.88	3.2-7.4	6.2-7.3	98.3	231	622	252	3.15	8.20	6.52	10.15
[Cu(ДФ)БФен]	4.80	3.2-7.8	6.3-7.4	98.4	246	628	258	4.26	8.40	6.55	10.28
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )		2.3-7.5	5.2-6.3	98.4	246	475	205	3.65	8.50	5.69	9.12
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )		2.4-7.8	5.3-6.4	98.5	263	472	202	3.72	8.40	5.65	8.85
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1,8-6.1	4.6-5.6	98.4	246	533	259	3.16	11.41	6.55	10,50
[Cu(ДТМФ)(Фен)]	4.88	3.3-8.5	6.7-7.9	98.6	282	630	356	3.45	11.62	6.70	10.25
[Cu(ДТМФ)(БФен)]	4.80	3.5-8.8	6.6-8.1	98.6	282	635	361	4.37	11.94	6.79	10.32
[Cu(ДТМФ)(Дип)]	4.40	3.4-8.5	6.5-7.9	98.5	263	629	355	3.28	11.47	6.64	10.21
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> )		2.4-8.1	5.2-6.3	98.7	304	475	201	3.85	10.53	7.64	12.17
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н <sub>2</sub> )		2.2-7.9	5.0-6.2	98.8	329	482	208	3.92	10.25	7.53	12.09
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )		2.7-8.5	5.5-6.9	98.6	282	480	206	3.75	9.84	5.85	10,24
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )		2.5-8.3	5.6-6.8	98.7	304	475	201	3.85	9.72	5.74	10.15
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> (АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )		2.2-8.1	5.7-6.8	98.8	329	470	196	3.88	9.58	5.72	10.29
[Cu(ДТЭФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2,1-6,3	4.5-5.5	98.3	231	538	262	3,33	11.92	6,71	10,85
[Cu(ДТЭФ)Фен]	4.88	3.5-8.3	6.3-7.5	98.4	246	635	359	3.70	10.82	6.71	10.33
[Cu(ДТЭФ)БФен]	4.80	3.4-8.1	6.4-7.7	98.5	263	640	364	4.82	10.96	6.81	10.47
[Cu(ДТЭФ)Дип]	4.40	3.2-7.9	6.2-7.4	98.4	246	634	360	3.61	10.52	6.73	10.29
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.0-6.1	4.6-5.9	98.6	263	538	258	3.82	11.80	6.69	11.10
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (мАн) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.2-6.3	4.7-6.0	98.8	329	540	260	3.93	11.88	6.82	11.05
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (дАн) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.2-6.5	4.8-6.1	98.9	360	545	265	4.25	12.05	6.90	10.92
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (БаН) <sub>2</sub> ]	9.37	2.8-7.7	5.5-6.8	98.9	360	490	210	4.29	12.53	6.55	10.80
[Cu(ДТБФ)Фен]	4.88	4.1-9.2	6.9-8.2	98.8	329	644	364	3.91	11.95	6.75	11,04
[Cu(ДТБФ)БФен]	4.80	4.3-9.4	7.1-8.5	98.9	360	650	370	4.92	12.26	6.84	11.18
[Cu(ДТБФ)(Дип)]	4.40	3,8-8,5	6.8-8.1	98.8	329	642	362	3.75	11.85	6.79	11.03
[Cu(Рy) <sub>2</sub> (ДТБФ)]	5.23	3.1-6.8	5.2-6.3	98.8	329	585	305	3.42	9.90	6.4	10.87

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.5-7.9	5.0-7.3	98.7	304	490	210	4.62	9.83	6.5	10.76
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	5.40	2.6-8.7	5.7-7.1	99.3	567	480	200	3.90	11.05	7.85	12.85
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>		2.5-8.5	5.9-7.0	99.4	663	485	205	3.95	10.95	7.79	12.82
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>		2.3-8.3	6.0-7.2	98.4	663	472	192	4.05	10.86	7.66	12.75
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>		2.8-8.8	5.9-7.3	99.3	567	485	205	3.85	10,18	5.90	10.09
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>		2.6-8.7	6.1-7.4	99.4	663	483	203	3.90	10.11	5.82	10.06
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>		2.5-8.4	6.2-7.4	99.5	796	480	200	3.96	9.95	5.77	10.12
[Hg(ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.3-5.6	2.9-3.8	98.3	231	458	188	2.82	6.95	4.91	9.45
[Hg(ДТФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.3-5.8	2.9-3.9	98.4	246	462	192	3.05	6.98	5.09	9.53
[Hg(ДТФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.5-5.9	3.0-4.0	98.4	246	465	195	3.20	7.05	5.28	9.61
[Hg(ДТФ) <sub>2</sub> ](n-Cl-АнН) <sub>2</sub>	3.98	1.8-4.9	2.3-3.4	98.2	218	465	195	2.75	6.85	4.25	9.18
[Hg(ДТФ) <sub>2</sub> ](n-Br-АнН) <sub>2</sub>		1.5-4.5	2.0-3.1	98.2	218	465	195	2.68	6.78	4.20	9.11
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.8-6.9	3.1-4.1	98.6	282	460	186	3,05	10,10	6.06	12,55
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.9-7.1	3.2-4.2	98.7	304	464	190	3,20	10,21	6.19	12,69
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ](n-Cl-АнН) <sub>2</sub>	3.98	2.9-7.1	2.6-3.7	98.6	282	464	190	2,95	10,02	5.03	12,47
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ](n-Br-АнН) <sub>2</sub>		2.8-7.0	2.5-3.5	98.5	263	468	194	2,84	9,93	4.95	12,35
[Hg(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.7-5.8	3.1-4.0	98.5	263	462	186	3.14	9.70	5.83	12.16
[Hg(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.7-6.0	3.3-4.1	98.6	282	465	189	3.24	9.75	5.95	12.20
[Hg(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.8-6.5	3.4-4.2	98.7	304	470	194	3.50	9.80	6.12	12.28
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.5-5.5	2.9-3.9	98.4	246	463	185	3.24	9.08	5.24	11.47
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ](n-Cl-АнН) <sub>2</sub>	3.98	1.7-4.8	2.7-3.5	98.5	263	465	187	3.05	9.02	4.64	11.44
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ](o-АмРуН) <sub>2</sub>	6.86	3.5-6.5	3.6-4.4	98.6	282	465	187	3.40	9.34	5.25	11.79
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ](m-АмРуН) <sub>2</sub>	5.98	3.0-6.2	3.3-4.3	98.4	246	468	190	3.28	9.28	5.16	11.76
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.6-6.6	3,3-4,3	98.7	304	465	185	3,68	10,41	6.16	12,89
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.7-6.8	3.4-4.3	98.9	360	466	186	3.75	10.55	6.23	13.11
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.9-6.9	3.4-4.4	99.2	496	470	190	3.80	10.64	6.32	13.34
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](o-АмРуН) <sub>2</sub>	6.86	3.5-7.1	3.4-4.5	99.3	567	470	190	3.38	10.85	6.18	13.60
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](m-АмРуН) <sub>2</sub>	5.98	3.0-6.2	3.5-4.4	99.3	567	472	192	3.15	10.67	6.11	13.57
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](n-АмРуН) <sub>2</sub>	9.17	3.0-7.0	3.6-4.5	99.4	663	475	195	3.88	10.76	6.04	13.58

Таблица 3.8

Основные спектрофотометрические характеристики РЛК Ti(IV) с ДФ и Ам

Соединение	$pK_{NH}^+$	pH		R, %	D	$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{Эк}$
		Образования	Оптимальный								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$[Ti(OH)_2(ДФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.0-5.6	3.1-4.1	97.5	156	428	158	2.32	6.25	5.55	8.33
$[Ti(OH)_2(ДФ)_2](mAnH)_2$	4.85	2.2-5.7	3.2-4.3	97.5	156	430	160	2.38	6.32	5.63	8.44
$[Ti(OH)_2(ДФ)_2](AФ_1H)_2$	5.40	2.4-6.8	3.5-4.7	97.8	178	430	160	2.53	8.25	6.25	10.29
$[Ti(OH)_2(ДФ)_2](AФ_2H)_2$		2.5-7.0	3.5-4.8	97.8	178	435	165	2.61	8.34	6.14	10.35
$[Ti(OH)_2(ДТМФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.3-6.4	3.4-4.7	97.6	163	432	158	2.48	10.29	5.62	12.48
$[Ti(OH)_2(ДТМФ)_2](mAnH)_2$	4.85	2.5-6.5	3.3-4.9	97.7	170	432	158	2.41	10.36	5.65	12.59
$[Ti(OH)_2(ДТМФ)_2](AФ_1H)_2$		2.8-7.0	3.8-5.0	98.4	246	430	156	2.55	9.72	6.54	11.85
$[Ti(OH)_2(ДТМФ)_2](AФ_2H)_2$		2.8-7.2	3.7-5.2	98.5	263	430	156	2.62	9.53	6.35	11.76
$[Ti(OH)_2(ДТМФ)_2](AФ_3H)_2$		2.8-7.3	3.7-5.3	98.5	263	435	161	2.74	9.45	6.25	11.68
$[Ti(OH)_2(ДТЭФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.3-6.2	3.3-4.5	97.7	170	438	162	2.50	9.75	5.38	11.85
$[Ti(OH)_2(ДТЭФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.6-6.5	3.4-4.6	97.9	186	446	170	2.65	9.95	5.49	11.97
$[Ti(OH)_2(ДТЭФ)_2](AФ_4H)_2$		3.6-5.1	3.6-5.1	98.0	196	435	159	2.55	8.52	5.12	10.65
$[Ti(OH)_2(ДТЭФ)_2](AФ_5H)_2$		3.7-5.3	3.7-5.3	98.2	218	438	162	2.72	8.75	5.23	10.73
$[Ti(OH)_2(ДТЭФ)_2](AФ_6H)_2$		3.8-5.3	3,8-5,3	98.3	231	440	164	2.83	8.97	5.27	10.79
$[Ti(OH)_2(ДТПФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.2-5.7	3.2-4.3	97.6	163	430	152	2.78	8.96	5.23	11.15
$[[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](n-Cl-AnH)_2$		2.0-4.9	2.4-3.8	98.0	196	430	150	2.26	8.72	5.27	11.02
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.5-6,8	3.3-4.8	98.0	196	432	152	2.95	10.68	5.65	12.97
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](mAnH)_2$	4.85	2.7-6.9	3.4-5.0	98.2	218	435	155	3.08	10.65	5.74	13.08
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.8-7.0	3.5-5.2	98.2	218	440	160	3.15	10.63	5.79	13.16
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](ДФГН)_2$	10.12	2.3-6.8	3.2-5,3	98.4	246	440	160	2.30	10.92	6.70	12.65
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](ТФГН)_2$	9.10	2.1-6.5	3.1-5.2	98.3	231	430	150	2.12	10.56	6.78	12.53
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](PyH)_2$	5.23	2.4-5.9	3.5-4.9	98.2	218	435	155	2.75	10.49	5.87	12.53
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)_2](BaH)_2$	9.37	2.4-6.8	3,5-5.9	98.4	246	430	150	2.95	10.24	6.66	12.35
$[Ti(OH)_2(ДТБФ)(ДАМ)]$	2.15	2.0-5.2	3.2-4.4	97.9	186	480	200	2.48	7.98	5.12	10.02

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ)(ДАПМ)]	3.3	2.0-5.4	3.3-4.7	98.0	196	475	195	2.35	8.12	5.17	10.14
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ)(ДАФМ)]	2.8	2.0-5.5	3.2-4.9	98.1	206	472	198	2.26	8.17	5.20	10.19
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	5.4	2.5-6.2	3.5-5.2	98.8	329	438	158	3.16	10.24	6.54	12.25
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	5.3	2.4-6.3	3.0-5.1	97.5	156	440	160	3.20	10.26	6.35	12.26
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	5.2	2.2-6.5	3.2-5.5	98.8	329	460	180	3.32	10.27	6.25	12.25
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>	6.1	2.8-6.8	3.9-5.8	98.6	282	440	160	2.83	9.34	5.27	11.39
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> H) <sub>2</sub>	6.2	3.0-6.9	3.8-5.6	98.7	304	445	165	3.02	9.36	5.23	11.43
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	6.0	3.0-6.5	3.8-5.4	98.7	304	450	170	3.25	9.38	5.27	11.45
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> H) <sub>2</sub>		2.8-6.8	3.2-5.7	98.5	360	480	200	3.54	10.28	5.23	11.55
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>12</sub> H) <sub>2</sub>		2.8-6.6	3.2-5.6	98.8	329	465	185	3.42	10.15	5.27	11.48

## ГЛАВА IV

### РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ(II,IV), НИОБИЯ(V) И ТАНТАЛА(V) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

Соединения V(II) в водных растворах мало устойчивы вследствие легкой окисляемости. Поэтому, исследование комплексообразования ионов V(II) представляет несомненный интерес. Координационное число V(II) равно 6, что отвечает октаэдрическому строению комплексов и структурных единиц соединений V(II). Соединения V(IV) в аналитической практике последних лет приобрели большое значение. Это связано с тем, что его соединения достаточно устойчивы и на воздухе и при нагревании. В зависимости от степени окисления изменяется сродство ионов ванадия к электродонорным атомам. Ионы V(II,III) с азотом образуют более прочную связь, чем с кислородом, а V(IV,V) наоборот (с кислородом прочнее, чем с азотом). Ионы V(II) образуют комплексы с кислород- и азотсодержащими лигандами. Сульфиды ванадия нерастворимы в воде и при взаимодействии их с реагентами типа R-SH образуются прочные нерастворимые и растворимые в воде комплексы. К этому типу реагентов относятся дитиокарбоматы, ксантогенаты, меркаптохинолин, дитиолы, дитиооксалат, дитизон и ряд других. Ионы Nb(V) и Ta(V) с кислородом образуют более прочную связь, чем с азотом. Определение Nb(V) и Ta(V) с наиболее часто используемыми до сих пор реагентами требует их предварительного отделения.

#### **4.1. Степень окисления ванадия при взаимодействии с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

Как известно, V(II) в растворе может существовать лишь в присутствии сильных восстановителей, в противном случае он окисляется, ионы V(V) являются сильными окислителями и легко восстанавливаются в присутствии восстановителей. Известны некоторые РЛК V(V) с морином, пирокатехином и его производными, триоксофлуоронами и другими лигандами [191, с.813; 298, с. 1083], где V(V) восстанавливается до V(IV), а последний затем взаимодейст-

вует с гидроксилсодержащими лигандами. Опыты показали, что РЛК, образующиеся с исходными растворами V(IV) и V(V), ведут себя при экстракции совершенно аналогично: спектры поглощения и интервал pH оптимальной экстракции практически одинаковы. Возникает справедливый вопрос - не меняется ли степень окисления ионов ванадия при взаимодействии с ДФ – аналогами пирогаллола, тем более серосодержащие реагенты более чувствительны к окислению в сравнении с полифенолами. С целью выяснения степени окисления центрального иона после взаимодействия с ДФ и Ам были получены твердые препараты комплексов V(IV) и V(V) с ДТМФ и Ан. Элементный анализ твердых препаратов показал, что состав соединений V(IV) и V(V), один и тот же, т. е. к одному иону ванадия присоединяются два аниона ДТМФ и две молекулы Ан. Результаты анализов при повторном выделении твердых препаратов воспроизводились достаточно точно, что может свидетельствовать о постоянстве состава образующейся твердой фазы. Введение в систему V(V)-ДФ-Ам раствора  $\text{KMnO}_4$ , а также  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  приводит к резкому уменьшению светопоглощения комплекса. Различные восстановители - сульфит и метабисульфит натрия, тиогликолевая кислота не влияют на образование и экстракцию комплексов и не изменяют спектров светопоглощения в системах V(IV)-ДФ-Ам и V(V)-ДФ-Ам.

ИК-спектры комплексов, снятые на вазелиновом масле после получения их в твердом виде заметно не отличаются друг от друга. Таким образом, V(IV) и V(V) с ДТМФ и Ан образуют при оптимальном pH окрашенные комплексы, спектрофотометрические характеристики которых идентичны и наблюдается полная аналогия спектров их поглощения. Совпадение данных для изученных систем V(IV) и V(V) очевидно, обусловлено восстановлением V(V) до V(IV), т.е. конечным продуктом взаимодействия реагентов с V(IV) и V(V), является одно и то же соединение. Для выяснения и подтверждения степени окисления ванадия в полученных хлороформных растворах были сняты спектры электропарамагнитного резонанса последних (рис. 4.1). V(V) не имеет неспаренных электронов и диамагнитен, а V(IV) имеет один *d*-электрон и обладает электрон-



ным парамагнитным поглощением. В соответствии со значением ядерного спина на  $J = \frac{7}{2}$  спектры ЭПР комплексов V(IV) состоят из восьми линий сверхтонкой структуры, обусловленных взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра  $^{51}\text{V}$  ( $g=1.961$ ,  $A(^{51}\text{V})=110.5$  Гс)[43, с.382].

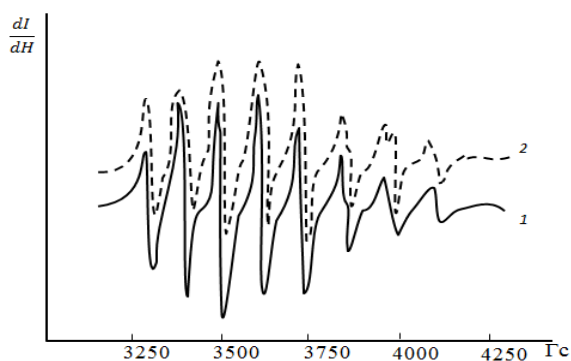


Рис.4.1. Сверхтонкое расщепление линии парамагнитного резонанса в растворах V(IV)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>(1) и V(V)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>(2)

В спектрах ЭПР хлороформных экстрактов РЛК, выделенных из водных растворов солей V(IV) и V(V) наблюдается сверхтонкая структура из 8 линий. Следовательно, при взаимодействии V(V) с ДТМФ происходит его восстановление до V(IV). Спектрофотометрические данные и спектры ЭПР позволяют представить механизм взаимодействия в исследуемых системах. V(V) сначала восстанавливается ДФ до V(IV), последний затем вступает в реакцию комплексообразования с ДФ и Ам. При взаимодействии с ДФ степень окисления V(II) не изменяется. После реэкстракции комплекса V(II) с ДТМФ и АФ<sub>1</sub> в растворе обнаруживается V(II) с 1,10-фенантролином. Так как, из различных степеней окисления только ионы V(II) с фенантролином образуют комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Установлено, что после реэкстракции 95-96% ванадия в растворе находится в виде V(II).

#### 4.2. Условия образования и экстракции комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Предварительные опыты показывают, что ионы V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) при взаимодействии с ДФ образуют окрашенные комплексы, которые нерастворимы в неполярных органических растворителях. При добавлении в систе-

му гидрофобных Ам эти соединения извлекаются в органическую фазу в виде РЛК. Спектрофотометрическими методами исследованы РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ и ДТБФ) и Ам. Из гидрофобных аминов использован Ан, мАн, дАн, *o*-тол, *m*-тол, *n*-тол, *o*-АмРу, ДФГ, ТФГ, Ант, ДАМ, ДАПМ, ДАГМ, ДАФМ, Фен, БФен, Дип, Ба, ТБА, АФ<sub>1</sub>-АФ<sub>5</sub>, АФ<sub>7</sub>-АФ<sub>11</sub> [78, с.1159; 169, с.38; 177, с.18-27; 403, с.3487; 405, с.2211].

**Выбор растворителя.** С увеличением рК реагента усиливается прочность образующихся соединений и уменьшается их растворимость. Для экстракции комплексов использованы СНСl<sub>3</sub>, ССl<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Сl<sub>2</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>-СН<sub>3</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>-СН<sub>2</sub>-СН<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>ОН, С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>Сl, СН<sub>3</sub>СООС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, метилизобутилкетон, а также органические растворители и их смеси. В случае полярных галогенпроизводных алифатических и ароматических углеводородов экстракция заметно возрастает. Наилучшими экстрагентами оказались СНСl<sub>3</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Сl<sub>2</sub>, ССl<sub>4</sub> и С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>Сl. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.5-98.9% V(II), Nb(V) и Ta(V) в виде РЛК. За счет экстракции органическими растворителями предел обнаружения можно понизить на порядок.

Введение радикала гексила в молекулу ДАМ не ослабляет основных свойств реагента и увеличивает его экстракционную способность. Хлороформный раствор ДАГМ в процессе экстракции очень быстро и легко «вытягивает» дитиолфенолятный комплекс V(IV). Обычно аддуктообразование возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя [238, с.48]. При прочих равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше [220, с.214].

**Влияние рН водной фазы на степень извлечения V(II,IV), Nb(V) и Ta(V).** Кислотность водной фазы создавали растворами НСl, Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также ацетатным буферным раствором. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность комплексов V(II) с ДФ и Ам максимальна и постоянна, находится при рН<sub>опт</sub> 2.4-7.2. Для образования и экстракции РЛК V(IV) оптимальным является рН 3.2-7.8. Содержание V(II) и V(IV) в органической фазе после реэкстракции определяли фотометрически соответственно фенантроли-

ном и 8-гидроксихинолином [200, с.80, с.88], а в водной - по разности. При низких значениях pH водной фазы экстракция V(II,IV) не наблюдается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизованной формы ДФ (рис. 4.2). При взаимодействии Nb(V) и Ta(V) с ДФ в присутствии Ам установлено, что аналитический сигнал достигает максимального значения при pH 2.9-5.6 и pH 2.5-6.0 для Nb(V) и Ta(V) соответственно (рис.4.3). При повышении  $\text{pH} \geq 8$  экстракция РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) практически не наблюдается. Это, видимо, связано с понижением степени протонизации Ам и увеличением концентрации свободных молекул ароматических Ам. С другой стороны с повышением pH водной фазы увеличивается концентрация  $\text{HR}^{2-}$  и  $\text{R}^{3-}$ , что приводит к образованию неэкстрагирующихся комплексов  $[\text{M}(\text{ДФ})_2]^{4-}$ ,

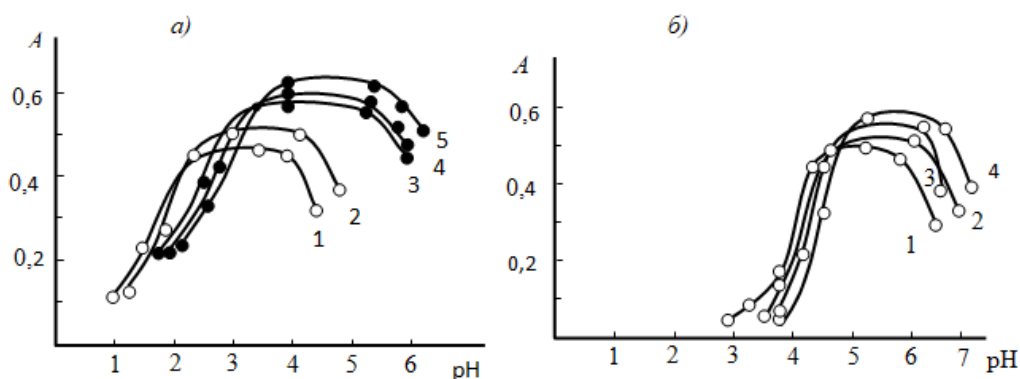


Рис.4.2. Зависимость оптической плотности РЛК ванадия(II,IV) с ДФ и Ам от pH водной фазы

а) 1. V(II)-ДТЭФ-Ан, 2. V(II)-ДТЭФ-мАн, 3. V(II)-ДТБФ-АФ<sub>4</sub>, 4. V(II)-ДТБФ-АФ<sub>5</sub>, 5. V(II)-ДТБФ-АФ<sub>3</sub>

б) 1. V(IV)-ДТБФ-ДАПМ, 2. V(IV)-ДТБФ-ДАМ, 3. V(IV)-ДТБФ-ДАФМ, 4. V(IV)-ДТБФ-ДАГМ

$C_V = 3.92 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ДФ}} = (1.0-1.2) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ам}} = (0.6-0.8) \times 10^{-3} \text{ M}$ , КФК-2,  $\lambda = 590 \text{ нм}$ ,  $\ell = 0.5 \text{ см}$ .

**Спектры светопоглощения.** На рис.4.4 приведена зависимость светопоглощения хлороформных экстрактов от длины волны для РЛК V(II,IV), где отсутствуют спектры поглощения реагентов, так как они в видимой части спектра не поглощают. Максимальное светопоглощение комплексов наблюдается при  $\lambda = 582-650 \text{ нм}$ . При взаимодействии Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам образуются РЛК, окрашенные в желтый цвет. Максимальная абсорбция комплексов Nb(V) и

Ta(V) наблюдается при 430-460 нм. Комплексообразование сопровождается bathochromным сдвигом на 160-180 нм (рис.4.5). Так как хлороформные растворы ДФ максимально поглощают при 270-280 нм. Одним из путей улучшения контрастности реакций - введение подходящих заместителей в молекулу реагента.

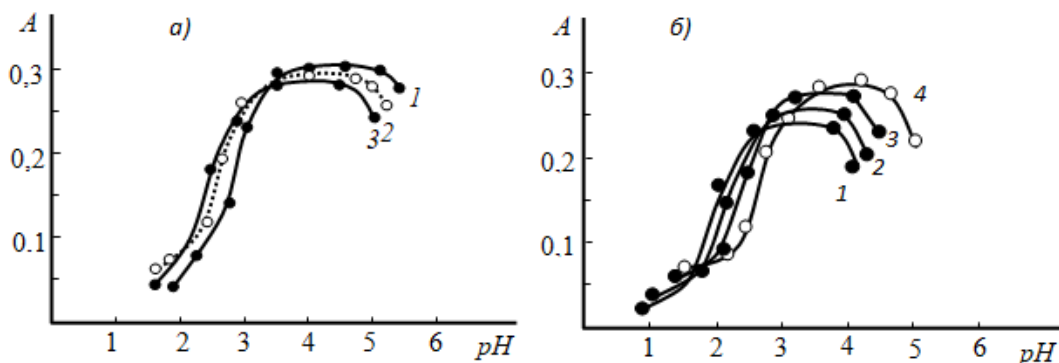


Рис.4.3. Зависимость оптической плотности РЛК ниобия(V) (а) и тантала(V) (б) от рН водной фазы

а) 1. Nb(V)-ДТФ-АФ<sub>1</sub>, 2. Nb(V)-ДТФ-АФ<sub>2</sub>, 3. Nb(V)-ДТФ-АФ<sub>3</sub>

б) 1. Ta(V)-ДТБФ-АН, 2. Ta(V)-ДТБФ-мАН, 3. Ta(V)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>, 4. Ta(V)-ДТБФ-АФ<sub>2</sub>,

$C_{Nb(V)} = 2.15 \times 10^{-5}$  М,  $C_{Ta(V)} = 1.105 \times 10^{-5}$  М,  $C_{ДФ} = (0.88 - 1.00) \times 10^{-3}$  М,  $C_{АФ} = (0.72 - 0.88) \times 10^{-3}$  М, КФК-2, 590 нм,  $l = 0.5$  см.

**Влияние соотношения объемов фаз и времени выдерживания.** Независимо от основности аминов и их природы оптимальным  $V_B/V_0$  является соотношение 5/5-80/5. При дальнейшем увеличении соотношения до 100/5 извлечение металлов уменьшается незначительно.

В оптимальных условиях в системах V-ДФ-Ам равновесие достигается за 12-20 мин. и тем быстрее, чем выше концентрация ДФ. Оптические плотности РЛК остаются неизменным в течение 2-х суток, а после экстракции больше месяца. Окраска раствора комплекса ванадия с ДФ и ДАМ развивается после пятиминутного встряхивания смеси всех компонентов в течение 30 мин. Оптическая плотность растет, достигает определенного значения и дальше остается постоянной несколько месяцев. За указанное время светопоглощение увеличивается на 20%. Поэтому все измерения для системы V(IV)-ДФ-ДАМ проводили после достижения равновесия и оптическая плотность измерялась через 30 мин после экстракции. РЛК Nb(V) и Ta(V) в водных и неводных растворителях не

разлагаются в течение 72 часов, а после экстракции -15 суток. Максимальное светопоглощение достигается в течение 10 минут.

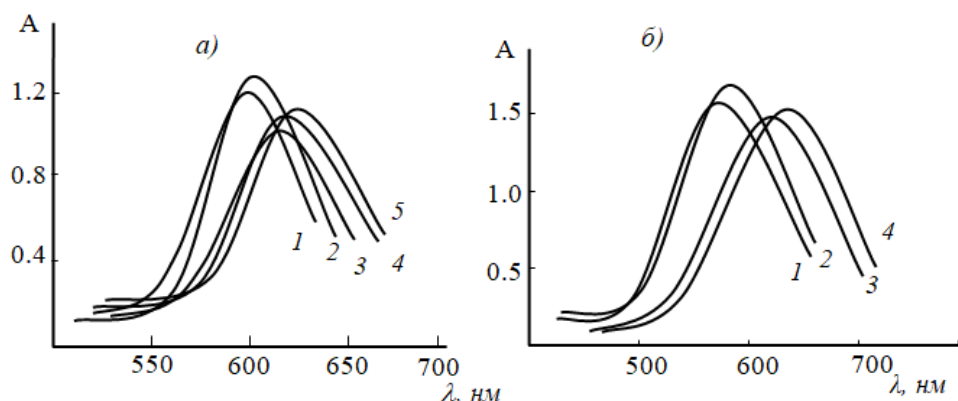


Рис.4.4. Светопоглощение разнолигандных комплексов

а) V(II)-ДТФ-Ан (1), V(II)-ДТФ-мАн (2), V(II)-ДТФ-дАн (3), V(II)-ДТФ-дАн (4), V(II)-ДТФ-дАн (5)

б) V(IV)-ДТПФ-АФ<sub>1</sub> (1), V(IV)-ДТПФ-АФ<sub>2</sub> (2), V(IV)-ДТПФ-АФ<sub>3</sub> (3), V(II)-ДТФ-дАн (4).

$C_V = 3.92 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ДФ}} = (1.0-1.2) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{АМ}} = (0.6-0.8) \times 10^{-3} \text{ M}$ , СФ-26,  $\ell = 1 \text{ см}$ .

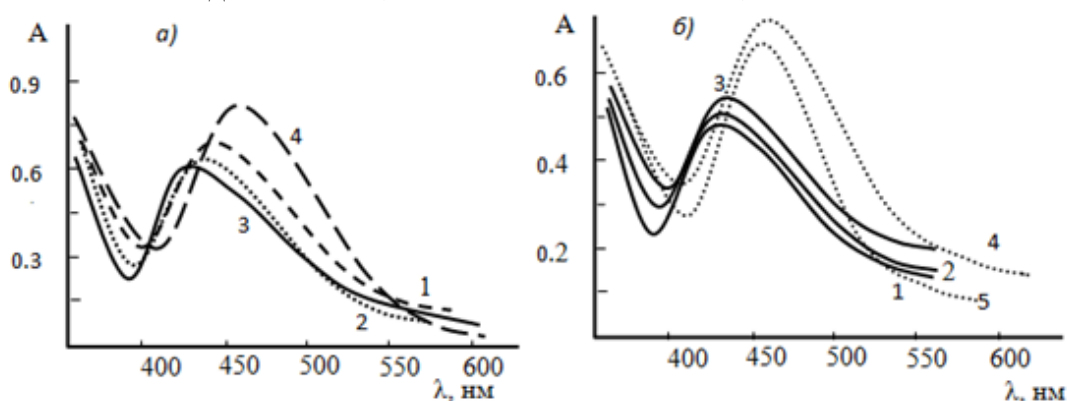


Рис.4.5. Светопоглощение разнолигандных комплексов Nb(V) (а) и Ta(V) (б) с ДФ и Ам

а) Nb(V)-ДТФ-АФ<sub>1</sub> (1), Nb(V)-ДТФ-АФ<sub>2</sub> (2), Nb(V)-ДТФ-АФ<sub>3</sub> (3) и Nb(V)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub> (4).

б) Ta(V)-ДТПФ-Ан (1), Ta(V)-ДТПФ-мАн (2), Ta(V)-ДТПФ-о-АмРу (3), Ta(V)-ДТПФ-ДФГ (4) и Ta(V)-ДТПФ-ТФГ (5).

$C_{\text{Nb(V)}} = 2.15 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ta(V)}} = 1.105 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ДФ}} = (0.88-1.00) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{АФ}} = (0.72-0.88) \times 10^{-3} \text{ M}$ , СФ-26,  $\ell = 1 \text{ см}$ .

**Влияние концентрации лигандов.** Необходимым условием образования и экстракции комплексов V(II,IV) является концентрация  $(1.00-1.20) \times 10^{-3}$  моль/л ДФ и  $(0.6-0.8) \times 10^{-3}$  моль/л Ам. Оптимальным условием образования и экстракции РЛК Nb(V) и Ta(V) составляет  $(0.88-1.12) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация

ДФ и  $(0.72-0.88) \times 10^{-3}$  моль/л - Ам. Ам играют роль внешнесферного лиганда и одновременно буфера.

**Совместимость лигандов.** Совместимость лигандов во внутренней сфере и устойчивость РЛК в растворах определяется природой центрального атома и типом химической связи металл-лиганд. Лиганды с выраженной ковалентностью донорно-акцепторного типа трудно совмещаются с другими лигандами, а лиганды, образующие обратные  $\pi$ -связи, облегчают присоединение других лигандов. Лиганды, образующие ковалентную связь с металлом, понижают его эффективный заряд, из-за чего уменьшается склонность присоединения новых лигандов, особенно по связям ионного типа. Усилением мягкости лигандов повышается их способность к взаимному влиянию [62, с.50]. Взаимодействие мягких лигандов с жесткими затруднено вследствие большой разницы их орбитальных энергий [238, с.34]. Образование межлигандных Н-связей в РЛК обычно сопровождается уширением полос в электронных спектрах [182, с.37]. В зависимости от природы и степени окисления центрального иона лиганды образуют координационную связь одним функциональным атомом, в то время как другой функциональный атом остается свободным и может принимать участие в формировании лиганд-лигандной связи [182, с.7]. Комплекс меди с дипиридилом и пирокатехином более устойчив, чем с дипиридилом и оксалатом, что позволяет предполагать наличие  $\pi$ -взаимодействия между лигандами в первом случае [238, с.40]. Максимальная делокализация  $\pi$ -электронов реагента приводит к батохромному сдвигу в образующихся ассоциатах. Известны [94,с.5; 129, с.253; 161, с.15; 182,с.18; 227,с.961; 238,с.40] два механизма образования РЛК: 1) каждый лиганд входит в координационную сферу металла; 2) реализуется межлигандное взаимодействие при комплексообразовании. РЛК обычно получают в тех случаях, когда ион металла образует ОЛК с каждым из лигандов в отдельности.

Для уточнения характера взаимодействия исследовались система V(IV) - Ам в присутствии и отсутствие ДТМФ при pH 3. Показано, что при pH 2 в системе V(IV)-Ам не образуются комплексные соединения, однако в результате

влияния Ам в спектрах ОЛК наблюдаются батохромные эффекты, что под влиянием введенных функциональных групп одно из ароматических ядер выполняет роль акцептора электронов, а другое - донора [249, с.198]. При этом образуется  $\pi$ -комплекс и наблюдается батохромный эффект. Можно сделать вывод, что при рН 2 между ДТМФ и Ам реализуется лиганд-лигандное взаимодействие. Для определения устойчивости систем ДТМФ-Ам использовали метод пересечения кривых [63, с.200]. При рН 3 группа  $-NH_2$  второго лиганда протонируется, в результате чего на атоме азота возникает положительный заряд и протонированный атом азота ( $H_3N^+$  - антиауксохром) электростатически взаимодействует с анионом ДТМФ ( $H_2R^-$ ). В результате этого эффекта ориентации происходит смещение  $\pi$ -электронов в молекуле. Поэтому под влиянием Ам максимум поглощения ДТМФ сдвигается в коротковолновую область (гипсохромный эффект). Ам не влияет на координационную сферу V(IV), а влияет на ДФ, т. е. реализуется межлигандное взаимодействие.

При переходе от ОЛК к РЛК молярные коэффициенты поглощения комплексов увеличиваются, т.е. чувствительность реакции возрастает и можно определить более низкие содержания V(IV). По-видимому, при этом формируется новый модифицированный реагент, объединенный лиганд с иными молекулярными орбиталями, взаимодействующий затем с ионом металла. Прочность связи ДФ-Ам повышается с ростом электронной плотности на атоме азота. При донорно-акцепторном взаимодействии лиганд отдает  $\sigma$ -электроны центральному атому и тем самым понижает энергию своих  $\pi$ -орбиталей. В результате этого он становится более сильным  $\pi$ -акцептором. Чем сильнее выражены  $\sigma$ -донорные свойства, тем больше возможностей для обратного переноса заряда с центрального атома на  $\pi$ -орбитали этого лиганда [163, с.102].

Если в растворе имеются ион металла и, по крайней мере, два разных лиганда, то возможно образование РЛК.  $\pi$ -Акцепторные лиганды, снижают энергию орбиталей металла и повышают его эффективный заряд, способствуя тем самым облегчению образования связи с другими лигандами [187, с.65]. Мягкие кислоты-потенциальные доноры  $d$ -электронов или  $p$ -электронов через  $\pi$ -связи, а

жесткие кислоты-потенциальные акцепторы  $\pi$ -связей. В большинстве случаев РЛК устойчивее ОЛК, что обусловлено взаимным влиянием разнородных лигандов в координационной сфере комплексообразователя. Существенное значение при этом имеют пространственное положение отдельных лигандов, число хелатных циклов, которые они образуют, и заряд комплексной частицы.

#### **4.3. Состав и строение комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

**Состав комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами.** Стехиометрические коэффициенты реакции V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам устанавливали методами прямой линии Асмуса, подтверждали методами сдвига равновесия и относительного выхода [63, с.187-192]. Результаты, полученные этими методами свидетельствуют о том, что в образующихся комплексах соотношение  $M:ДФ:Ам=1:2:2$  (рис.4.6). АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub> входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. В случае *o*-АмРу, Фен, БФен и Дип образуется РЛК V(II) с соотношением компонентов 1:1:2. Комплексы V(IV) с ДФ в присутствии ДАМ и его производных, а также гетероциклических Ам имеют состав  $VO:ДФ:Ам=1:1:1$ , а в присутствии Ант -  $VO:ДФ:Ам=1:1:2$ . Ант является производным гетероциклического соединения - пиразолона-5. Наибольший интерес представляют более сложные производные антипирина - ДАМ и его гомологи.

**ИК-спектроскопическое исследование РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ и аминами.** Исчезновение интенсивной полосы при  $2580\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в ИК-спектре ДТМФ и появление в спектрах комплексов V(II)-ДТМФ-Ан, Nb(V)-ДТЭФ-Ан и Ta(V)-ДТЭФ-Ан двух новых полос поглощения, одна из которых смещена в сторону коротких частот, говорит о том, что одна из меркаптогрупп участвует в образовании комплекса. Отсутствие полосы поглощения в области  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3460-3440\text{ см}^{-1}$  подтверждает, что -ОН группа принимает участие в образовании связи с центральным атомом (рис. 4.7).



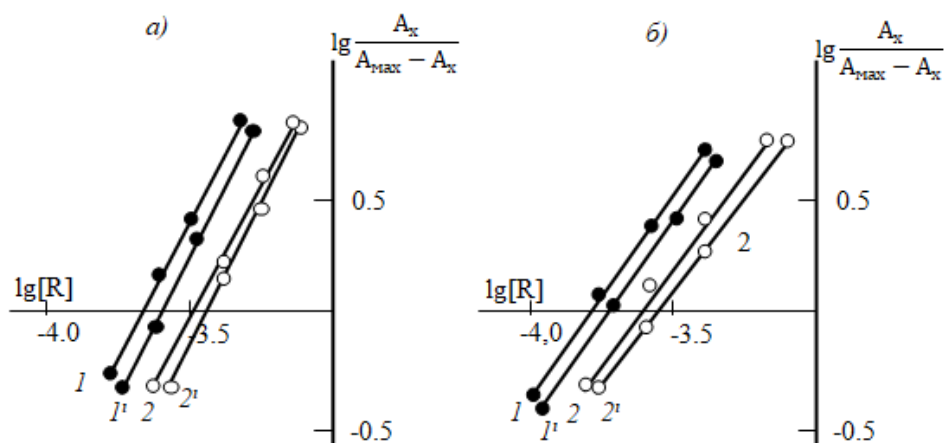


Рис. 4.6. Определение состава РЛК V(IV)-ДТБФ-Ам методом сдвига равновесия  
 а) V(IV)-ДТБФ-Ан и V(IV)-ДТБФ-мАн; б) V(IV)-ДТБФ-ДАМ и V(IV)-ДТБФ-ДАПМ

1,1'-V(IV):ДТБФ, 2,2'-V(IV):Ам

$C_{V(IV)} = 3.92 \times 10^{-5}$  М; СФ-26,  $l=1$  см.

Полоса поглощения, наблюдаемая при  $2385\text{--}2375\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие протонированного анилина [45, с.55, с.71; 59, с.373, с.498]. В ИК-спектрах комплекса V(IV)-ДТМФ-Фен полоса поглощения, наблюдаемая при  $1385\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие координированного Фен. Кроме того, в спектрах этих соединений присутствуют группы полос при  $1610\text{--}1566$  и  $1498\text{--}1409\text{ см}^{-1}$ , соответствующих  $\nu_{C=C}$  и  $\nu_{C=N}$  гетероциклического лиганда. Интенсивная полоса поглощения, при  $980\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентным колебанием группы  $VO^{2+}$  [272, с.51]. В ИК-спектрах выделенных комплексов наблюдается рост интенсивности полос валентных колебаний C-C и C-N-связей, при  $1569\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ , что указывает на координацию циклического атома азота. Полосы поглощения, наблюдаемые при  $445$  и  $600\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах комплексов, отвечают  $\nu_{V-S}$  и  $\nu_{V-N}$  соответственно [212, с.382].

В спектре ДАМ наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при  $1670\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентному колебанию группы C=O. Это значение  $\nu_{C=O}$  хорошо согласуется с ароматическим характером антипиринового цикла. В процессе комплексообразования с ДАМ реакционным центром является кислород карбонильной группы ДАМ, содержащий неподеленную пару электронов, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения C=O связи,

которая наблюдалась в спектре свободного ДАМ при  $1670\text{ см}^{-1}$  и появление вместо нее новой полосы при  $1580\text{ см}^{-1}$ , вследствие взаимодействия реагента с катионом металла как акцептором электрона с образованием комплекса внедрения. Это свидетельствует о присоединении ванадия к кислороду карбонильной группы [45, с.60].

Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектрах комплексов Nb(V)-ДТЭФ-Ан и Ta(V)-ДТЭФ-Ан в области  $870\text{--}920\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентным колебанием связи М-ОН. Полосы поглощения при  $2920$  и  $2860\text{ см}^{-1}$ , соответствуют валентным колебаниям  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$  группировок углеводородного радикала. При комплексообразовании ДФ с М(V) смещается полоса при  $1650\text{ см}^{-1}$  (появляется полоса при  $1600\text{ см}^{-1}$ ) и уменьшается интенсивность полосы при  $1620\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям кольца, что может быть вызвано смещением электронов сопряженной  $\pi$ -системы [45, с.71; 59, с.97-98, с.106].

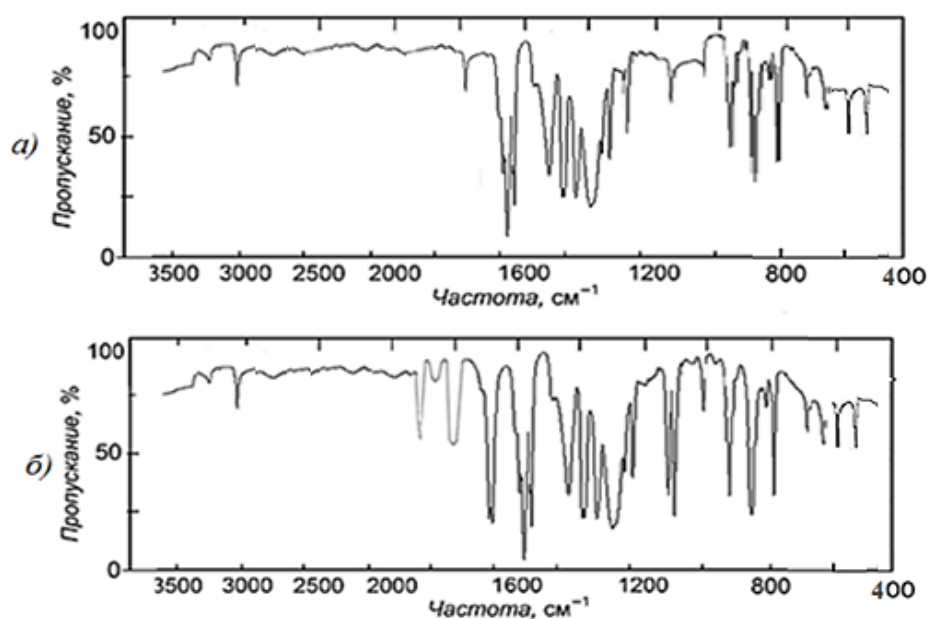


Рис.4.7. ИК-спектры комплексов V(IV)-ДТМФ-ДАМ(а) и V(IV)-ДТМФ-Фен (б)

ИК-спектроскопические исследования показывают, что при взаимодействии V(II,IV), Nb(IV) и Ta(V) с ДФ и Ам образуются внешнесферные РЛК или ионные ассоциаты. В присутствии гетероциклических Ам (промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» основаниями), ДАМ и его аналогов образуются РЛК со смешанной координационной сферой.

### Термогравиметрическое исследование комплекса V(IV)-ДТЭФ-Фен.

Термогравиметрическое исследование комплекса показывает, что быстрое разложение комплекса начинается при 360-460 °С. где потеря массы составляет 49.1% (вычислено 49.7%), что соответствует удалению фенантролина. При 510-650 °С происходит потеря массы 39.1% (вычислено 39.8%). Выделяется ДТЭФ. Конечным продуктом термоллиза комплекса является V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 4.8).

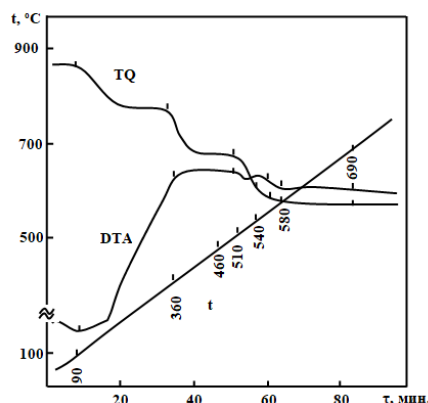


Рис.4.8. Термограмма комплекса V(IV)-ДТЭФ-Фен

**Исследование комплекса VO-ДТМФ-Фен методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.** Синглет, наблюдаемое в спектре лиганда ДТМФ при 5.48 м.д., связанный с фенольной группой -ОН исчезает. Это ясно свидетельствует о том, что -ОН группа участвует в комплексообразовании. Интенсивность сигнала наблюдаемое при 3.28 м.д., связанный с тиольной группой -SH уменьшается в два раза и несколько смещается в более слабое поле (3.41 м.д.). Это подтверждает, что в комплексообразовании участвует одна тиольная группа (рис.4.9).

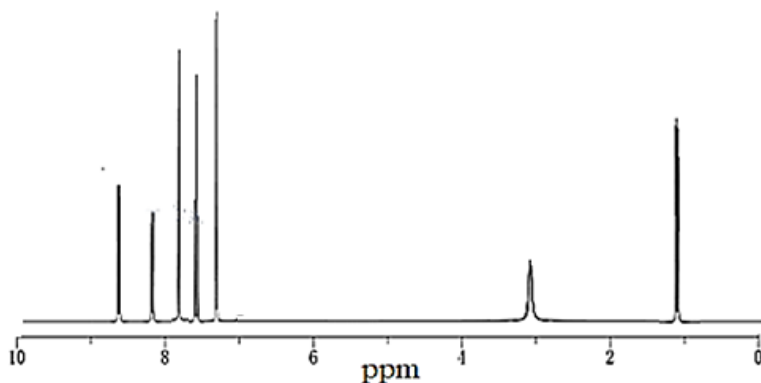
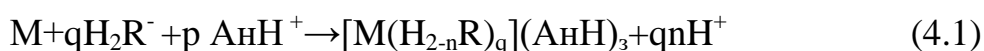


Рис. 4.9. <sup>1</sup>H ЯМР спектр разнолигандного комплекса VO(ДТМФ)Фен

#### 4.4. Механизм образования разнолигандных комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Для выяснения механизма процесса комплексообразования необходимы сведения об ионных формах катиона - комплексообразователя, а также о числе протонов выделяемых из одной молекулы реагента при образовании комплекса. При выяснении механизма процесса комплексообразования определение вытесняемых при реакции ионов водорода из ФАГ молекулы реагента является необходимой задачей. Окончательно судить о состоянии комплексообразователя, участвующих в реакции комплексообразования, и одновременно определить число вытесняемых протонов позволяет метод Назаренко [207, с.22; 209, с.57], основанный на определении степени закомплексованности ионов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с ДТМФ и Ан в зависимости от pH раствора.

Вычисления проводили с учетом гидролиза ионов V(II) ( $K_f=3.24 \times 10^{-7}$ ), константы ступенчатой диссоциации ДТМФ ( $K_1=1.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_2=1.78 \times 10^{-9}$ ) и констант протонизации анилина ( $K_{np}=2.39 \times 10^{-5}$ ). Взаимодействие V(II) с ДТМФ и Ан можно представить следующим образом:



где M-ион ванадия(II).

Расчеты проводили по уравнению

$$-\lg B = qn \text{pH} + \frac{\lg K_H}{(K_0 \dots K_n)^q} \quad (4.2)$$

где

$$B = \frac{[M](C_R - qC_k)^q (C_{Am} - pC_k)^p}{\left(1 + \frac{[H]^+}{K_0} + \frac{K_1}{[H]^+}\right)^q \left(\frac{K_{np}}{[H]^+}\right)^p} \quad (4.3)$$

Если представить графическую зависимость  $-\lg B$  от pH, предполагая что в растворе могут присутствовать два рода ионов ( $V^{2+}$  и  $VOH^+$ ), то один из графиков, отвечающий истине будет прямолинеен и значение тангенса угла наклона прямой ( $qn$ ) будет принимать целочисленное значение. Концентрация взаимодействующих ионов будет соответствовать:

$$[V^{2+}] = \frac{C_{V(II)} - C_k}{1 + \frac{K_f}{[H]^+}}; \quad [VOH^+] = \frac{C_{V(II)} - C_k}{1 + \frac{[H]^+}{K_f}} \quad (4.4)$$

Равновесную концентрацию комплекса ( $C_K$ ) находили спектрофотометрически по соотношению (3.5). В табл.4.1 приведены результаты измерения оптической плотности растворов комплексов V(II) с ДТМФ и Ан при различных значениях pH, а также значения  $C_K$  и  $-lgB$ . При образовании комплекса комплексообразующим ионом служит  $V^{2+}$ , а вытесненное им из каждой молекулы ДФ число протонов равно 1.

**Таблица 4.1**

Влияние pH на образование комплекса V(II) с ДТМФ и Ан

$C_{V(II)} = 3.92 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{ДТМФ} = 0.88 \times 10^{-3}$  М,  $C_{Ан} = 0.96 \times 10^{-3}$  М;  $A_{пр} = 0.69$ , pH 4.6,  $\lambda = 630$  нм,  $l = 1$  см,  $\mu = 0.1$ ,  $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

pH	A	$C_K \cdot 10^5$	$[V^{2+}]$ $10^6$	$[VOH^+]$ $10^9$	-lgB	
					по $V^{2+}$	по $VOH^+$
3.2	0.18	0.94	2.18	7.65	11.23	15.45
3.4	0.24	1.47	1.93	6.58	11.52	15.78
3.6	0.30	2.27	1.42	5.76	11.86	16.17
3.8	0.37	3.08	0.94	5.31	12.14	16.25
4.0	0.45	3.62	0.55	2.86	12.28	16.42

В случае V(IV) равновесные концентрации взаимодействующих ионов V(IV) определяли с учетом гидролиза ( $K'_r = 2,51 \cdot 10^{-3}$ ;  $K''_r = 7,94 \cdot 10^{-4}$ )

$$[VO^{2+}] = \frac{C_V - C_K}{1 + \frac{K'_r}{[H^+]} + \frac{K'_r K''_r}{[H^+]^2}} ; \quad [VOOH^+] = \frac{C_V - C_K}{1 + \frac{[H^+]}{K'_r} + \frac{K''_r}{[H^+]}} [VO(OH)_2] = \frac{C_V - C_K}{1 + \frac{[H^+]}{K'_r} + \frac{[H^+]^2}{K'_r K''_r}} \quad (4.5)$$

В табл. 4.2 приведены результаты измерения оптической плотности растворов комплексов V(IV) с ДТМФ и Ан при различных значениях pH, а также значения  $C_K$  и  $-lgB$ . Целочисленное значение  $n=1$  получается только для ионов  $VO^{2+}$  (рис. 4.9, а).

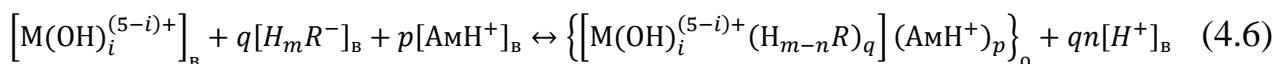
**Таблица 4.2**

Влияние pH на образование РЛК V(IV) с ДТМФ и Ан.  $C_{V(IV)} = 3.92 \times 10^{-5}$  М;  $C_{ДТМФ} = 0.88 \times 10^{-3}$  М,  $C_{Ан} = 0.96 \times 10^{-3}$  М;  $A_{пр} = 1.17$ . При pH 4.6,  $\lambda = 630$  нм,  $l = 1$  см,  $\mu = 0.1$ ,  $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

pH	A	$C_K \cdot 10^5$	$[VO^{2+}]$ $10^6$	$[VOOH^+]$ $10^5$	$[VOOH^+]$ $10^5$	-lgB		
						по $VO^{2+}$	по $VOOH^+$	по $VO(OH)_2$
3.2	0.28	0.94	2.98	1.19	1.65	11.23	10.45	10.36
3.4	0.44	1.47	1.23	0.77	1.58	11.54	10.78	10.21
3.6	0.68	2.27	0.39	0.38	1.23	11.92	10.97	10.03
3.8	0.92	3.08	0.09	0.14	0.71	12.25	11.05	10.05
4.0	1.08	3.62	0.01	0.03	0.51	12.58	11.12	9.94

Таким образом, при образовании комплекса реакционной формой ванадия служит ванадил-ион, а вытесненное им из каждой молекулы ДФ число протонов равно 1.

Взаимодействие Nb(V) и Ta(V) с ДТФ и АН можно представить следующим образом:



$$-lg B = nqpH + lg \frac{K}{(K_1 \dots K_n)},$$

где

$$B = \frac{[M(OH)_i^{(5-i)+}] (C_R - qC_K)^q (C_{AM} - pC_K)^p}{C_K \left(1 + \frac{[H^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[H^+]}\right)^q \left(\frac{K_{np}}{[H^+]}\right)^p} \quad (4.7)$$

Равновесную концентрацию комплекса ( $C_K$ ) находили спектрофотометрически по (3.5). Графическая зависимость  $-lg B$  от рН представлена на рис. 4.9, б. Как видно из рисунка целочисленное значение  $n=1$  получается для ионов  $M(OH)_3^{2+}$ , а вытесненное им из одной молекулы ДФ число ионов водорода равно 1 в интервале рН 3.2-4.0. Процесс комплексообразования сопровождается образованием двух пятичленных циклов.

Среднее значение  $\gamma$ , рассчитанное для комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) оказалось равным 1.05-1.19. Таким образом, в органической фазе РЛК не полимеризуются и существуют в мономерной форме.

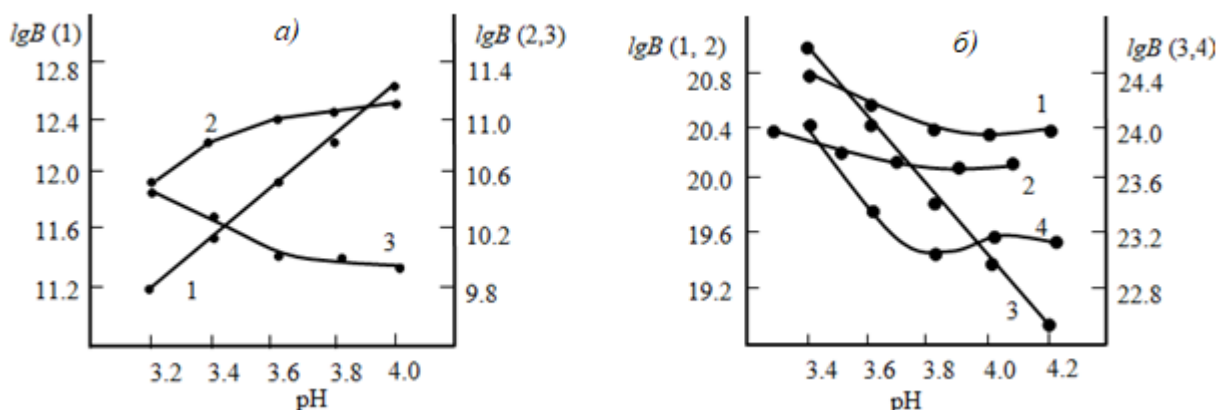


Рис.4.10. Влияние рН водной фазы на образование комплекса

а) 1-по  $VO^{2+}$ ; 2- по  $VOOH^+$ ; 3- по  $VO(OH)_2$

б) 1-по иону  $Nb^{5+}$ ; 2-по иону  $Nb(OH)^{4+}$ , 3-по иону  $Nb(OH)^{3+}$ , 4-по иону  $Nb(OH)^{2+}$ ,  $C_{V(IV)}=3.92 \times 10^{-5}$  М;  $C_{Nb(V)} = 2.15 \times 10^{-5}$  М;  $C_{ДФ}=(0.6-0.8) \times 10^{-3}$  М;  $C_{АН}=(0.8-1.0) \times 10^{-3}$  М, СФ-26,  $\lambda = 450$  нм,  $l=1$  см.

#### 4.5. Резкстракция V(IV), Nb(V) и Ta(V) из дитиолфенолятно-аминных комплексов

Для разрушения комплексов с целью отделения ванадия в качестве резкстрагента были испытаны растворы кислот и щелочей, а также аммиачный раствор и  $H_2O_2$ . При использовании 0.5M HCl и  $H_2SO_4$  наблюдается значительный переход ДТФ и V(IV) в водную фазу. Степень резкстракции ванадия из органической фазы в случае V(IV)-ДТФ-ТБА и V(IV)-ДТФ-ДФГ составляет 96%. Смеси минеральных кислот с  $H_2O_2$  резкстрагируют ванадий в течение 5 мин. Однако  $H_2O_2$  в отсутствии минеральных кислот резкстрагирует лишь 30 % ванадия из органической фазы. Более разбавленные растворы минеральных кислот также резкстрагируют V(IV) не количественно (46%). С увеличением концентрации пергидроля в растворе резкстракция V(IV) постепенно увеличивается. Для 98-99% резкстракции необходимо встряхивать органическую фазу с равным объемом растворов 0.3M HCl и пергидроля в отношении 1:1. Степень резкстракции определяли вышеуказанными методами. Для резкстракции V(IV) в основном использовали водные растворы  $NH_3$ . Начиная с pH 6.5-7.0 резкстракция из органической фазы происходит постепенно. С увеличением концентрации  $NH_3$  извлечение V(IV) в водную фазу происходит довольно быстро. Было установлено, что при использовании 0.3-0.4 M  $NH_4OH$  (или же pH 7.2-8.0) степень резкстракции достигает 98.0-99.1 % (табл.4.3).

Было установлено, что при использовании кислот HCl и  $H_2SO_4$  с концентрацией 1M степень резкстракции Nb(V) и Ta(V) составляет 97.3-98.1%. При использовании 0.5 M NaOH наблюдается значительный переход ДФ и Nb(V) и Ta(V) в водную фазу (96-98 %). При использовании 0.5 M  $NH_4OH$  степень резкстракции достигает 99 %.

РЛК V(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание M, Ам, S и C.

**Таблица 4.3**

Степень реэкстракции РЛК ванадия(IV) с ДФ и Ам (взято 50 мкг V(IV), n=5, P=0.95).  $C_{V(IV)}=3.92 \times 10^{-5}$  моль/л.

Ам	ДФ	Реэкстрагент						
		NaOH	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCl+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH
ТБА	ДТФ	96.5	98.5	98.5	30.5	98.3	98.8	98.9
	ДТМФ	96.4	97.9	97.5	29.9	98.7	98.9	98.1
	ДТБФ	95.3	98.8	98.5	30.6	98.1	98.0	98.8
ДФГ	ДТФ	96.5	96.5	99.2	30.5	99.4	98.3	98.0
	ДТМФ	96.2	98.7	98.5	29.5	98.7	98.5	98.3
	ДТБФ	94.8	98.5	98.6	29.9	99.3	98.6	98.5
Фен	ДТФ	96.5	96.6	99.0	29.8	98.1	99.0	99.1
	ДТМФ	97.9	98.3	98.8	29.9	98.8	98.6	98.4
	ДТБФ	96.1	97.8	97.9	29.7	98.6	98.7	98.5

Химический анализ органических веществ начинался с определения С. Из углерода количественно получали CO<sub>2</sub>, а его массу определяли весовым путем. CO<sub>2</sub> поглощается баритовой водой (раствор Ва(ОН)<sub>2</sub>), известковой водой (раствор Са(ОН)<sub>2</sub>) и натронной известью (смесь 83% Са(ОН)<sub>2</sub>, 5 % NaOH и 12 % Н<sub>2</sub>О). Ванадий, ниобий и тантал определяли выпариванием раствора в платиновом тигле и доведением до постоянной массы при 800-900 °С в виде М<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Содержание серы определяли осаждением сульфат-иона в виде ВаSO<sub>4</sub> (после окисления конц. HNO<sub>3</sub>). Химический анализ подтверждает состав комплексов, найденными спектрофотометрическими методами. Содержание Ам определяли титриметрически. Результаты химического анализа приводятся в табл.4.4.

Результаты анализов при повторном выделении твердых препаратов воспроизводились достаточно точно, что может свидетельствовать о постоянстве образующейся твердой фазы.

Учитывая соотношение компонентов в образующихся комплексах, число вытесняемых при реакции протонов, ионную форму V(IV) и реагентов, можно представить следующую наиболее вероятную структуру РЛК, на примере V(IV)-ДТБФ-ДФГ:

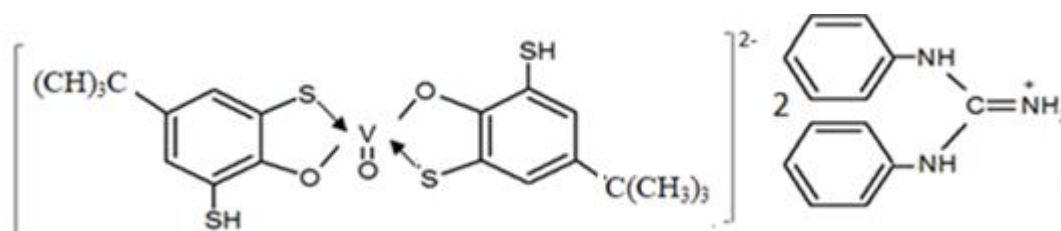




Таблица 4.4

Результаты химического анализа комплексов V(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ и аминами

Соединение	С вычетом % содержания компонентов амина				
	%	Am	S	C	M
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	Найдено	44.69	17.25	22.78	6.81
	Вычислено	44.65	17.32	22.73	6.91
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	Найдено	47.50	16.32	21.48	6.63
	Вычислено	47.56	16.41	21.53	6.54
[VO(ДТЭФ)(Фен)]	Найдено	41.68	14.92	22.31	11.87
	Вычислено	41.79	14.84	22.26	11.82
[VO(ДТЭФ)(БФен)]	Найдено	56.83	11.05	16.34	8.69
	Вычислено	56.92	10.97	16.46	8.74
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ)](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	28.93	19.81	22.31	14.50
	Вычислено	28.88	19.87	22.36	14.44
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ)](АмРyН) <sub>2</sub>	Найдено	29.11	19.54	22.15	14.29
	Вычислено	29.14	19.63	22.08	14.26
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	25.48	17.40	19.72	24.66
	Вычислено	25.41	17.49	19.67	24.73
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	Найдено	43.65	13.25	14.50	18.71
	Вычислено	43.59	13.22	14.57	18.69

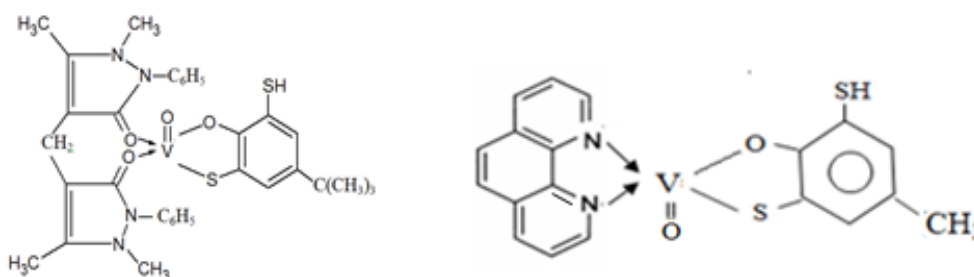
Элементный анализ проводили также с помощью элементного анализатора TruSpec (Leco) (табл.4.5).

Таблица 4.5

Результаты элементного анализа РЛК

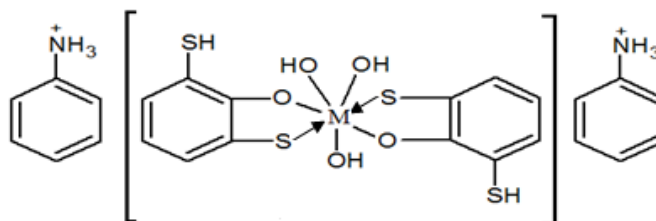
Комплекс	%	M	S	C	N	H	O
[VO(ДТЭФ)(БФен)]	Найдено	8.79	10.90	65.98	4.73	4.19	5.41
	Вычислено	8.75	10.97	65.90	4.80	4.12	5.49
[VO(ДТЭФ)(Дип)]	Найдено	12.59	15.63	53.11	6.92	3.85	7.90
	Вычислено	12.52	15.71	53.04	6.88	3.92	7.85
[VO(ДТЭФ)(o-AmPy)]	Найдено	14.71	18.59	45.30	8.05	4.68	8.94
	Вычислено	14.69	18.53	45.36	8.15	4.67	8.90

Состав РЛК со смешанной координационной сферой на примере VO(ДАМ)(ДТБФ) и VO(Фен)(ДТМФ) можно представить в виде:



Во всех случаях лиганды координируются к V(IV) по бидентатно-циклическому типу с образованием пятичленного металлоцикла. Анализ ИК-спектров показал, что ДФ присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентатно координируют с ионом металла. Координация второго лиганда с центральным атомом в РЛК приводит к появлению новых полос поглощения, связанных с переносом заряда. Полоса поглощения РЛК находится в более длинноволновой части спектра по сравнению с полосой поглощения ОЛК. Наличие второго лиганда может уменьшить или увеличить прочность связи между первым лигандом и центральным атомом. Следовательно, изменяются энергии электронных орбиталей в лиганде; это сопровождается смещением полос поглощения, обусловливаемым переходами электронов внутри лиганда [238, с.12-13]. Второй лиганд может координироваться только в том случае, если ион металла имеет свободные орбитали для неподеленной пары электронов и если ионный радиус достаточно велик, чтобы к нему мог приблизиться второй лиганд.

Учитывая соотношения компонентов в образующихся комплексах, число вытесняемых протонов ( $2n=2$ ) и ионную форму ниобия и тантала  $M(OH)_3^{2+}$ , вероятную структуру комплексов ниобия и тантала можно представить в виде:



#### 4.6. Химико-аналитические характеристики комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

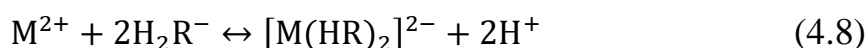
**Молярные коэффициенты поглощения комплексов V(II, IV), Nb(V) и Ta(V).** Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены методом насыщения. Истинные величины молярных коэффициентов поглощения находили расчетным методом Комаря [63, с.196]. Результаты вычисления  $\epsilon_k$  комплексов V(II,IV) с ДФ и Ам методом Комаря представлены в табл.4.8 и 4.9. Молярные коэффициенты поглощения составляет  $(2.1-3.9) \times 10^4$ ,  $(2.1-3.9) \times 10^4$  и  $(1.88-3.41) \times 10^4$  соответственно для комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V). Введение ал-

кильных заместителей в *n*-положение к -ОН группе повышает устойчивость хелатов, на чувствительность оно оказывает незначительное влияние.

**Двухфазные константы устойчивости комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V).** Двухфазные константы устойчивости комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) определены методом пересечения кривых [63, с.200]. Фен, БФен и Дип являются типичными хелатообразующими реагентами, образующие прочные координационно-насыщенные комплексы с катионами металлов Cu, Co, Ni, Hg, Mn, Fe. Происходит накопление ароматических колец в системе, следовательно появляется больше вероятности для делокализации электронной плотности в цепи сопряжения. А это в свою очередь приводит к батохромному смещению полос поглощения и увеличению устойчивости комплексных соединений.

В зависимости от природы комплексообразующих реагентов устойчивость комплексов уменьшается в ряду ДТБФ > ДТМФ > ДТЭФ > ДТПФ > ДТФ.

**Константы равновесия и экстракции реакций.** При расчете константы равновесия образование РЛК представляли, как реакцию взаимодействия между анионным комплексом V(II,IV) с ДФ и гидрофобными аминами.



где  $M^{2+}$  -  $V^{2+}$  или  $VO^{2+}$

В соответствии уравнению (4.8) и (4.9) константа равновесия вычислена по формуле

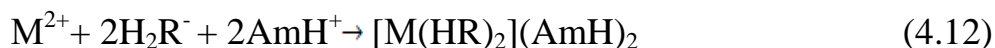
$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[AmH^+] \quad (4.10)$$

Содержание ванадия в водной и органической фазах определено известными методами, на основании чего вычислен D. Последнюю удобно определить также на основании измерения оптической плотности. Как известно, отношение

$$\lg \frac{\{[M(HR)_2](AmH)_2\}_o}{\{[M(HR)_2]^{2-}\}_в} = \lg \frac{A_x}{A_{пр} - A_x} = \lg D \quad (4.11)$$

где  $A_x$ -оптическая плотность экстракта, где еще не весь  $[V(HR)_2]^{2-}$  связан с аминами.  $A_{пр}$ -оптическая плотность при 100%-ной экстракции  $[V(HR)_2]^{2-}$  в виде РЛК. Результаты вычисления  $K_p$  РЛК приведены в табл.4.8.

Уравнение реакции экстракции ионных ассоциатов можно записать:



Константы экстракции вычислены по формуле

$$\lg K_{эк} = \lg D - 2\lg[HR^{2-}] - 2\lg[AmH^+] \quad (4.13)$$

Результаты вычисления  $K_{эк}$  РЛК приведены в табл.4.8.

В случае РЛК со смешанной сферой можно предполагать, что в реакцию вступают нейтральные молекулы Ам. Концентрация Ам может быть найдена из следующего уравнения:

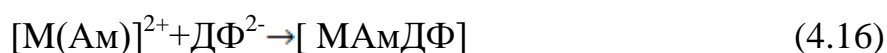
$$[Am] = \frac{C_{Am} - C_K}{1 + \frac{[H^+]}{K_{и}}} \quad (4.14)$$

$C_{Am}$ —общая концентрация амина,  $K_{и}$ -константа его кислотной ионизации.

Равновесная концентрация аниона ДФ будет равна:

$$[H_2R^-] = \frac{C_R - C_K}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}} \quad (4.15)$$

Образование РЛК со смешанной сферой можно представить уравнением

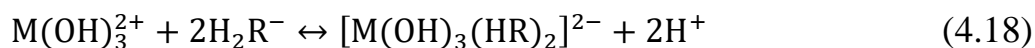


Применительно уравнению (4.16) константа равновесия может выражаться уравнением

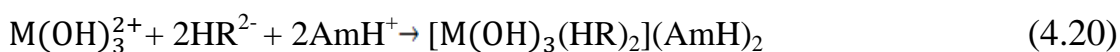
$$K_p = \frac{\{[MAmДФ]\}_o}{\{[M(Am)]^{2+}\}_в \{[ДФ^{2-}]\}_в} \quad (4.17)$$

Концентрацию комплекса находили по формуле (3.5). Концентрация комплекса  $[MAm]^{2+}$  представляет собой разность между общей концентрацией ванадия и той его частью, которая связана в трехкомпонентный комплекс:  $\{[M(Am)]^{2+}\} = C_M - [M(Am)ДФ]$ . Аналогичным путем рассчитана равновесная концентрация ДФ:  $[ДФ] = C_M - [M(Am)ДФ]$ . Вычисленные величины  $K_p$  для комплексов ванадия приведены в табл. 4.8.

Реакции взаимодействия Nb(V) Ta(V) с ДФ и Ам можно представить следующими двумя уравнениями:



Уравнение реакции экстракции РЛК можно представить в виде:



После преобразований, аналогичных выше приведенным, для константы равновесия и экстракции получаем выражение: (4.10) и (4.13).

#### 4.7. Термодинамика реакций комплексообразования ванадия(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Высокая термодинамическая устойчивость хелатных соединений обусловлена прежде всего пространственно выгодным расположением комплексообразующих группировок, приводящим к возможности использования в комплексе всех имеющихся донорных атомов лиганда [113, с.321-322]. Тепловой эффект и изменение энтропии в процессе комплексообразования являются важными параметрами, связанными с устойчивостью комплекса. Величина  $\Delta H$  реакции комплексообразования в растворе включает как энергию связи между катионом и донорными атомами, так и энергию сольватации исходных реагентов и образующегося комплекса [5, с.145]. Если  $\Delta G^0 < 0$ , то реакция протекает самопроизвольно, и равновесие тем сильнее смещено вправо, чем меньше  $\Delta G^0$ . Изменения  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  характеризуют различные свойства комплексов: энтальпия – прочность связей М – L, энергии Гиббса - устойчивость комплекса к диссоциации на составляющие компоненты в растворе. При этом необходимо учитывать влияние энтропийного фактора на соотношение величин  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$ . Поэтому сопоставлять энергию связей М–L на основе констант равновесия следует с осторожностью.  $\Delta H^0 \approx \Delta G^0$  в случаях, если  $T\Delta S^0$  минимизировано до нуля. Это возможно либо при температурах близких к абсолютному нулю, либо в процессах, протекающих без изменения энтропии. Ни первое, ни второе условие обычно не выполняются для большинства реакций комплексообразования. Изменение энтальпии вычисляют по формуле:

$$\Delta H^0 = -R \frac{\ln K_{dav(T_3)} - \ln K_{dav(T_1)}}{1/T_3 - 1/T_1} \quad (4.21)$$

Для вычисления стандартного изменения энтропии системы используют стандартное изменение энтальпии и энергии Гиббса. Зависимость между этими величинами выражается уравнением:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Если система находится в равновесии  $\Delta G^\circ = 0$  тогда, стандартное изменение энтропии можно вычислить по формуле  $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T$ . Для процессов, когда  $\Delta G^\circ \neq 0$   $\Delta S = \Delta H^\circ - \Delta G / T$ .

При образовании комплексов в водном растворе происходит замещение молекул воды гидратированного иона металла на определенный лиганд. Если в комплекс вступают монодентатные лиганды, то освобождается равное число молекул воды. Если вступает бидентатный лиганд, то число освобождающихся молекул вдвое больше, чем число лигандов, входящих в комплекс. Сначала бидентатный лиганд присоединяется к иону металла посредством одного донорного атома. Более вероятно, что вместо присоединения второго лиганда цикл будет замыкаться, что обусловлено присоединением к иону металла второго донорного атома той же молекулы лиганда. Второй донорный атом закрепленный одним концом реагента свободен меньше, чем незакрепленный, и находится намного ближе к иону металла, чем не закрепленные молекулы реагентов, находящиеся в растворе. Большая вероятность процесса приводит к тому, что возрастает энтропийная составляющая свободной энергии  $T\Delta S$  в уравнении  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , т.е. уменьшается свободная энергия системы. В результате образуется более прочный комплекс. Тепловой эффект комплексообразования обычно небольшой. Замена связи центрального иона с растворителем на связь с лигандом не вызывает существенного перераспределения электронной плотности в системе, новых химических связей в системе не возникает. Энтропийный фактор системы при комплексообразовании, как правило, сильно возрастает [234, с.259]. Термодинамические характеристики некоторых РЛК представлены в табл. 4.6.

После взаимодействия центрального иона с лигандами, образовавшийся комплекс имеет меньший запас энергии, чем отдельно взятые компоненты. Комплекс тем более устойчив, чем больше тепловой эффект реакции и чем больше изменение энтропии [121, с.318; 286, с.104-105]. Устойчивость хелатов

зависит от числа атомов в цикле. Наиболее устойчивы пятичленные циклы [234, с.260]. Возрастание числа циклов также приводит к увеличению прочности. Величина энтальпийного фактора реакции комплексообразования определяется суммой следующих факторов: степенью ковалентности связи между ионом металла и донорным атомом лиганда; электростатическим взаимодействием.

**Таблица 4.6**

Термодинамические характеристики некоторых РЛК

Ам	ДФ	Т, К	lgK <sub>β</sub>	ΔG°, кДж/моль	ΔH°, кДж/моль	ΔS°, Дж/моль ·К
Ан	ДТМФ	298±0.5	10.83±0.03	-61.76±0.55	-13.59±1.97	16.17±2.56
		303±0.5	10.75±0.08			
		308±0.5	10.69±0.05			
	ДТЭФ	298±0.5	10.44±0.27	-59.545±0.60	-12.62±0.63	15.74±1.25
		303±0.5	10.39±0.04			
		308±0.5	10.31±0.19			
	ДТПФ	298±0.5	9.70±0.27	-55.32±0.72	-11.65±0.46	14.63±1.34
		303±0.5	9.66±0.01			
		308±0.5	9.58±0.09			
мАн	ДТПФ	298±0.5	9.65±0.59	-55.03±0.45	-11.59±0.97	14.57±1.73
		303±0.5	9.61±0.11			
		308±0.5	9.53±0.32			
	ДТБФ	298±0.5	11.25±0.47	-64.16±0.36	-14.56±0.24	17.25±3.17
		303±0.5	11.17±0.48			
		308±0.5	11.10±0.09			
дАн	ДТБФ	298±0.5	11.20±0.76	-63.87±0.24	-13.61±0.12	16.87±0.15
		303±0.5	11.15±0.59			
		308±0.5	11.06±0.27			

#### 4.8. Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов

Изучение и сопоставление кислотно-основных свойств ФАГ комплексообразующих реагентов и рН<sub>50</sub> комплексообразования позволили установить количественную корреляцию типа ΔpK<sub>1</sub>- ΔpH<sub>50</sub>, то есть определить влияние кислотных свойств –SH группы на рН комплексообразования (рис.4.11 и 4.12, табл. 4.7). Как видно из рис. уменьшение кислотных свойств (ΔpK<sub>1</sub>) реагента приводит к сдвигу рН (ΔpH<sub>50</sub>) комплексообразования в более слабокислую область.

Полученные корреляционные зависимости имеют вид:

для комплексов ванадия

$$\Delta pH_{50} = 0.658 \times \Delta pK_1 - 0.095 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.095}{0.658} \quad (4.22)$$

для комплексов ниобия

$$\Delta pH_{50} = 0.675 \times \Delta pK_1 - 0.125 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.125}{0.675} \quad (4.23)$$

для комплексов тантала

$$\Delta pH_{50} = 0.803 \times \Delta pK_1 - 0.08 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.08}{0.803} \quad (4.24)$$

**Таблица 4.7**

Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК V(IV), Nb(V), Ta(V) с ДФ и Ан

Метал	H <sub>3</sub> R	pK <sub>SH</sub>	Δ pK <sub>SH</sub>	pH <sub>50</sub>	ΔpH <sub>50</sub>	lgβ	ε	σ <sub>n</sub>
Ванадий	H	6.30	0.0	2.51	0.00	7.45	2.39	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	2.88	-0.37	9.70	2.75	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	2.95	-0.44	10.44	2.64	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	3.01	-0.50	10.83	2.50	-0.170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	3.09	-0.58	11.21	2.88	-0.197
Ниобий	H	6.30	0.0	2.21	0.00	7.19	2.11	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	2.62	-0.41	9.26	3.05	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	2.70	-0.49	9.94	2.74	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	2.75	-0.54	10.28	2.43	-0.170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	2.86	-0.58	10.65	3.38	-0.197
Тантал	H	6.30	0.0	2.12	0.00	6.31	1.88	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	2.53	-0.41	8.52	2.46	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	2.62	-0.50	9.15	2.27	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	2.68	-0.56	9.57	2.05	-0.170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	2.74	-0.63	9.89	2.64	-0.197

Корреляционная зависимость ΔpK<sub>1</sub>-ΔpH<sub>50</sub> показывает, что физико-химические свойства (pH<sub>50</sub>) изученных реагентов находятся в определенной количественной зависимости от свойства реагента (pK<sub>1</sub>) и природы заместителей.

С увеличением pK реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений линейно увеличивается (рис. 4.11 и 4.13). Корреляционная зависимость между величинами lgβ и pK<sub>1</sub>, выражается следующими уравнениями:

для комплексов ванадия

$$pK_{SH} = 4.96 + 0.18 \lg\beta \quad \text{или} \quad \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 4.96}{0.18} \quad (4.25)$$

для комплексов ниобия

$$pK_{SH} = 5.08 + 0.175 \lg\beta \quad \text{или} \quad \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.08}{0.175} \quad (4.26)$$

для комплексов тантала

$$pK_{SH} = 5.1 + 0.19 \lg\beta \quad \text{или} \quad \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.1}{0.19} \quad (4.27)$$



С увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения увеличивается (рис.4.11 и 4.14). Корреляционные зависимости имеют вид:

для комплексов ванадия

$$\varepsilon=2.39 +0.00073M(X) \quad R^2 =0.9856 \quad (4.28)$$

для комплексов ниобия

$$\varepsilon=2.14 +0.0103M(X) \quad R^2 =0.9856 \quad (4.29)$$

для комплексов тантала

$$\varepsilon=1.88 +0.0136M(X) \quad R^2 =0.9845 \quad (4.30)$$

С уменьшением значения константы  $\sigma_n$  заместителя или с увеличением основных свойств реагента величина  $pH_{50}$  увеличивается и наблюдается корреляция  $\sigma_n$  -  $pH_{50}$ . Нами установлено, что значения  $pH_{50}$  комплексообразования и  $pK_{SH}$  коррелируют с константами Гаммета. Корреляционные зависимости имеют вид:

для комплексов ванадия

$$pH_{50}=2.51-2,95\sigma_n \quad (r=0,98) \quad (4.31)$$

для комплексов ниобия

$$pH_{50}=2.21-3.14\sigma_n \quad (r=0.97) \quad \text{и} \quad pK_{SH}=6.29-3.49\sigma_n \quad (r=0.98) \quad (4.32)$$

а для комплексов тантала

$$pH_{50}=2.12+3.24\sigma_n \quad (r=0.98) \quad \text{и} \quad pK_{SH}=6.30-3.42\sigma_n \quad (r=0.98) \quad (4.33)$$

Введение электронодонорных заместителей приводит к сдвигу  $pH$  комплексообразования в более слабокислую область. Количественно влияние заместителей, введенных в  $n$ -положении к группе  $-OH$ , можно охарактеризовать с помощью индукционных констант Гаммета ( $\sigma_n$ ). Установленную линейную зависимость можно использовать для подтверждения правильности полученных данных, а также в качестве основы для проведения прогноза констант ионизации с различными заместителями, синтез которых не проведен или затруднен. С увеличением кислотных свойств реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений с изученными ионами металлов линейно уменьшается, если сопоставления проводить при  $pH_{opt}$ .

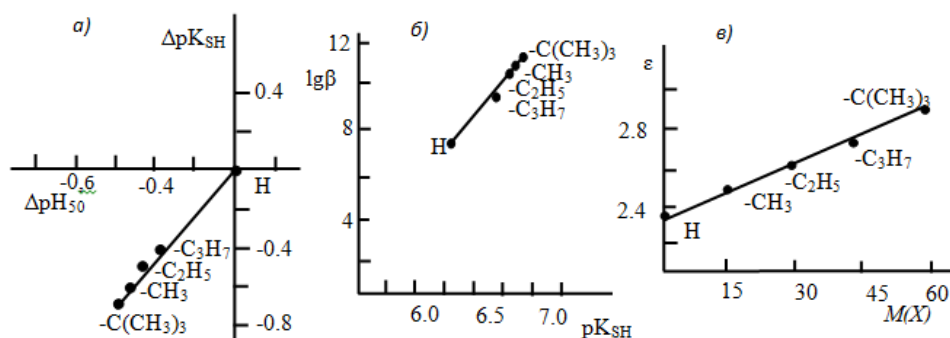


Рис.4.11. Корреляции между  $\Delta pK_{SH}$  и  $\Delta pH_{50}$  (а),  $lg\beta$  и ( $pK_{SH}$ ) (б), молярной массой заместителя ( $M(X)$ ) и молярным коэффициентом поглощения (в) для комплексов V(IV)-ДФ-Ан

Установленные корреляции подтверждают, что свойства полученных комплексов зависят от природы ионов металлов и кислотно-основных свойств 2-меркаптогруппы реагентов. Причем с введением в структуры электронодонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов увеличивается, а  $pH_{OPT}$  и  $pH_{50}$  смещаются в более слабокислую область.

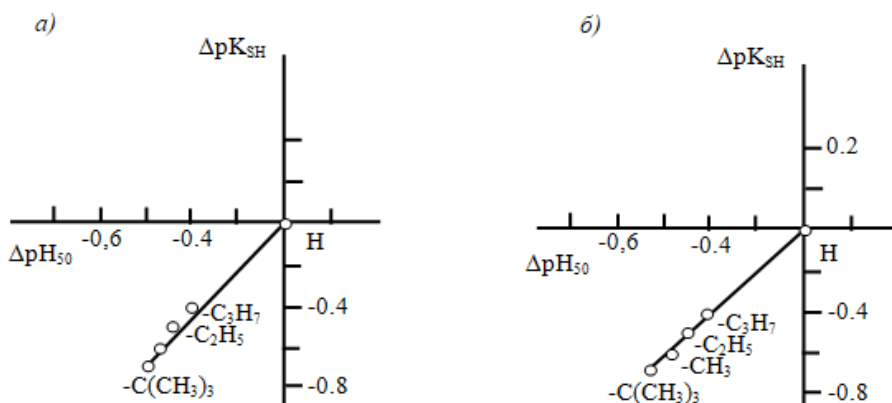


Рис.4.12. Корреляции между ( $\Delta pK_{SH}$ ) и  $\Delta pH_{50}$  для комплексов Nb(V)-ДФ-Ан (а) и Ta(V)-ДФ-Ан (б)

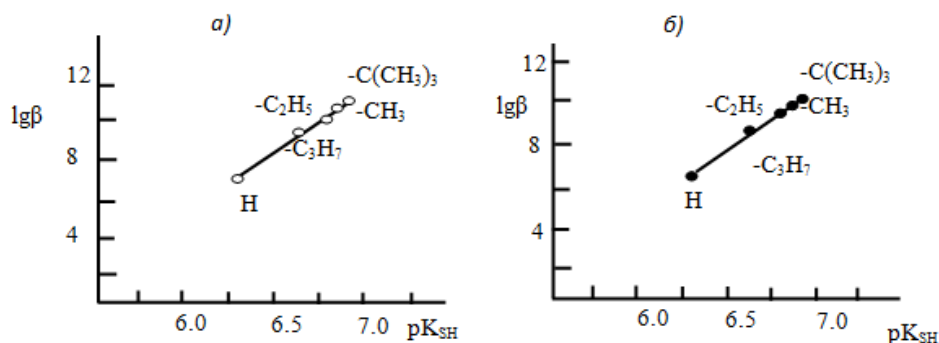


Рис.4.13. Корреляция между  $lg\beta$  и ( $pK_{SH}$ ) для комплексов Nb(V)-ДФ-Ан(а) и Ta(V)-ДФ-Ан (б)

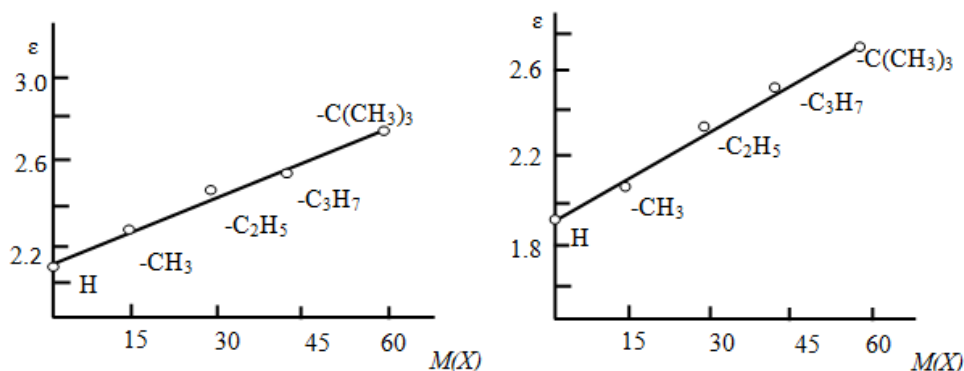


Рис.4.14. Корреляция между молярной массой заместителя  $M(X)$  и молярным коэффициентом поглощения для комплексов Nb(V)-ДФ-Ан (а) и для комплексов Ta(V)-ДФ-Ан (б)

Спектрофотометрические характеристики РЛК ванадия, ниобия и тантала представлены в табл. 4.8 и 4.9.

### Обзор главы IV

Комплексообразование и экстракция РЛК ванадия, ниобия и тантала протекает в слабокислой среде. Природа минеральных кислот не оказывает заметного влияния на комплексообразование и экстракцию комплексов. РЛК V(II) образуются в более кислой среде по сравнению с V(IV). Взаимодействия V(II) с ДФ и аминами и извлечение их в органическую фазу, происходит при pH 2.4-7.2. Для образования и экстракции РЛК V(IV) оптимальным является pH 3.2-7.8. Аналитический сигнал достигает максимального значения при pH 1.4-7.4 ( $pH_{\text{опт}}$  2.9-5.6) и pH 1.2-7.0 ( $pH_{\text{опт}}$  2.3-5.3) для Nb(V) и Ta(V) соответственно.

ЭПР исследованием установлено, что в исследуемых системах V(V) сначала восстанавливается ДФ до V(IV), последний затем вступает в реакцию комплексообразования с ДФ и Ам. Максимальное светопоглощение комплексов ванадия наблюдается при  $\lambda=582-650$  нм. Максимальная абсорбция комплексов Nb(V) и Ta(V) наблюдается при 430-460 нм.

Для комплексных соединений M-ДФ-Ам экстракция максимальна такими растворителями, как хлороформ, бензол, дихлорэтан и существенно подавляется при использовании активных растворителей, например изоамилового спирта. При использовании изоамилового спирта коэффициент распределения

РЛК уменьшается, вероятно, вследствие сильного взаимодействия ДФ и Ам с растворителем.

Кроме того, в водной фазе настолько снижается концентрация дитиолфенолят иона, что образование дитиолфенолятных комплексов металлов затрудняется. Введение растворителя, уменьшающего диэлектрическую проницаемость раствора, уменьшает константы кислотной ионизации реагентов с одновременным изменением области рН существования их реакционноспособных форм, положительно влияет на устойчивость образующихся РЛК и увеличивает чувствительность реакций комплексообразования.

Межлигандное взаимодействие играет существенную роль в процессе совместимости лигандов при образовании РЛК различной природы [238, с.33-34]. В случае аминфенолов, вероятно имеет место химическое взаимодействие между ОЛК и аминфенолами. Образование РЛК в значительной степени зависит от типа связи центрального иона с лигандами. Так, если два лиганда образуют либо  $\sigma$ -, либо  $\pi$ -связи, то РЛК образуется, но если  $\pi$ -связанный лиганд сочетается с лигандами  $\sigma$ -связи, то такой комплекс нестабилен [238, с.36].

Исчезновение интенсивной полосы при  $2580\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в ИК-спектре ДТМФ и появление в спектрах комплексов V(II)-ДТМФ-Ан, Nb(V)-ДТЭФ-Ан и Ta(V)-ДТЭФ-Ан двух новых полос поглощения, одна из которых смещена в сторону коротких частот, говорит о том, что одна из меркаптогрупп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области  $3600\text{-}3200\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3460\text{ см}^{-1}$  показывает, что -ОН группа принимает участие в образовании связи с центральным атомом. Обнаружение полос поглощения при  $2385\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие протонированного Ам [45, с.71; 59, с.97].

При взаимодействии V(II,IV), Nb(IV) и Ta(V) с ДФ и Ам образуются внешнесферные РЛК или ионные ассоциаты. В присутствии гетероциклических Ам (промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» основаниями), ДАМ и его аналогов образуется РЛК со смешанной координационной сферой.

При использовании 0.5 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  степень рекстракции достигает 99 %. РЛК  $\text{M(V)}$ -ДФ-Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание  $\text{M}$ , Ам, S и С.

Исследована термодинамика реакций комплексообразования  $\text{V(IV)}$  с ДФ и Ам. Тепловой эффект и изменение энтропии в процессе комплексообразования являются важными параметрами, связанными с устойчивостью комплекса. Установлено, что с увеличением устойчивости ассоциатов, образованных между ДФ и Ам устойчивость РЛК увеличивается, а свободная энергия Гиббса уменьшается.

Установлены корреляции между  $\Delta\text{pK}_{\text{SH}}$  и  $\Delta\text{pH}_{50}$ ,  $\lg\beta$  и  $\text{pK}_{\text{SH}}$ , молярной массы заместителя ( $\text{M(X)}$ ) и молярным коэффициентом поглощения,  $\lg\text{K}_{\text{ЭК}}$  и  $\text{pK}_1$ ,  $\lg\text{K}_p$  и  $\text{pK}_1$  для комплексов вышеуказанных металлов с ДФ и Ам. С введением в структуры электродонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов, а также  $\lg\text{K}_{\text{ЭК}}$  и  $\lg\text{K}_p$  увеличивается, а  $\text{pH}_{\text{опт}}$  и  $\text{pH}_{50}$  смещаются в более слабокислую область.

Таблица 4.8

Некоторые химико-аналитические свойства РЛК ванадия(II,IV) с 2,6-дителиолом, его алкилпроизводными и гидрофобными аминами

Соединение	pK <sub>NH<sup>+</sup></sub>	pH		R	D	λ, нм	Δλ, нм	ε×10 <sup>-4</sup>	lgK <sub>p</sub>	lgβ	lgK <sub>эк</sub>
		Образования	Оптимальный								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[V(ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.2-4.3	2.4-3.2	98.3	231	615	345	2.58	4.92	4.28	6.64
[V(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>		3.0-7.5	4,8-5,8	99.2	496	582	308	2,86	6.67	6.75	9.44
[V(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>		3.0-6.9	4.4-5.3	99.0	396	586	312	2.73	5.89	6.21	8.82
[V(ДТБФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	4.88	2.5-8.0	4.3-7.0	99.4	663	640	360	1.84	5.34	7.36	10.18
[V(ДТБФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	4.80	2.5-7.5	4.5-7.2	99.5	796	650	370	2.66	5.58	7.95	10.85
[V(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.2-5.6	2.8-4.4	99.8	996	625	345	2.94	5.53	7.02	10.01
[V(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>		2.3-7.5	3.0-5.5	99.7	1329	590	310	3.25	5.75	7.28	10.40
[V(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>9</sub> Н) <sub>2</sub>		2.2-5.9	2.8-4.4	99.2	496	600	320	3.10	6.30	7.12	10.25
[VO(ДТФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -ТолН) <sub>2</sub>	5.08	2.3-6.5	3,9-4,9	98.7	304	620	350	3.05	5.96	7.71	10.19
[VO(ДТФ)(Фен)]	4.88	4.5-8.5	6.8-7.6	98.8	329	610	340	3.12	5.43	9.89	12.39
[VO(ДТФ)(Дип)]	4.40	4.2-8.3	6.5-7.2	98.6	282	615	345	2.95	5.35	9.58	12.03
[VO(ДТФ)](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.8-5.8	3.3-4.2	98.5	263	628	358	2.39	5.21	7.45	9.86
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -ТолН) <sub>2</sub>	4.45	2.5-6.3	3.8-4.7	98.9	360	620	346	3.20	5.85	9.81	11.67
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -ТолН) <sub>2</sub>	4.73	2.7-6.6	3.9-5.1	99.0	396	625	351	3.43	5.92	9.54	12.13
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -ТолН) <sub>2</sub>	5.08	2.7-6.9	4.0-5.3	99.2	496	630	356	3.74	6.00	9.12	12.50
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.1-6.2	3.3-4.5	99.1	440	630	356	2.50	5.34	10.83	13.47
[VO(ДТМФ)(Фен)]	4.80	4.8-8.4	6.8-7.5	99.5	796	628	354	3.61	5.51	10.95	13.54
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>		3.0-7.5	4.3-5.2	99.5	796	630	356	4.15	5.39	9.23	12.13
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> Н) <sub>2</sub>		3.0-7.6	3.8-4.9	99.6	996	620	346	3.79	5.65	8.67	11.21
[VO(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.0-6.0	3.2-4.4	98.7	304	638	362	2.64	5.75	10.44	12.46
[VO(ДТЭФ)(БФен)]	4.80	4.8-8.4	7.0-7.5	99.2	496	615	339	3.84	5.62	10.73	13.42
[VO(ДТЭФ)(Дип)]	4.40	4.5-8.1	7.0-7.4	98.8	329	618	342	3.62	5.54	10.12	12.70
[VO(ДТЭФ)( <i>o</i> -АмРy)]	6.86	3.8-7.5	5.0-6.6	98.7	304	620	344	3.05	5.35	10.04	12.59

Продолжение таблицы 4.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[VO(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.9-5.7	3.3-4.3	98.6	282	630	352	2.75	5.88	9.70	12.15
[VO(ДТПФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.1-6.0	3.5-4.5	98.7	304	634	356	2.85	5.94	9.65	12.29
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	9.37	2.0-8.0	3.5-5.0	99.6	996	590	310	3.21	5.98	11.45	13.56
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТБАН) <sub>2</sub>	5.36	1.8-6.5	3.3-4.8	99.4	663	595	315	3.02	5.76	11.34	13.37
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.0-6.6	3.6-4.8	99.4	663	645	365	2.74	6.23	11.42	13.43
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	9.10	1.8-6.4	3.2-4.4	98.8	329	643	363	2.56	6.25	10.78	13.29
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.9-6.5	3.3-4.5	99.2	496	640	360	2.88	6.12	11.36	13.90
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.2-6.5	3.5-4.7	99.3	567	642	362	2.98	6.09	11.25	12.50
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.2-6.6	3.6-4.8	99.5	796	645	365	2.95	6.15	11.20	13.98
[VO(ДТБФ)(Ант) <sub>2</sub> ]	4.62	2.4-6.5	4.0-5.5	99.2	496	625	345	1.95	4.98	8.89	11.76
[VO(ДТБФ)(ДАМ)]		2.5-6.5	4.3-5.7	99.4	663	620	340	2.54	4.96	9.87	12.85
[VO(ДТБФ)(ДАПМ)]		2.5-6.5	4.2-5.6	99.5	796	618	338	2.69	4.83	10.23	12.78
[VO(ДТБФ)(ДАГМ)]		2.5-6.8	4.5-5.9	99.6	996	625	345	2.82	4.88	10.15	13.52
[VO(ДТБФ)(ДАФМ)]		2.6-6.9	4.5-5.8	99.6	996	615	335	2.25	4.75	10.32	13.39
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>		2.8-6.8	4.4-5.3	99.7	1329	620	335	4.20	6.23	11.26	14.05
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ]АФ <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>		2.7-7.8	4.8-5.8	99.8	1996	620	340	3.95	6.25	11.24	14.54
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ]АФ <sub>3</sub> Н <sub>2</sub>		3.0-7.5	4.5-5.9	99.8	1996	615	345	4.30	6.12	11.36	14.55
[VO(ДТБФ <sub>2</sub> )]АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub>		3.0-7.8	3.8-5.7	99.6	996	625	345	3.82	5.94	10.72	11.78
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ]АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub>		3.1-7.9	4.8-5.8	99.7	1329	630	350	3.92	5.98	10.67	11.85
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>7</sub> Н) <sub>2</sub>		2.7-7.5	4.0-5.5	99.8	1996	614	334	3.53	5.94	10.70	11.50
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>		2.9-7.9	4.5-5.8	99.4	663	617	337	4.32	5.98	10.42	11.47
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>11</sub> Н) <sub>2</sub>		2.9-7.9	4.0-5.2	98.5	263	590	310	3.50	5.98	10.53	11.47

Таблица 4.9

Химико-аналитические характеристики комплексов ниобия(V) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Соединение	pK <sub>NH</sub> <sup>+</sup>	pH		R, %	D	λ, нм	Δλ, нм	ε×10 <sup>-4</sup>	lgK <sub>p</sub>	lgβ	lgK <sub>эк</sub>
		Образования	Оптимальный								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.4-5.0	2.9-3.7	97.5	156	435	165	2.1	5.32	6.89	9.28
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	1.6-5.2	3.1-4.0	97.8	178	438	168	2.3	5.46	7.10	9.42
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	1.7-5.5	3.3-4.3	98.0	196	440	170	2.4	5.55	7.25	9.46
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](АмРyН) <sub>2</sub>		2.0-6.5	3.6-4.8	97.6	163	450	180	2.4	5.34	7.16	9.31
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>		2.0-7.0	3.8-5.0	97.9	186	440	170	2.9	5.82	8.40	10.67
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>		2.0-7.0	3.7-4.9	97.8	178	438	168	2.8	5.76	8.31	10.56
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТФ)](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>		1.9-6.8	3.6-4.7	97.6	163	435	165	2.6	5.75	8.23	10.44
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ)](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.8-5.5	3.2-4.4	97.6	163	442	168	2.4	5.43	10.28	12.48
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ)](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	1.7-5.7	3.3-4.6	97.9	186	445	171	2.6	5.75	10.82	13.08
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ)](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.0-5.8	3.5-4.7	98.1	206	448	174	2.7	5.83	10.93	13.22
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ)]АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>		2.3-7.4	3.9-5.5	98.3	231	450	176	3.5	5.93	10.90	13.25
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ)](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>		2.3-7.5	3.8-5.6	98.4	246	447	173	3.6	5.85	10.86	13.25
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ)](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>		2.2-7.4	3.6-5.4	98.4	246	445	171	3.8	5.88	10.95	10.33
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ)](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.6-5.3	2.9-4.2	97.8	178	445	169	2.7	5.55	9.24	10.24
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ)](мАнН)	4.85	1.7-5.5	3.1-4.4	98.0	196	448	172	2.8	5.86	10.39	12.68
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ)](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	1.9-5.8	3.3-4.5	98.2	218	450	174	2.9	5.92	10.50	12.81
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ)](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>		2.2-7.2	3.9-5.3	98.4	246	450	174	3.7	5.88	10.48	12.87
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ)](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>		2.2-7.4	3.8-5.1	98.5	263	450	174	3.8	5.95	10.60	12.95
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ)](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>		2.1-7.2	3.6-5.0	98.6	282	448	172	3.9	5.95	10.50	12.73
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ)](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.5-5.2	3.1-4.0	98.0	196	445	167	3.0	5.65	9.26	11.08
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ)](мАнН)	4.85	1.6-5.4	3.3-4.2	98.0	196	448	170	3.2	5.72	9.41	11.26
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ)](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.0-5.7	3.3-4.6	98.2	218	447	167	3.3	5.68	11.08	13.42
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ)](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	1.9-5.9	3.5-4.8	98.4	246	450	170	3.4	5.92	11.19	13.58
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ)](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.2-6.0	3.6-4.9	98.5	263	450	170	3.6	5.92	11.22	13.64
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ)](о-АмРyН) <sub>2</sub>	6.86	2.4-6.8	4.0-5.1	98.2	218	460	180	3.5	5.87	11.25	13.59
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.2-4.8	2.5-3.5	97.8	178	430	160	1.88	5.04	6.31	8.56
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	1.6-5.0	2.7-3.8	97.5	156	435	165	2.21	5.22	6.52	8.71



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	1.7-5.2	3.0-4.0	98.0	196	438	168	2.25	5.35	6.78	9.07
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФФ) <sub>2</sub> ](о-АмРуН) <sub>2</sub>	6.86	2.1-6.2	3.6-4.8	97.3	156	445	175	2.28	5.34	6.46	8.65
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.4-7.1	3.9-5.4	97.9	186	440	170	2.74	5.42	7.10	9.37
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФФ) <sub>2</sub> ](ДипН) <sub>2</sub>	4.40	2.2-6.4	3.7-4.9	97.8	178	438	168	2.30	5.36	6.31	8.21
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.7-5.9	3.2-4.5	97.6	163	425	151	2.05	5.65	9.57	11.74
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	1.8-6.2	3.3-4.6	97.9	186	435	161	2.24	5.72	9.62	11.86
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.0-6.3	3.5-4.7	98.1	206	440	166	2.33	5.83	9.73	12.04
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.8-7.3	4.3-5.3	98.9	360	445	171	3.12	5.82	8.40	10.96
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	9.10	2.1-7.0	3.6-5.2	97.8	178	445	171	2.95	5.62	7.30	9.55
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.4-6.8	2.9-4.3	98.3	231	448	172	2.27	5.53	9.15	11.52
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.4-6.7	3.0-4.4	98.4	246	450	174	2.35	5.65	9.26	11.66
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.2-6.5	3.2-4.5	98.4	246	445	169	2.47	5.68	9.45	11.81
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АмРуН) <sub>2</sub>	6.86	1.5-5.8	2.9-4.2	97.8	178	445	169	2.54	5.55	8.24	10.67
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.6-7.2	4.1-5.6	98.2	218	448	172	3.29	5.86	7.95	10.32
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДипН) <sub>2</sub>	4.40	1.8-6.0	3.3-4.5	98.0	196	450	174	2.43	5.92	7.50	9.95
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.4-6.8	2.7-3.8	98.4	246	450	172	2.46	5.42	8.52	10.85
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.3-6.5	2.8-3.9	98.5	263	454	176	2.64	5.55	8.60	11.05
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](о-АмРуН) <sub>2</sub>	6.86	2.0-6.7	3.6-5.0	98.6	282	455	177	2.68	5.63	7.69	10.14
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.3-7.0	4.9-6.0	98.0	196	460	182	3.41	5.65	7.46	9.75
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	9.10	2.0-6.6	3.3-4.2	98.0	196	455	177	3.12	5.72	7.02	9.31
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1.8-6.4	3.3-4.6	98.2	218	450	170	2.64	5.78	9.89	12.23
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	1.9-6.5	3.5-4.8	98.5	263	455	175	2.76	5.82	9.93	12.35
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.0-6.8	3.6-4.9	98.5	263	455	175	2.97	5.86	10.15	12.57
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](о-АмРуН) <sub>2</sub>	6.86	2.0-7.0	4.0-5.1	98.2	218	460	180	2.84	5.87	9.79	12.13

## ГЛАВА V

### РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА(V), ВОЛЬФРАМА(V), УРАНА(VI) И МАРГАНЦА(II) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

Образование РЛК в настоящее время является основой многих методов экстракционно-фотометрического определения элементов. Усложнение реакций при переходе к комплексам, содержащие один металл и два или несколько различных лигандов, позволяет в ряде случаев повысить чувствительность и избирательность определения.

Органические соединения, содержащие две -ОН, или -ОН- и -СООН группы в *o*-положении друг к другу, реагируют с молибденом и вольфрамом в основном в слабокислых и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексов [71, с.219, с.235; 276, с.339-340]. К числу наиболее чувствительных аналитических форм для фотометрического определения вольфрама относятся комплексы этого элемента с производными 2,3,7-триоксифлуорона, 8-оксихинолином, его метилированными и галоидированными производными, 8-меркаптохинолином, полифенолами, оксимами и гидроксамовыми кислотами [70, с.126-133].

Для определения урана большой интерес представляют реагенты, дающие с ним цветную реакцию в неводной среде. В качестве такого реагента наиболее часто применяют дибензоилметан, дающий с  $UO_2^{2+}$  оранжево-желтое устойчивое соединение. Для определения урана применяются и многие другие реагенты: тайрон, аскорбиновая кислота, салициламидоксим, салицилгидроксамовая кислота, резорцин, галловая кислота, хромотроповая кислота, диэтилдитиокарбамат натрия, 2-ацетоацетилпиридин, нитрозо-Р-соль, редуктон, изатиноксим, различные нафтолсульфокислоты, таннин, феррон, салициловая и сульфосалициловая кислоты, 8-оксихинолин и его производные, теноилтрифторацетон, морин и другие [193, с.523]. Взаимодействие урана с неокрашенными или слабоокрашенными органическими реагентами основано на образовании хромофор-

ных сочетаний U-O, U-S и т. д. Избирательность описанных методов значительно повышается при использовании комплексонов, связывающих мешающие элементы. Серосодержащими хелатообразующими реагентами, удобными для фотометрического определения урана, являются тиогликолевая кислота, тиомаleineвая кислота и диэтилдитиокарбаминат [276, с.408].

### 5.1. Степени окисления молибдена и вольфрама в разнолигандных комплексах

Было установлено, что интервал pH оптимальной комплексообразования и спектрофотометрические характеристики РЛК M(VI) и M(V) практически одинаковы. Идентичность электронных и ИК-спектров позволяет предполагать, что при взаимодействии с ДФ M(VI) восстанавливается до M(V) и в обоих случаях образуется одно и то же соединение M(V). Для выяснения и подтверждения степени окисления молибдена и вольфрама в полученных растворах были сняты спектры ЭПР последних на спектрометре JEOS-JES-PE-3x с рабочей частотой  $\nu=9400$  мгц в стеклянных капиллярах при 300К. Из всех валентных форм Mo только две, а именно  $Mo^{3+}$  и  $Mo^{5+}$  дают спектры ЭПР при комнатной температуре. Сигнал ЭПР  $Mo^{5+}$  приведен на рис.5.1.

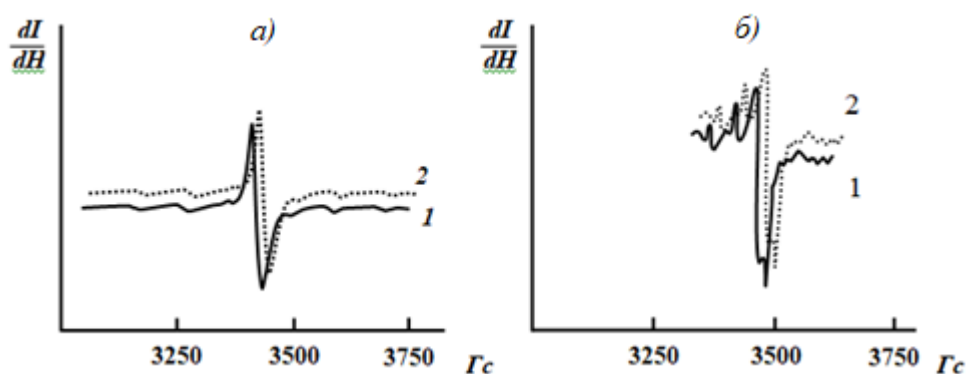


Рис.5.1.Сверхтонкое расщепление линии парамагнитного резонанса в растворах  
 а) 1-Mo(V)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub> 2-Mo(VI)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>  
 б) 1-W(VI)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub> 2-W(V)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>

Спектр имеет сложную форму, обусловленную тем, что у Mo существует несколько стабильных изотопов, из них два  $^{95}Mo$  и  $^{97}Mo$  имеют ядерный магнитный момент (спин ядра равен  $I=5/2$ ), взаимодействие с которым неспаренно-

го электрона Мо приводит к появлению 6 линий сверхтонкой структуры. Спектр Мо анизотропный, и похож на спектр  $V^{4+}$ , представленный на рис. 4.1. Спектр, представленный на рис.5.1, отражает анизотропию спектра с  $g_1=1.882$  и  $g_2=1.933$ . Если Мо(VI) и W(VI) сначала восстановить тиогликолевой кислотой, сульфатом гидроксиламина или  $SnCl_2$  до M(V), а затем прибавить ДФ, то по свойствам получаются такие же соединения, как и при взаимодействии Мо(VI) и W(VI) в кислой среде с этими реагентами.

Таким образом, M(VI) первоначально восстанавливается дитиолфенолами до M(V), последний затем вступает в реакцию комплексообразования.

## **5.2. Условия образования и экстракции комплексов Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

Физико-химическими методами исследованы РЛК Мо(V) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и Ам. Из гидрофобных аминов использованы *n*-С1-Ан, Ан, мАн, дАн, *o*-тол, *m*-тол, *n*-тол, *o*-, *m*- и *n*-ФДА, БА, АмРу, ДФГ, АФ<sub>1</sub>, АФ<sub>4</sub> и АФ<sub>8</sub>. Изучены РЛК W(V) с ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ и ДТБФ в присутствии гидрофобных аминов (*n*-АмРу, Ан, мАн, ДФГ, АФ<sub>1</sub>, АФ<sub>2</sub>, АФ<sub>3</sub>, АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub>) [167, с.173; 175, с.123; 176, с.191; 404, с.42; 405, с.10].

Методами физико-химического анализа исследованы РЛК U(VI) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и гидрофобными аминами. Из гидрофобных аминов использованы Ан, мАн, дАн, Фен, Дип, ДФГ, ТФГ, БА, АФ<sub>1</sub> и АФ<sub>3</sub>. Исследованы РЛК Mn(II) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТПФ) и Ам (Фен, БФен, Дип и АФ<sub>1</sub>- АФ<sub>6</sub>) [166, с.24, 170, с.83; 183, с.480].

**Влияние рН водной фазы на степень извлечения Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II).** Кислотность водной фазы создавали 1М растворами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также ацетатным буферным раствором. За равновесный рН принимали значение рН водной фазы после экстракции. Содержание Мо(V), W(V) и Mn(II) в органической фазе определяли фотометрически 8-гидроксихинолином, дитиолом и 8-меркаптохинолином соответственно [70, с.126, с.238; 180, с.66] после реэкстракции, а в водной - по разности. Результаты исследований показывают, что

полному переходу РЛК М(V) с ДФ и Ам в органическую фазу, соответствует рН 2.8-6.5 и 2.9-7.1 для Мо(V) и W(V) соответственно (рис.5.2).

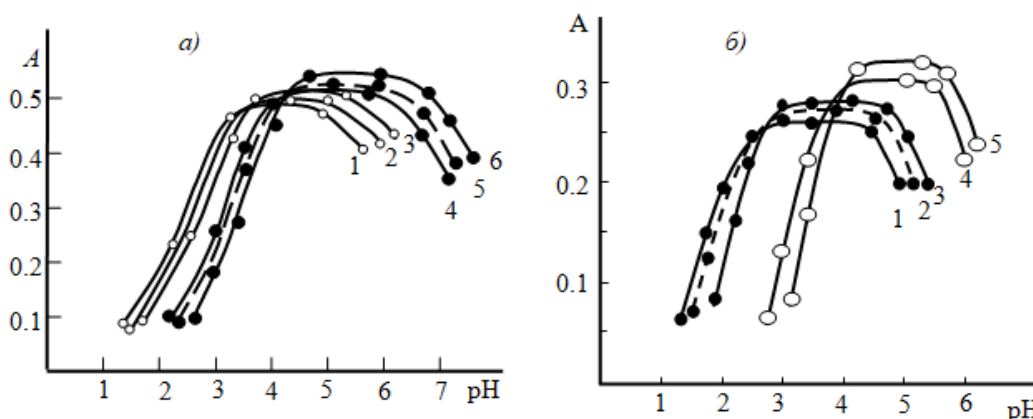


Рис.5.2. Зависимость светопоглощения РЛК молибдена (а) и вольфрама (б) от рН раствора

- а) 1. Мо(V)-ДТФ -*o*-тол, 2.Мо(V)-ДТФ -*m*-тол, 3. Мо(V)-ДТФ -*n*-тол  
 4. Мо(V)-ДТПФ -*o*-ФДА, 5. Мо(V) -ДТПФ-*m*-ФДА, 6-Мо(V) -ДТПФ -*n*-ФДА  
 б) 1.W(V)-ДТМФ-Ан, 2.W(V)-ДТМФ-мАн, 3.W(V)-ДТМФ-дАн 4. W(V)-ДТМФ-АФ<sub>4</sub>, 5. W(V)-ДТМФ-АФ<sub>5</sub>

$C_{Mo(V)} = 2.08 \times 10^{-5}$  М,  $C_{W(V)} = 1.09 \times 10^{-5}$  М,  $C_{ДФ} = (0.88-1.12) \times 10^{-3}$  М,  $C_{Ам} = (0.64-0.80) \times 10^{-3}$  М, КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $l = 0.5$  см.

Оптимальная область образования и экстракции РЛК U(VI) и Mn(II) находится при рН 3.6-7.0 и 5.3-7.5 соответственно (рис.5.3). С увеличением кислотности исходного раствора экстракция Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) возрастает, а при дальнейшем увеличении - постепенно уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением содержания ионизованной формы ДФ и, вероятнее всего в растворе они находятся в виде недиссоциированных молекул. При  $pH \geq 8$  комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с тем, что большинство гидрофобных аминов протонируются только в кислых растворах. С другой стороны увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов  $[M(ДФ)_2]^{4-}$  и комплексообразование усложняется. Наличие одного максимума светопоглощения в указанных пределах рН подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения. Анализируемый раствор не должен содержать окислителей (например,  $HNO_3$ ), вследствие большой склонности ДФ к окислению. При более высоких значениях рН процесс комплексообразования осложняется гидролизом.

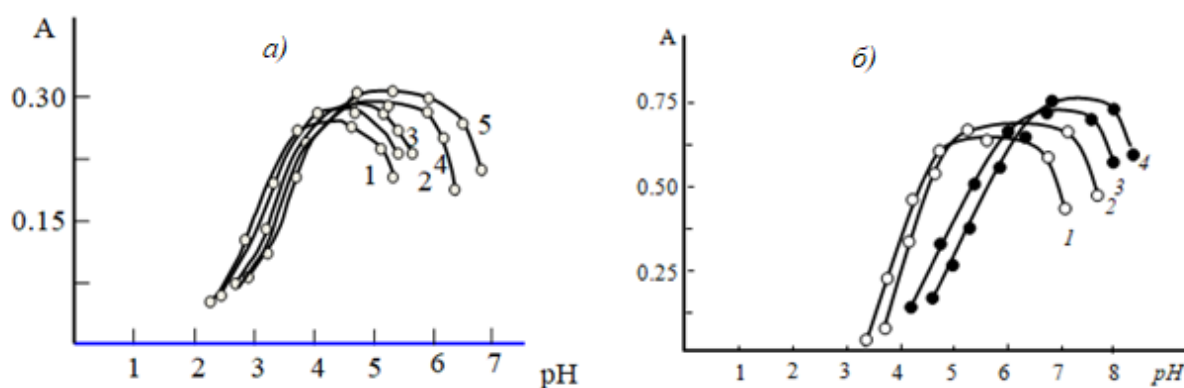


Рис.5.3. Зависимость оптической плотности РЛК урана (а) и марганца (б) от рН водной фазы

а) 1. U-ДТМФ-Ан, 2. U-ДТМФ-мАн, 3. U-ДТМФ-дАн, 4. U-ДТЭФ-ТФГ, 5. U-ДТЭФ-ДФГ

$C_{UO_2^{2+}} = 0.74 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{ДФ} = (0.88-1.00) \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{Ам} = (0.60-0.72) \times 10^{-3} \text{ M}$ , КФК-2,  $\lambda = 490 \text{ нм}$ ,  $l = 0.5 \text{ см}$ .

б) 1. Mn(II)-ДТФ-Фен, 2. Mn(II)-ДТФ-БФен, 3. Mn(II)-ДТМФ-Фен, 4. Mn(II)-ДТМФ - БФен

$C_{Mn(II)} = 3.63 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{ДФ} = 0.80 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{Ам} = (0.80-0.92) \times 10^{-3} \text{ M}$ , КФК-2,  $490 \text{ нм}$ ,  $l = 0.5 \text{ см}$ .

**Влияние растворителей.** Для экстракции РЛК исследованы неводные растворители:  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6H_5Cl$ , ксилолы, изобутанол, изопентанол, *n*-бутанол и их смеси. Эффективными растворителями для Mo(V), W(V) и U(VI) оказались  $CHCl_3$ ,  $C_2H_4Cl_2$  и  $CCl_4$ . Быстрое расслоение фаз и максимальное значение светопоглощения получены при экстракции РЛК хлороформом. Повторная экстракция показала отсутствие металла в водной фазе. Следовательно, практическое полное извлечение (97.2-99.8%) достигается однократной экстракцией (в случае  $C_2H_4Cl_2$  и  $CCl_4$  извлекается 96.2-97.3%). Наилучшими растворителями для РЛК Mn(II) оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Однократная экстракция хлороформом способствует извлечению 97.2-99.3% марганца в виде РЛК. Поэтому в качестве органического растворителя для экстракционно-фотометрического определения выбран  $CHCl_3$ . За счет экстракции органическими растворителями устраняется влияние посторонних ионов и понижается предел обнаружения фотометрических методов. Органические растворители, используемые для экстракции РЛК по степени экстракции располагаются в ряд хлороформ > четыреххлористый углерод > дихлорэтан >

*n*-ксилол > толуол > бензол > этилацетат > *n*-бутанол > изоамиловый спирт. При использовании в качестве органических растворителей ароматических и хлорпроизводных алифатических углеводородов РЛК U(VI)-ДФ-Ам экстрагируются практически полностью, а при использовании в качестве органических растворителей алифатических углеводородов - частично; образующиеся комплексы, в основном, остаются в водной фазе в виде осадка.

С увеличением длины алкильного радикала в молекулах ДФ скорость образования и экстракция комплексов постепенно уменьшаются, так как скорость перехода ДФ в водную фазу зависит от длины гидрофобного радикала молекулы. Определенных зависимостей между рК оснований, прочностью и экстракционной способностью РЛК обнаружить не удалось, поскольку указанные свойства зависят одновременно от многих факторов (основности лигандов, поляризационных свойств среды, дипольных моментов молекул и др.).

**Спектры поглощения.** Максимумы в спектрах поглощения при комплексообразовании Mo(V) и W(V) с ДФ и Ам находятся при 520-546 нм и 465-490 нм соответственно (рис. 5.4). ДФ максимально поглощают при 270 -280 нм. Батохромное смещение составляет 200-266 нм. Максимальное светопоглощение при комплексообразовании U(VI) с ДФ и Ам наблюдается при 430-478 нм (рис. 5.5). ДФ максимально поглощают при 270-280 нм. Батохромное смещение составляет 150-298 нм. Контрастность реакций достаточно высока: ДФ и Ам почти бесцветны, а комплексы - желтого и оранжевого цвета. Окраска как РЛК, так и ОЛК обусловлена переносом электронов от дитиолфенолят иона к иону металла, и эти комплексы являются комплексами с переносом заряда.

При введении Ам в растворе Mn(II)-ДФ образуется РЛК желто-коричневого цвета. Максимальное светопоглощение РЛК Mn(II)-ДФ-Ам наблюдается при  $\lambda=420-480$  нм (рис. 5.5). Сравнение кривых абсорбции для комплексных соединений марганца с ДФ и Ам показывает, что максимумы абсорбции комплексов и самих реагентов резко отличаются. Максимальная делокализация  $\pi$ -электронов реагента способствует батохромному смешению в образующихся РЛК.

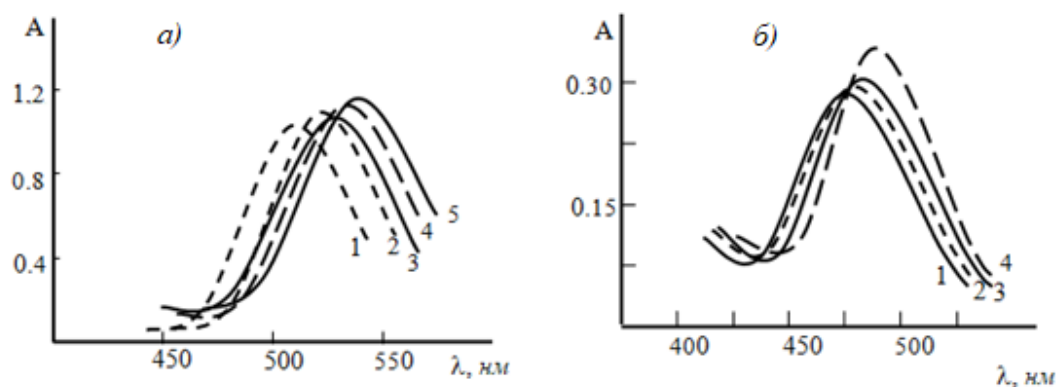


Рис.5.4. Спектры поглощения комплексов молибдена (а) и вольфрама (б) с ДФ и Ам

а) 1. Mo(V) - ДТБФ-БА, 2. Mo(V) - ДТБФ-ДФГ, 3. Mo(V) - ДТБФ-Ан, 4. Mo(V) - ДТБФ-мАн, 5. Mo(V) - ДТБФ - дАн

б) 1. W(V)-ДТМФ-Ан, 2. W(V)-ДТМФ-мАн, 3. W(V)-ДТМФ-дАн 4. W(V)-ДТЭФ-ДФГ

$C_{\text{Mo(V)}} = 2.08 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{W(V)}} = 1.09 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{ДФ}} = (0.88-1.12) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ам}} = (0.64 - 0.80) \times 10^{-3} \text{ M}$ , СФ-26,  $l=1\text{см}$ .

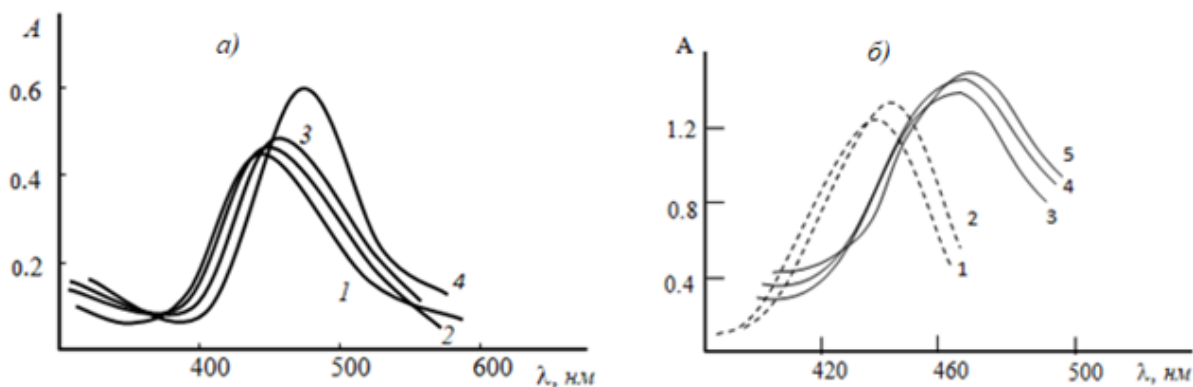


Рис.5.5. Спектры поглощения комплексов U(VI) и Mn(II) с ДТМФ и Ам

а) 1. U-ДТМФ-Ан, 2. U-ДТМФ-мАн, 3. U-ДТМФ-дАн, 4. U-ДТМФ-ДФГ

б) Mn(II)-ДТМФ-Фен (1), Mn(II)-ДТМФ-БФен (2), Mn(II)-ДТМФ-АФ<sub>2</sub> (3), Mn(II)-ДТМФ-АФ<sub>1</sub> (4) и Mn(II)-ДТМФ-АФ<sub>4</sub> (5)

$C_{\text{UO}_2^{2+}} = 0.74 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Mn(II)}} = 3.63 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ДТМФ}} = (0.80-1.00) \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ам}} = (0.60-0.92) \times 10^{-3} \text{ M}$ , СФ-26,  $l=1\text{см}$ .

**Влияние времени выдерживания и концентрации лигандов.** В водных и органических растворителях РЛК не разлагаются в течение 2-3 суток, а после извлечения в органическую фазу - больше месяца. Окраска комплексов возникает практически мгновенно, а максимальное светопоглощение достигается в течение 5-10 минут после добавления реагентов. Независимо от природы Ам



окраска комплексов развивается одинаково. Изменение температуры в пределах 10-70 °С не влияет на окраску комплексов.

Оптимальная концентрация ДФ, для образования и экстракции РЛК в зависимости от основности гидрофобных аминов меняется незначительно. Оптимальным условием образования и экстракции соединений Мо(V) и W(V) является концентрация  $(0.92-1.12) \times 10^{-3}$  моль/л ДФ и  $(0.64-0.88) \times 10^{-3}$  моль/л Ам. Необходимым условием образования и экстракции РЛК U(VI) является  $(0.88-1.12) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ДФ и  $(0.60-0.72) \times 10^{-3}$  моль/л - Ам. Для максимального связывания Mn(II) в ОЛК необходима  $0.80 \times 10^{-3}$  М концентрация ДФ, а для образования РЛК  $(0.80-0.96) \times 10^{-3}$  М-Ам. Ам играют роль внешнесферного лиганда и одновременно буфера. Дальнейшее увеличение концентрации ДФ и аминов не приводит к заметному изменению оптической плотности и экстракции комплексов.

В независимости от основности аминов и их природы оптимальным  $V_B/V_0$  является 5/5-80/5. При дальнейшем увеличении соотношения до 100/5, а в случае Ан, мАн и дАн до 110/5 извлечение Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) уменьшается незначительно. Этот факт позволяет использовать РЛК указанных элементов с ДФ и Ам для экстракционного концентрирования этих элементов.

### **5.3. Состав и строение разнолигандных комплексов Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

**Состав РЛК Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам.** Стехиометрические коэффициенты реакции взаимодействия Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам, устанавливали методом сдвига равновесия и подтверждали методом относительного выхода [63, с.187-192]. Оба метода показали, что соотношение реагирующих компонентов М:ДФ:Ам = 1:2:2 (рис.5.6 и 5.7). Некоторые аминфенолы входят в состав комплекса в дважды протонированном виде: в случае АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub> соотношение М:ДФ:АФ=1:2:1. В присутствии Дип и Фен образуется РЛК со смешанной координационной сферой, состава 1:1:1 для Мо(V) и 1:1:2 для Mn(II).

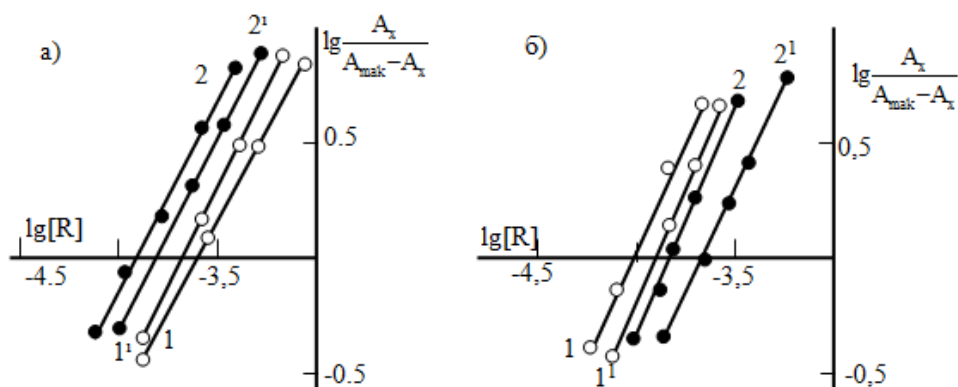


Рис.5.6. Определение соотношения компонентов в РЛК методом сдвига равновесия

1,1<sup>1</sup>-ДФ; 2,2<sup>1</sup>-Ам

а) 1,2-Мо-ДТБФ-Ан, 1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup>- Мо-ДТБФ-мАн;

б) 1,2-В-ДТМФ-Ан, 1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup>- В-ДТМФ-мАн

$C_{Mo} = 2.08 \times 10^{-5} M$ ;  $C_w = 1.09 \times 10^{-5} M$ ; СФ-26,  $l=1$  см.

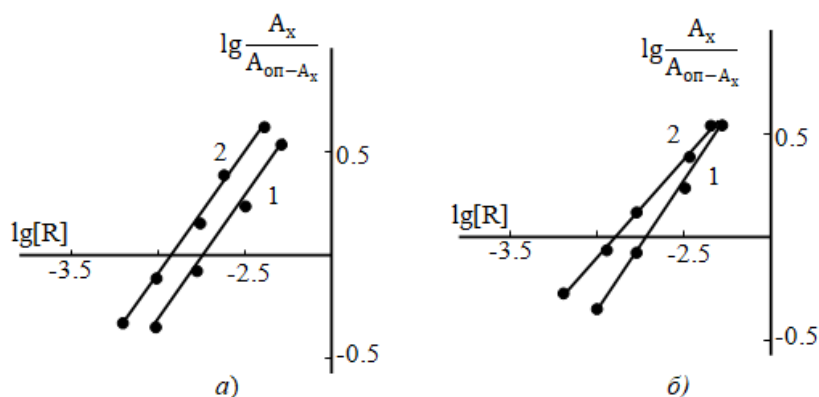


Рис.5.7. Определение состава комплексов методом сдвига равновесия для Mn(II) -ДТМФ-АФ<sub>2</sub> (а) и Mn(II)-ДТМФ-АФ<sub>4</sub> (б). 1- Mn : ДТМФ; 2- Mn : АФ  
 $C_{Mn} = 3.63 \times 10^{-5} M$ , СФ-26,  $\lambda=490$  нм,  $l = 1$  см

**ИК-спектроскопическое исследование РЛК Мо(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам.** Для выяснения механизма связей в дитиолфенолятно-аминных комплексах были изучены ИК-спектры выделенных комплексов и анилина (рис.5.8). В ИК-спектрах комплексов Мо-ДТМФ-Ан и W-ДТМФ-Ан кроме узкой полосы в области  $950-930 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей связи  $M=O$ , появляется несколько интенсивная полоса поглощения при  $1090 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии группировки  $M-OH$ . В ИК-спектре комплекса U(VI)-ДТМФ-Ан в области  $850-815 \text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы  $UO_2^{2+}$  [272, с.51]. Отсутствие интенсивной полосы при  $2580 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ДТМФ и появление в спектрах

комплексов двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону коротких частот, говорит о том, что одна из тиольных групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при  $3450\text{ см}^{-1}$  показывает, что -ОН группа образует связь с комплексообразователем. Обнаружение полос поглощения при  $2380\text{-}2260\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие протонированного Ам [59, с.141; 272, с.30, с.40]. Полосы поглощения при  $690\text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационному колебанию бензольного кольца. В ИК-спектрах комплексов наблюдается полоса поглощения при  $625\text{-}615\text{ см}^{-1}$ , отвечающие  $\nu_{\text{M-S}}$ .

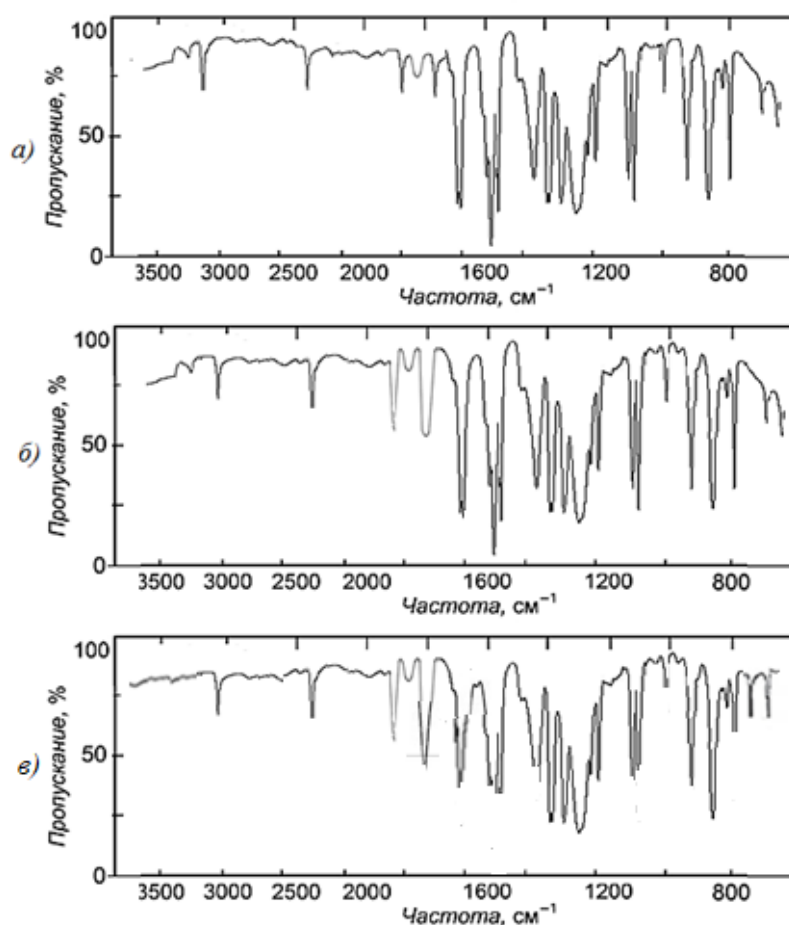


Рис.5.8. ИК-спектры комплексов Мо-ДТМФ-Ан (а), W-ДТМФ-Ан (б) и U-ДТМФ-Ан (в)

Предполагается, что катион  $\text{MO}(\text{OH})^{2+}$  в комплексах Мо и W связан валентной связью с кислородом -ОН группы, и координационной связью с серой одной из -SH групп, образуя пятичленный цикл. Вытеснения катионами металлов гидроксильных протонов молекул ДФ может быть объяснена только координацией атома кислорода гидроксильной группы и сильным смещением элек-

тронной плотности связей М–О от атома кислорода, а также образованием дополнительной дативной  $\pi$ -связи со стороны атома кислорода  $M=O \leftarrow N$ , благодаря чему увеличивается положительный заряд на гидроксильном атоме водорода и соответственно возможность его отщепления в виде протона. Чем меньше размер катиона и выше его заряд, тем вероятнее вытеснение гидроксильных протонов ДФ. Предполагается, что катион  $UO_2^{2+}$  в комплексах связан валентной связью с кислородом и координационной связью с серой одной из -SH групп реагента, а катион  $Mn^{2+}$  наоборот (связан валентной связью с серой и координационной связью с кислородом). Механизм образования ионных ассоциатов можно представить так: ионы комплексообразователей при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного Ам.

**Термогравиметрическое исследование комплекса Мо(V) с ДТМФ и ДФГ.** По характеру кривой термогравиметрии видно, что термическое разложение комплекса протекает в три стадии: при 60-80 °С улетучивается вода. Убыль массы на первой стадии составляет 3.88%. Видимо, в кристаллогидратах комплексов две молекулы воды являются внешнесферными, о чем свидетельствует невысокая температура дегидратации. В интервале температур 480-560°С потеря массы составляет 45.8 % (вторая стадия) и, вероятнее всего, связана с разрушением связей в координационном соединении и удалением связанного в комплекс ДФГ и продуктов его горения, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Последний этап разложения находится в диапазоне температуры 570-760°С и обусловлен интенсивными экзотермическими эффектами. Убыль массы составляет 36.4 %- разлагается ДТМФ. Конечным продуктом термолиза комплекса является  $MoO_3$ . Общая потеря массы в интервале температур 50-900 °С составляет 70 % (рис.5.9).

**Исследование комплекса Мо(V)-ДТМФ-Дип методом рентгенструктурного анализа.** Комплекс Мо(V)-ДТМФ-Дип выделен в твердом виде и исследован методом рентгенструктурного анализа. 0.852 г  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (1 ммоль) растворяли в воде и добавляли 40 см<sup>3</sup> этанольного раствора ДТМФ

(0.173g (1 ммоль). Раствор перемешивали в течение 20 мин при 50 °С. К полученному раствору окрашенного в красный цвет при перемешивании добавляли 40 см<sup>3</sup> этанольного раствора Дип (0.156 г, 1 ммоль). Раствор перемешивали в течение 1 часа при 20 °С и оставляли в водяной бане в течение 3 час. Раствор оставили при комнатной температуре.

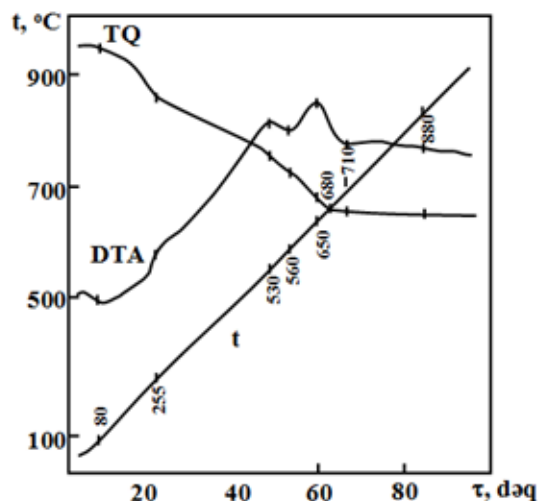


Рис. 5.9. Термограмма комплекса Мо(V)-ДТМФ-ДФГ

Призматические кристаллы розового цвета выпадали через 24 часа, после чего их отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Масса продукта составила 0.025 г (86.5%). Полученное соединение, нерастворимой в воде и многих органических растворителях. В минеральных кислотах он растворяется с разрушением комплекса.

Исследование монокристалла рентгенструктурным методом анализа проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda=0.71073$  Å, графитовый монохроматор, φ и ω-сканирование). В ре-агентах по комплексу программ SHELXTL использовано 8124 независимых отражений. Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента приведены в табл.5.1. Структура комплекса расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-2001. Водородные атомы соединенные с атомами углерода определены по программе HAAD.

Комплекс мономерный и центральный атом координируется шестью атомами доноров. Донорное окружение молибдена в исследуемом комплексе сос-

тавляет два атома азота, три атома кислорода и один атом серы ( $\text{MoO}_3\text{SN}_2$ ). Молекулярная структура этого мооядерного тройного комплекса изображена на рис.5.10, а выбранные длины и углы связей приведены в табл. 5.2.

**Таблица 5.1**

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса  $[\text{Mo}(\text{ДТМФ})(\text{Дип})]$

Эмпирическая формула	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{S}_2$
Молекулярный вес	455.48
Температура, К	298
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	триклинный
Пространственная группа	P-1
Параметры ячейки,	$a = 7,2566(2), b = 7,8445(4), c = 13,97561(7)$
Размеры кристалла, мм	$0.30 \times 0.18 \times 0.164$
Углы, град.	$a=79.48^\circ \quad \beta=9.53^\circ \quad \gamma=69.48^\circ$
$V, \text{Å}^3$	815.32(6)
Z	2
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.4243
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.690
S	1.030
F(000)	415
Измерено отражений	8124
Число независимых отражений	3411
GOOF	1.030
Область сбора данных по $\theta$ , град.	3.12-27.31
R-фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0324, $wR2=0.1075$
R-фактор (F2 для всех отражений)	0,0385, $wR2=0.1073$
Количество определенных параметров	198
Интервалы индексов отражений h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -18 \leq l \leq 12$
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.688, 0.765
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}, \text{e} \cdot \text{Å}^3$	0.198 и - 0.254

Координационное окружение молибдена представляет собой искаженный тетраэдр, включающий два атома азота дипиридила, один атом кислорода и один атом серы ДТМФ и два атома кислорода группы  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$ , что согласуется с данными колебательной и электронной спектроскопии. Кристаллическое строение состоит из дискретных мооядерных молекул. Атом кислорода группы -ОН в группировке  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}(\text{O}2)$  и один из атомов азота дипиридила (N1) расположены в аксиальном положении. Атом кислорода (O1) и один атом серы (S1) ДТМФ, второй атом кислорода (O3) в группировке  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$  и второй атом азота дипиридила (N2) расположены в экваториальном положении.

При исследовании надмолекулярной кристаллической структуры комплекса между его молекулами не было обнаружено межмолекулярных взаимодействий - водородных связей или  $\pi$ - $\pi$ -стекинга.

**Таблица 5.2**

Длины связей ( $\text{Å}$ ) и величины валентных углов ( $^\circ$ ) между ними в комплексе  $\text{Mo}(\text{ДТМФ})(\text{Дип})$

Связь	d, Å	Угол	$\theta$ , °
Mo1-N1	2.023(2)	O1-Mo1-S1	79.41(3)
Mo 1-N2	2.186(2)	O1-Mo1-O2	87.08(9)
Mo 1-O1	2.128(3)	S1-Mo1-N1	93.19(6)
Mo 1-S1	2.283(2)	N1-Mo1-N2	85.54(5)
Mo 1-O2	2.0175(2)	O2-Mo1-N2	88.35(6)
Mo 1-O3	1.6924(1)	O1-Mo1-N1	93.24(9)
		O2-Mo1-S1	87.28(8)
		O2-Mo1-N1	171.06(5)
		O1-Mo1-N2	182.23(4)
		S1-Mo1-N2	104.32(6)
		O2-Mo-O3	91.25(3)
		O3-Mo-N2	78.45(2)
		O3-Mo-N1	87.68(3)
		O3-Mo-S1	179.56(3)
		O3-Mo-O1	102.53(4)

примечание: код симметрии: -x, y, 1/2-z

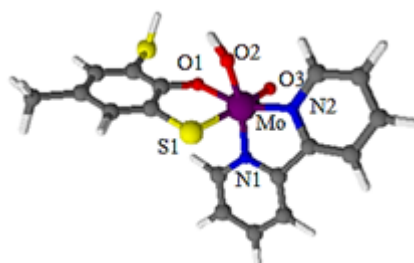


Рис.5.10. Молекулярная структура комплекса  $\text{Mo}(\text{ДТМФ})(\text{Дип})$

#### 5.4. Механизм образования разнолигандных комплексов $\text{Mo}(\text{V})$ , $\text{W}(\text{V})$ , $\text{U}(\text{VI})$ и $\text{Mn}(\text{II})$

Для выяснения механизма процесса комплексообразования необходимо определить число вытесняемых ионов водорода и комплексообразующую форму комплексообразователя. ДФ при оптимальных условиях комплексообразования находятся в анионной  $\text{H}_2\text{R}^-$  форме.  $\text{Mo}(\text{V})$ ,  $\text{W}(\text{V})$ ,  $\text{U}(\text{VI})$  и  $\text{Mn}(\text{II})$  с рассматриваемыми реагентами взаимодействуют в широком интервале pH (от 1.5 до

6.5), поэтому было основание предположить, что элементы в растворе могут находиться в гидролизованной форме. Представлялось необходимым установить, в какой форме указанные элементы взаимодействуют с реагентами. Для этого по методу Назаренко были выполнены расчеты числа вытесняемых протонов для реагентов ДТЭФ и ДТПФ. Равновесную концентрацию комплексообразующих ионов молибдена и вольфрама определяли с учетом констант гидролиза:

$$[MO^{3+}] = \frac{C_{M(V)} - C_k}{1 + \frac{K_1}{[H^+]}}; [MO(OH)^{2+}] = \frac{C_{Me(V)} - C_k}{1 + \frac{[H^+]}{K_1}}; [MO(OH)_2^+] = \frac{C_M - C_k}{1 + \frac{[H^+]}{K_1'} + \frac{[H^+]^2}{K_1' \cdot K_1''}} \quad (5.1)$$

Константы гидролиза молибдена:  $K_1=0.65$ ,  $K_2=0.18$ ,  $K_3=0.03$ ; константы гидролиза вольфрама  $K_1=0.15$ ,  $K_2=0.052$ .

Было использовано уравнение

$$-lgB = qnрН + lg \frac{K_H}{(K_0 \dots K_n)^q} \quad (5.2)$$

где

$$B = \frac{[MO(OH)_i]^{2-i} [C_R - qC_R]^q [C_{Am} - pC_k]^p}{C_k \left(1 + \frac{[H^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[H^+]}\right)^q \left(1 + \frac{K_{np}}{[H^+]}\right)^p} \quad (5.3)$$

Равновесную концентрацию комплекса ( $C_k$ ) находили спектрофотометрически по соотношению (3.5). На основе полученных данных строили графическую зависимость  $lgB$  от  $pH$ . Из графика зависимости  $-lgB$  от  $pH$  видно, что целочисленное значение  $n$  тангенса угла наклона прямой ( $2n = 2$ ) наблюдается для ионов  $MO(OH)^{2+}$ . Значит комплексообразующей формой  $Mo(V)$  и  $W(V)$  является  $MO(OH)^{2+}$ . При этом из каждой молекулы ДФ вытесняется по одному протону в интервале  $pH$  3.2-4.0 (табл. 5.3).

Комплексообразующая форма  $U(VI)$  и число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДФ установлены методом Назаренко, основанный на анализе зависимостей  $A=f(pH)$ . При этом все вычисления производили по уравнению



Расчеты проводили по формуле

$$-lgB = qnрН + \frac{lgK_H}{(K_0 \dots K_n)^q} \quad (5.4)$$

где



$$B_{UO_2^{2+}} = \frac{[UO_2^{2+}](C_R - qC_k)^q (C_{Am} - pC_k)^p}{C_k \left(1 + \frac{[H]^+}{K_{1\Gamma}}\right) \left(1 + \frac{K_{1\Gamma}}{[H]^+}\right)^q \left(1 + \frac{[H]^+}{[K_{np}]}\right)^p} \quad (5.5)$$

$$B_{UO_2(OH)^+} = \frac{[UO_2^{2+}](C_R - qC_k)^q (C_{Am} - pC_k)^p}{C_k \left(1 + \frac{[H]^+}{K_{2\Gamma}} + \frac{[H]^+}{K_{1\Gamma} \cdot K_{2\Gamma}}\right) \left(1 + \frac{K_{1\Gamma}}{[H]^+}\right)^q \left(\frac{[H]^+}{[K_{np}]}\right)^p} \quad (5.6)$$

**Таблица 5.3**

Влияние pH на образование разнолигандного комплекса Mo(V) с ДТЭФ и Ан.  $C_{Mo(V)} = 2.16 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C_{ДТЭФ} = 0.88 \cdot 10^{-3} M$ ,  $C_{Ан} = 0.96 \cdot 10^{-3} M$ ;  $A_{np} = 1.17$ , pH 4.6,  $\lambda = 630$  нм,  $l = 1$  см,  $\mu = 0.1$ ,  $t = 20 \pm 1^\circ C$ .

pH	A	$C_k \cdot 10^5$	$[MoO^{3+}]$ $10^6$	$[MoO(OH)^{2+}]$ $10^5$	$[MoO(OH)_2^+]$ $10^5$	-lgB		
						по $MoO^{3+}$	по $MoO(OH)^{2+}$	по $MoO(OH)_2^+$
3.2	0.28	0.628	0.332	0.388	1.65	11.23	10.45	10.36
3.4	0.44	0.686	0.265	0.471	1.58	11.54	10.78	10.21
3.6	0.68	0.745	0.197	0.451	1.23	11.92	10.97	10.03
3.8	0.92	0.804	0.111	0.599	0.71	12.25	11.05	10.05
4.0	1.08	0.862	0.059	0.441	0.51	12.58	11.12	9.94

Равновесную концентрацию комплексообразующих ионов урана определяли с учетом констант гидролиза ( $K_{1\Gamma} = 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{2\Gamma} = 6.3 \cdot 10^{-7}$ ).

$$[UO_2^{2+}] = \frac{C_V - C_K}{1 + \frac{K_{1\Gamma}}{[H]^+}}; \quad [UO_2(OH)^+] = \frac{C_V - C_K}{1 + \frac{[H]^+}{K_{1\Gamma}}} \quad (5.7)$$

Зависимость  $-lgB - qpH$  является прямолинейной, а тангенс угла наклона имеет целочисленное значение ( $2n = 2$ ) в случае участия в комплексообразовании катиона  $UO_2^{2+}$  (рис. 5.11). Таким образом, комплексообразование идет с вытеснением одного протона из каждой молекулы ДФ.

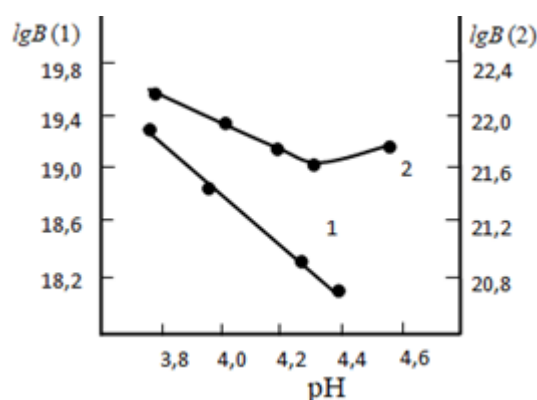


Рис.5.11. Влияние pH на образование РЛК U(VI)-ДТЭФ-АФ<sub>1</sub> 1- $UO_2^{2+}$ ; 2- $UO_2(OH)^+$

pH начала осаждения гидроксида уранила -5, а pH полного осаждения - 8. Катион  $Mn^{2+}$  подвержен гидролизу в незначительной степени. pH начала осаждения  $Mn(OH)_2$  равна 8.7, а pH полного осаждения -10-14 [208, с.138]. ДФ дос-

таточно сильные восстановители, поэтому окисление Mn(II) не возможно. Таким образом, Mn(II) в комплексах находится в негидролизованном состоянии. Определение числа вытесняемых ионов водорода при реакции проводили расчетно-графическим методом [63, с.208]. Число протонов, вытесняемых марганцем из одной молекулы ДФ, оказалось равным 1.

Для реэкстракции Mo(V) в основном использовали водные растворы NH<sub>3</sub>. Начиная с pH 6.5-7.0 реэкстракция из органической фазы происходит постепенно. С увеличением концентрации NH<sub>3</sub> извлечение Mo(V) в водную фазу происходит довольно быстро. При использовании 0.3-0.4М NH<sub>4</sub>OH (или же pH 7.2-8.0) степень реэкстракции достигает 99%. Из органической фазы вольфрам реэкстрагировали разбавленными кислотами H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1:3) или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4). Опыты показали, что для 98-99 % реэкстракции необходимо встряхивать органическую фазу с равным объемом растворов 0.2М HCl и пергидроля в отношении 1:1. РЛК Mo(V), W(V) и Mn(II) с ДФ и Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание металла, Ам, S и C (табл.5.4). Результаты химического анализа хорошо соотносятся с вычисленными значениями и подтверждают состав полученных комплексов, найденными спектрофотометрическими методами.

**Таблица 5.4**

Результаты химического анализа РЛК

Комплекс	С вычетом % содержания компонентов амина				
	%	Am	S	C	M
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	Найдено	43.12	13.05	24.53	9.85
	Вычислено	43.19	13.10	24.56	9.82
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	Найдено	27.89	16.60	31.27	12.43
	Вычислено	27.82	16.64	31.20	12.48
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	22.41	15.39	29.03	22.25
	Вычислено	22.44	15.44	28.95	22.19
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	Найдено	39.67	11.94	22.58	17.20
	Вычислено	39.62	12.02	22.53	17.27
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	Найдено	50.13	17.30	19.46	7.43
	Вычислено	50.13	17.30	19.46	7.43
[Mn(ДФМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )	Найдено	41.85	18.76	24.62	8.38
	Вычислено	41.95	18.71	24.56	8.41

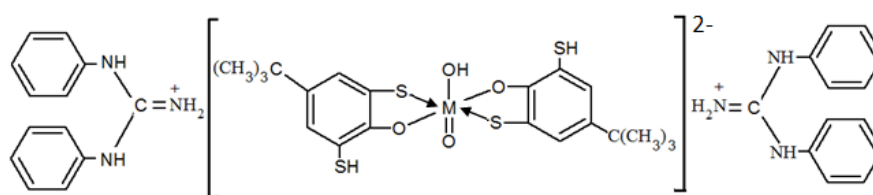
Элементный анализ проводили также с помощью элементного анализатора TruSpec (Leco) (табл. 5.5).

Таблица 5.5

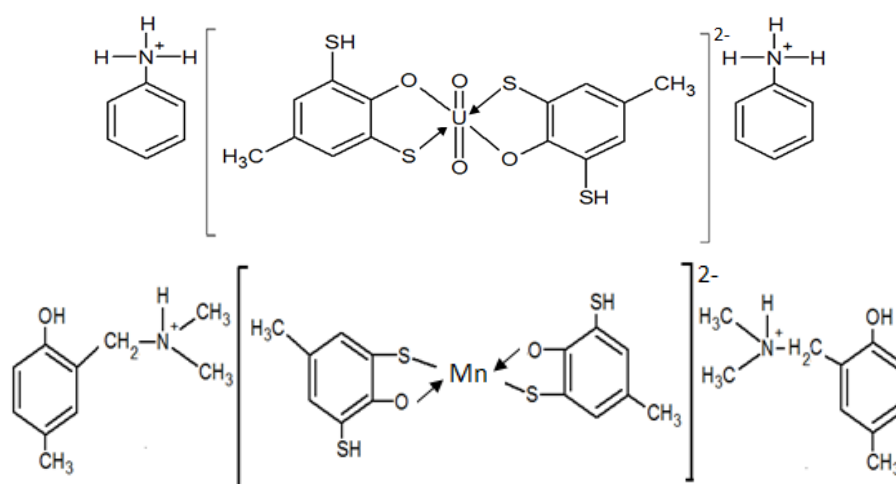
## Результаты элементного анализа РЛК Mn(II)

Комплекс	%	M	S	C	N	H	O
[Mn(ДТМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	Найдено	9.45	10.86	63.45	9.49	3.79	2.96
	Вычислено	9.38	10.93	63.55	9.56	3.75	2.73
[Mn(ДТМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	Найдено	10.29	11.87	60.42	10.48	3.97	2.97
	Вычислено	10.22	11.91	60.30	10.42	4.09	2.98

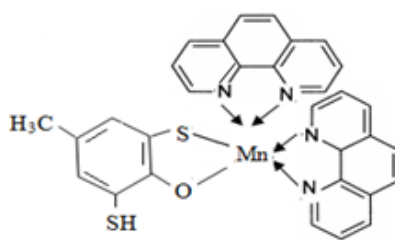
Учитывая соотношение компонентов в образующихся комплексах, число вытесняемых протонов, ионную форму металла и реагентов, можно представить вероятную структуру экстрагируемых комплексов Mo(V), W(V) на примере [MO(OH)(ДТБФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>.



Предполагается, что внешнесферные РЛК образуются следующим образом. Ионы уранила взаимодействуют с двумя молекулами ДФ образуя двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного амина. На основании соотношения реагирующих компонентов в образующихся комплексах, числа вытесняемых водородных ионов и ионной формы комплексообразователя, можно представить вероятную структуру РЛК на примере UO<sub>2</sub>-ДТМФ-Ан и Mn-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>:



Структура РЛК Mn(II) со смешанной координационной сферой может быть представлены на примере Mn(ДТМФ)(Фен)<sub>2</sub>:

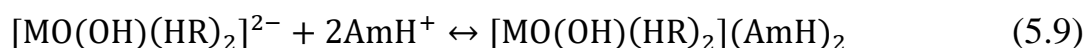
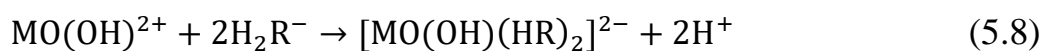


Произведенные расчеты [48, с.2007] показали, что в органической фазе РЛК не полимеризуются и в условиях проведения реакции существуют в мономерной форме ( $\gamma=1.02-1.21$ ).

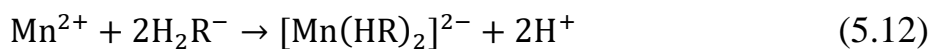
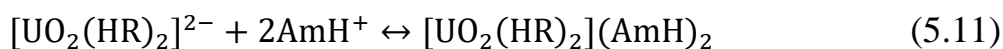
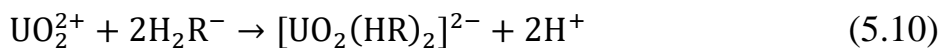
### 5.5. Химико-аналитические характеристики комплексов Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

На основе данных спектрофотометрических исследований найдены молярные коэффициенты поглощения, двухфазные константы устойчивости, а также константа равновесия и экстракции РЛК. Истинные значения молярных коэффициентов поглощения определены методом Комаря. Молярные коэффициенты поглощения составляют  $(4.32-5.41) \times 10^4$ ,  $(2.25-3.98) \times 10^4$ ,  $(2.68-3.82) \times 10^4$  и  $(2.45-3.72) \times 10^4$  для РЛК Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) соответственно (табл. 5.6-5.8). С увеличением основности аминов молярные коэффициенты поглощения комплексов увеличиваются. Для Mn(II) характерно координационное число 6, что соответствует октаэдрическому расположению связей. Соединения Mn(II) парамагнитны. Комплексы металлов с Фен и БФен обычно более прочные и интенсивно окрашены, чем комплексы с Дип. Расширение сопряжения за счет включения еще одного ароматического кольца в случае Фен и БФен создает энергетически более выгодные орбитали для образования обратной  $\pi$ -связи [236, с.2094].

Двухфазные константы устойчивости определены методом пересечения кривых [63, с.200]. При комплексообразовании РЛК Mo(V) и W(V) происходят следующие реакции:



Реакции комплексообразования урана и марганца можно представить следующими уравнениями



Константы равновесия реакции и экстракции рассчитаны по формулам:

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[\text{AmH}^+] \quad \text{и} \quad \lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{H}_2\text{R}^-] - 2\lg[\text{AmH}^+] \quad (5.14)$$

В случае АФ<sub>4</sub>, АФ<sub>5</sub> и АФ<sub>6</sub> константа равновесия и экстракции рассчитана по формулам:

$$\lg K_p = \lg D - \lg[\text{AmH}^+] \quad \text{и} \quad \lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{H}_2\text{R}^-] - \lg[\text{AmH}^+] \quad (5.15)$$

Константы экстракции РЛК с гетероциклическими аминами

$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - \lg[\text{H}_2\text{R}^-] - 2\lg[\text{Am}] \quad (5.16)$$

Величины  $K_p$  и  $K_{\text{эк}}$  вычисленные по формулам (5.14-5.16) приведены в табл. 5.7-5.9.

## 5.6. Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов

Чтобы проследить зависимость между кислотно-основными свойствами комплексообразующих ФАГ и рН аналитической реакции с Мо(V) и W(V), было проведено сопоставление величин  $\Delta pK_1$  и  $\Delta pH_{50}$ . Как установлено ранее, уменьшение кислотных свойств ( $\Delta pK_1$ ) реагента приводит к сдвигу рН ( $\Delta pH_{50}$ ) комплексообразования в более слабокислую область (табл. 5.6, рис. 5.12).

С увеличением рК реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений с М(V) линейно увеличивается (рис.5.13).

Для комплексов молибдена

$$\Delta pH_{50} = 0.945 \times \Delta pK_1 - 0,056 \quad (5.17)$$

или

$$\Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0,056}{0,945} \quad (5.18)$$

Для комплексов вольфрама:

$$\Delta pK_1 = 1.125(\Delta pH_{50})^{1.132} \quad (r=0.985) \quad (5.19)$$

или

$$\Delta pH_{50} = \left( \frac{\Delta pK_1}{1.125} \right)^{0.895} \quad (5.20)$$

**Таблица 5.6**

Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ДФ и АН

	H <sub>3</sub> R	pK <sub>SH</sub>	Δ pK <sub>SH</sub>	pH <sub>50</sub>	Δ pH <sub>50</sub>	lgβ	ε	σ <sub>n</sub>
Молибден	H	6.30	0.0	2.56	0.00	6.72	4.75	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	3.02	-0.46	8.92	5.11	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	3.12	-0.56	9.68	5.05	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	3.20	-0.54	10.11	4.85	-0.170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	3.29	-0.58	10.44	5.18	-0.197
Вольфрам	H	6.30	0.0	2.42	0.00	6.18	2.25	0
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.72	-0.42	2.84	-0.42	8.33	2.73	-0.126
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.84	-0.54	2.92	-0.50	8.95	2.56	-0.151
	-CH <sub>3</sub>	6.92	-0.62	2.99	-0.57	9.37	2.45	-0.170
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98	-0.68	3.07	-0.65	9.68	2.86	-0.197

Корреляционные зависимости между величинами lgβ и pK<sub>1</sub>, выражаются следующими уравнениями:

для комплексов молибдена

$$pK_{SH} = 5,09 + 0,1811lg\beta \quad \text{или} \quad lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5,09}{0,181} \quad (5.21)$$

для комплексов вольфрама

$$pK_{SH} = 5,04 + 0,1751lg\beta \quad \text{или} \quad lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5,12}{0,192} \quad (5.22)$$

С увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения увеличивается (рис.5.14). Корреляционная зависимость имеет вид:

для комплексов молибдена:

$$\epsilon = 4,75 + 0,0078M(X) \quad R^2 = 0,9856 \quad (5.23)$$

для комплексов вольфрама:

$$\epsilon = 2,25 + 0,0107M(X) \quad R^2 = 0,9856 \quad (5.24)$$

Нами установлено, что значения pH<sub>50</sub> комплексообразования и pK<sub>SH</sub> коррелируют с константами Гаммета. Корреляционные зависимости имеют вид:

для молибдена:

$$pH_{50} = 2,56 - 3,72 \sigma_n \quad (r=0,9832) \quad pK_{SH} = 6,28 + 3,48 \sigma_n \quad (r=0,9805) \quad (5.25)$$

для вольфрама:

$$pH_{50} = 2,42 - 3,36 \sigma_n \quad (r=0,9768) \quad pK_{SH} = 6,31 + 3,46 \sigma_n \quad (r=0,9793) \quad (5.26)$$

Введение в структуру реагента электронодонорных заместителей приводит к смещению pH комплексообразования в более слабодиссоциирующую область.

Для РЛК урана были получены следующие корреляционные зависимости (рис. 5.15):

$$\Delta pH_{50} = 0.758 \times \Delta pK_1 - 0.045 \text{ или } \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.045}{0.758} \quad (5.27)$$

$$pK_{SH} = 4.21 + 0.189 \lg\beta \text{ или } \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 4.21}{0.189} \quad (5.28)$$

$$\varepsilon = 2.42 + 0.013M(X) \quad R^2 = 0.9856 \quad (5.29)$$

$$pH_{50} = 2.65 - 2.93\sigma_n \quad (r=0,985) \quad (5.30)$$

$$pK_{SH} = 6.31 + 3.42\sigma_n \quad (r=0,984) \quad (5.31)$$

Установленные корреляции подтверждают, что свойства полученных комплексов зависят от природы ионов комплексообразователей и кислотно-основных свойств - SH групп реагентов. С уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов увеличивается, а  $pH_{\text{опт}}$  и  $pH_{50}$  сдвигаются в более слабокислую область.

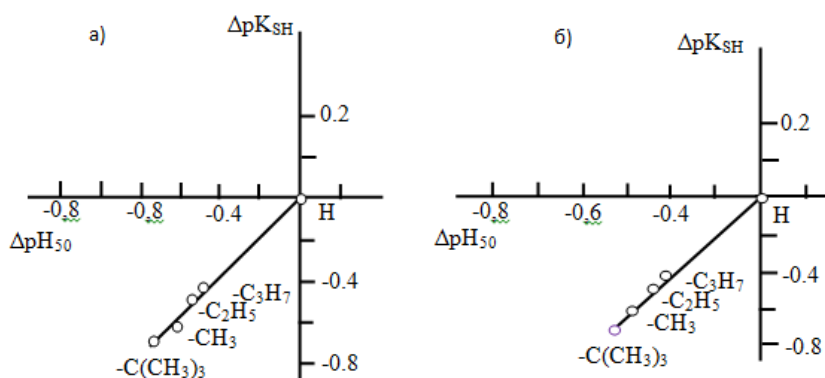


Рис. 5.12. Корреляция между  $\Delta pK_{SH}$  и  $\Delta pH_{50}$  для комплексов Mo(V)-ДФ-Ан (а) и W(V)-ДФ-Ан (б)

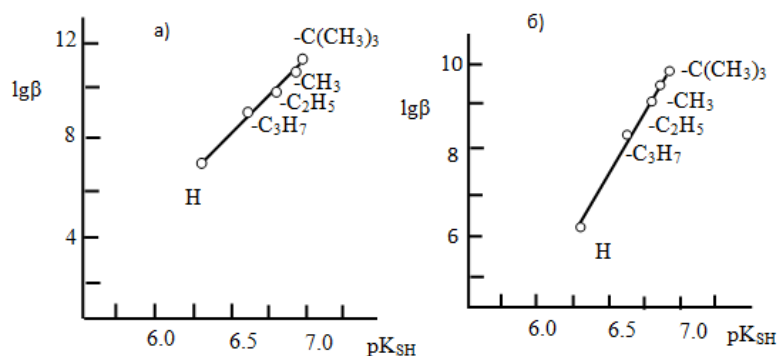


Рис. 5.13. Корреляция между  $\lg\beta$  и  $(pK_{SH})$  для комплексов Mo(V)-ДФ-Ан(а) и W(V)-ДФ-Ан (б)

Установлено, что степень экстракции комплексов урана коррелирует с  $pK_{NH^+}$ .

$$R = 95.18 + 0.42pK_{NH^+}. \quad (5.32)$$

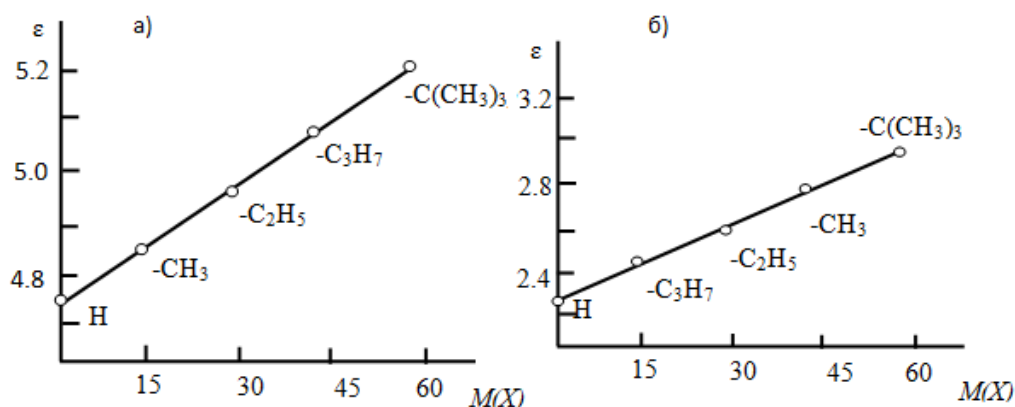


Рис. 5.14. Корреляция между молярной массой заместителя  $M(X)$  и молярным коэффициентом поглощения для комплексов Mo(V)-ДФ-Ан (а) и W(V)-ДФ-Ан (б)

Сопоставление констант равновесия  $\lg K_p$  и экстракции комплексов  $\lg K_{эк}$  урана с  $pK_1$  реагентов указывает на существование корреляционной зависимости между этими величинами (рис.5.15), которая описывается уравнениями

$$\lg K_{эк} = \frac{pK_1 - 0.361}{0.565} \quad (5.33)$$

$$\lg K_p = \left( \frac{pK_1}{1.95} \right)^{1.425} \quad (5.34)$$

Для РЛК марганца были получены следующие корреляционные зависимости (рис.5.16):

$$\Delta pH_{50} = 0.725 \times \Delta pK_1 - 0.064 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.064}{0.725} \quad (5.35)$$

$$pK_{SH} = 4.98 + 0.152 \lg \beta \quad \text{или} \quad \lg \beta = \frac{pK_{SH} - 4.98}{0.152} \quad (5.36)$$

$$\epsilon = 3.34 + 0.0074 M(X) \quad R^2 = 0.9856 \quad (5.37)$$

$$pH_{50} = 4.35 + 2.87 \sigma_n \quad (r = 0.9788) \quad (5.38)$$

Установлено, что степень экстракции комплексов коррелируют с  $pK_{NH^+}$  гидрофобных аминов. Введение заместителей различной электронной природы и структуры во фрагмент реагента изменяет кислотно-основные свойства ФАГ реагента и оптимальные условия комплексообразования реагентов с элементами.



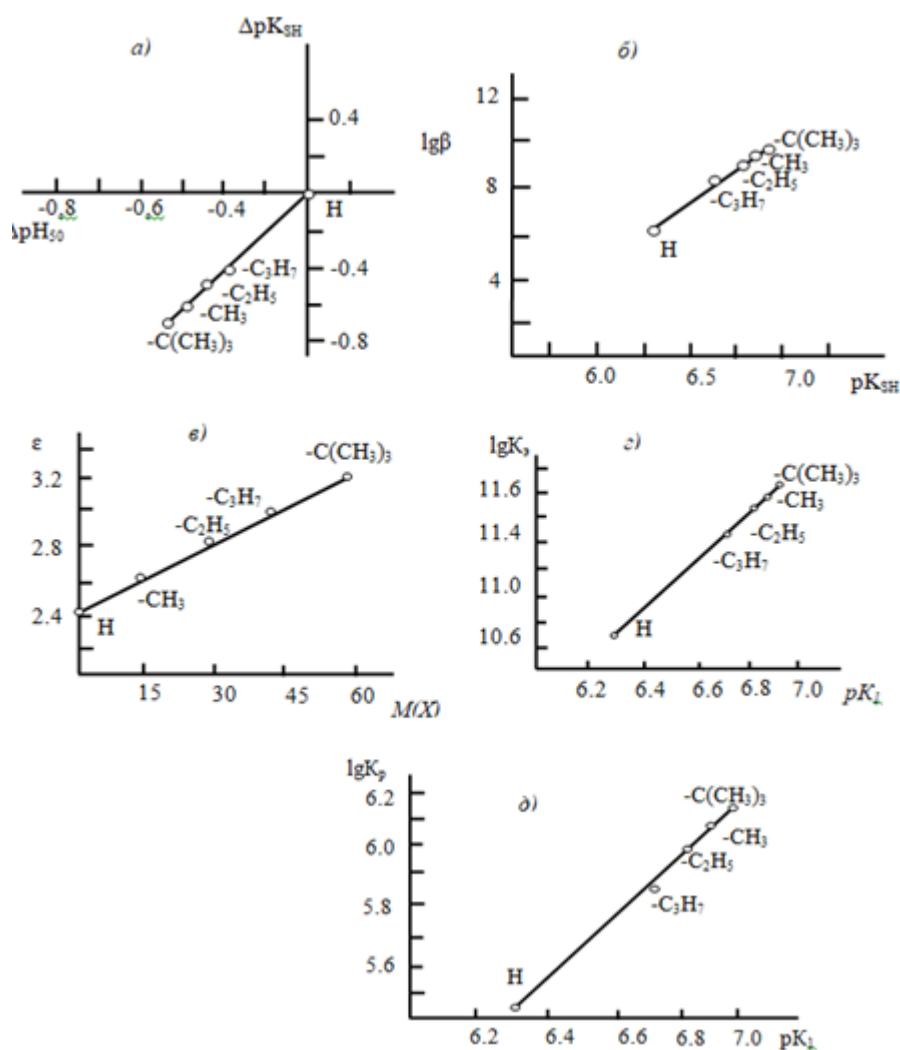


Рис. 5.15. Корреляция между  $\Delta pK_{SH}$  и  $\Delta pH_{50}$ (а),  $lg\beta$  и  $pK_{SH}$  (б); молярной массой заместителя ( $M(X)$ ) и молярным коэффициентом поглощения (в);  $lgK_{эК}$  и  $pK_1$ (г);  $lgK_p$  и  $pK_1$ (д) для комплексов U(VI)-ДФ-Ан

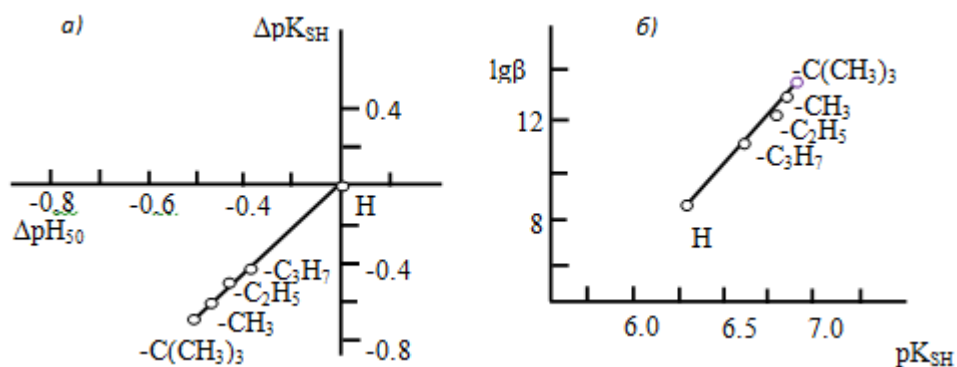


Рис. 5.16. Корреляция между  $\Delta pK_{SH}$  и  $\Delta pH_{50}$ (а) и  $lg\beta$  и ( $pK_{SH}$ ) (б) для комплексов Mn(II)-ДФ-АФ<sub>1</sub>

В табл. 5.7-5.9 представлены химико-аналитические характеристики РЛК Mo(VI), W(VI), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам.

Таблица 5.7

Основные химико-аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ДФ и Ам

Соединение	$pK_{NH^+}$	pH		R	D	$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	$lg\beta$	$lgK_p$	$lgK_{эк}$
		Обр.	Опт.								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$[MoO(OH)(ДФ)_2](n-C1-AnH)_2$	3.98	2.2-5.6	2.8-4.2	97.2	139	520	250	4.32	5.78	5.9	8.03
$[MoO(OH)(ДФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.5-5.8	3.1-4.5	97.5	156	525	255	4.75	6.72	6.1	8.91
$[MoO(OH)(ДФ)_2](mAnH)_2$	4.85	2.5-6.0	3.2-4.7	97.6	163	530	260	4.86	6.83	6.5	9.04
$[MoO(OH)(ДФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.5-6.2	3.4-4.9	97.7	170	534	264	5.03	6.89	6.8	9.15
$[MoO(OH)(ДФ)_2](o-толH)_2$	4.45	2.2-5.2	3.0-4.4	97.8	178	528	248	4.63	6.55	6.0	8.85
$[MoO(OH)(ДФ)_2](m-толH)_2$	4.73	2.5-5.8	3.3-4.6	97.9	186	533	263	4.75	6.68	6.2	8.76
$[MoO(OH)(ДФ)_2](n-толH)_2$	5.08	2.5-5.9	3.6-4.8	98.2	218	535	265	5.15	6.82	6.3	9.15
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](n-C1AnH)_2$	3.98	2.4-5.8	3.1-4.3	97.5	156	530	256	4.45	9.08	6.0	11.22
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.5-6.0	3.4-4.9	97.8	178	535	261	4.85	10.11	6.3	12.22
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.8-6.2	3.6-5.0	98.2	218	542	268	5.25	10.25	7.1	12.36
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](m-толH)_2$	4.73	2.4-5.6	3.4-4.8	98.2	218	534	260	4.95	9.75	6.3	12.04
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](n-толH)_2$	5.08	2.4-5.8	3.7-4.9	98.3	231	536	262	5.32	9.82	6.4	12.15
$[MoO(OH)(ДТМФ)(Дип)]$		2.5-8.0	4.9-6.3	98.5	263	518	244	4.85	14.4	6.1	15.23
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2(Фен)]$		2.5-8.3	5.0-6.5	98.7	304	523	249	5.22	14.9	6.2	15.36
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](A\Phi_1H)_2$	5.40	2.5-8.5	4.6-5.8	98.7	304	525	251	5.28	10.35	6.5	12.84
$[MoO(OH)(ДТМФ)_2](A\Phi_4H)_2$		2.5-8.8	4.8-5.8	98.5	263	525	251	5.21	9.32	5.6	12.64
$[MoO(OH)(ДТЭФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.4-6.5	3.4-4.8	97.7	170	538	262	5.05	9.68	6.2	11.80
$[MoO(OH)(ДТЭФ)_2](o-толH)_2$	4.45	2.3-6.5	3.2-4.7	98.1	206	538	262	4.82	9.08	6.1	11.05
$[MoO(OH)(ДТПФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.0-6.5	3.3-4.7	97.6	163	540	262	5.10	8.92	6.1	10.90
$[MoO(OH)(ДТПФ)_2](o-ФДАН)_2$	4.40	2.5-6.6	3.8-4.8	98.2	218	525	247	5.05	7.68	5.8	10.34
$[MoO(OH)(ДТПФ)_2](m-ФДАН)_2$	4.52	2.6-7.0	4.0-5.2	98.1	206	528	250	5.15	7.62	5.9	10.39
$[MoO(OH)(ДТПФ)_2](n-ФДАН)_2$	4.88	2.6-7.5	4.4-5.9	98.3	231	530	252	5.24	7.81	6.0	10.57
$[MoO(OH)(ДТБФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.5-7.0	3.6-5.1	98.5	263	538	258	5.18	10.44	6.5	12.85
$[MoO(OH)(ДТБФ)_2](mAnH)_2$	4.85	2.6-7.7	3.7-5.3	98.6	282	543	263	5.29	10.57	6.8	12.95

Продолжение таблицы 5.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2.6-7.7	3.8-5.3	98.7	304	540	260	5.36	10.62	7.2	13.01
[MoOO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](о-толН) <sub>2</sub>	4.45	2.4-7.5	3.5-5.0	98.6	282	535	255	5.08	9.42	6.3	12.43
[MoOO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](м-толН) <sub>2</sub>	4.73	2.5-6.8	3.4-4.9	98.8	329	542	262	5.15	9.46	6.5	12.44
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](п-толН) <sub>2</sub>	5.08	2.6-7.0	3.8-5.3	99.0	396	546	266	5.41	9.55	6.6	12.53
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	3.2-8.8	4.3-6.5	99.2	496	520	240	4.75	10.52	6.5	13.20
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	9.37	3.3-7.8	5.0-5.6	99.4	663	510	210	4.69	10.25	5.8	13.05
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )		3.0-8.0	4.6-5.9	99.8	996	525	225	5.29	10.75	6.2	13.73
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н <sub>2</sub> )		3.0-8.0	4.2-5.6	99.8	996	515	235	4.96	10.70	6.0	13.68
[WO(OH)(ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	1,8-5,6	2,9-4,1	98,2	218	478	208	2,25	6,18	5,4	8,23
[WO(OH)(ДТФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2.0-5.8	3.2-4.2	98.3	231	483	213	2.41	6.24	5.5	8.34
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2,0-5,8	3,2-4,3	99,0	396	480	206	2,45	9,37	5,6	11,95
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2,2-5,9	3,3-4,4	99,1	440	485	211	2,57	9,40	5,8	12,08
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.06	2,4-6,1	3,5-4,5	99,2	496	490	216	2,68	9,42	5,9	12,15
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н <sub>2</sub> )	5.40	1.6-5.2	4,0-5,1	99,4	663	476	202	2,73	9,82	6,5	12,86
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> )		1.6-5.3	4,2-5,2	99,5	796	479	205	2,83	9,78	6,6	12,79
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н <sub>2</sub> )		1.6-5.3	3,9-5,1	99,6	996	480	206	2,92	9,89	6,7	12,75
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )		2,0-5,6	4,2-5,3	99,4	663	480	206	2,85	9,88	4,56	12,74
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )		2,2-5,7	4,3-5,4	99,3	567	485	211	2,93	9,81	4,54	12,56
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )		2,4-5,7	4,5-5,5	99,4	663	490	216	2,95	9,92	4,63	12,74
[WO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2,0-5,8	3,1-4,2	98,7	304	482	204	2,56	8,95	5,52	11,04
[WO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.4-7.0	4,0-5,6	99,3	567	480	204	3,14	9,45	5,6	11,96
[WO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2.0-6.0	3,1-4,1	98,4	246	480	202	2,73	8,33	5,8	11,01
[WO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ](п-АмРуН) <sub>2</sub>	9.17	3.5-7.5	6,5-7,1	98,6	282	465	187	2,76	7,67	5,3	10,12
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.62	2,1-6,0	3,4-4,4	99,2	496	475	195	2,86	9,68	5,8	12,37
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.85	2,3-6,2	3,5-4,6	99,2	496	480	200	2,95	9,75	6,1	12,45
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10.12	2.6-8.0	4,5-6,0	99,4	663	485	205	3,38	8,48	6,6	12,46
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н <sub>2</sub> )	5.40	2.4-5.9	4,2-5,2	99,5	796	480	200	3,72	10,7	6,6	13,01
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> )		2.5-6.0	4,5-5,4	99,7	1329	485	205	3,90	10,6	6,7	13,05
[WO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н <sub>2</sub> )		2.5-6.1	4,4-5,3	99,7	1329	490	210	3,98	10,6	6,8	13,11

Таблица 5.8

Химико-аналитические характеристики комплексов урана(VI) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Соединение	$pK_{NH^+}$	pH		R	D	$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	$lg\beta$	$lgK_p$	$lgK_{эк}$
		Образования и экстракции	Опти- мальная								
$[UO_2(ДТФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.0-6.0	3.6-4.6	98.4	246	435	165	2.68	11.08	5.32	10.51
$[UO_2(ДТФ)_2](MAnH)_2$	4.85	2.0-6.2	3.7-4.7	98.6	282	438	168	2.84	11.25	5.41	10.62
$[UO_2(ДТФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.2-6.4	3.9-4.9	98.7	304	440	170	2.95	11.38	5.53	10.68
$[UO_2(ДТФ)_2](BaH)_2$	9.37	3.5-6.5	4.2-5.8	98.9	360	445	175	3.25	11.46	5.56	10.75
$[UO_2(ДТМФ)_2](AnH)_2$	4.62	3.5-5.9	4.1-4.9	98.7	304	440	166	2.81	14.34	6.08	11.60
$[UO_2(ДТМФ)_2](MAnH)_2$	4.85	3.6-6.2	4.2-5.1	98.8	329	445	171	2.95	14.46	6.13	11.68
$[UO_2(ДТМФ)_2](dAnH)_2$	5.06	3.6-6.4	4.3-5.2	98.9	360	450	176	3.13	14.57	6.18	11.75
$[UO_2(ДТМФ)_2](ДФГН)_2$	10.12	3.8-8.5	4.5-6.9	99.5	796	462	188	3.24	14.68	6.25	12.82
$[UO_2(ДТМФ)_2](АФ_1Н)_2$	7.84	3.0-8.0	5.2-6.2	99.6	996	430	156	3.40	14.96	6.81	12.97
$[UO_2(ДТЭФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.2-6.2	3.8-4.7	98.6	282	446	170	2.99	13.88	5.97	11.46
$[UO_2(ДТЭФ)_2](MAnH)_2$	4.85	2.2-6.4	3.9-4.9	98.7	304	450	174	3.15	14.00	6.03	11.49
$[UO_2(ДТЭФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.4-6.5	4.1-5.0	98.9	360	455	179	3.28	14.11	6.11	11.56
$[UO_2(ДТЭФ)_2](ДФГН)_2$	10.12	3.5-8.2	4.3-6.8	99.2	496	470	194	3.45	14.56	6.19	12.63
$[UO_2(ДТЭФ)_2](ТФГН)_2$	9.10	3.2-6.9	4.0-6.1	98.9	360	460	184	3.23	13.32	5.87	11.21
$[UO_2(ДТЭФ)_2](АФ_3Н)_2$		3.5-7.5	5.2-6.6	99.4	663	438	162	3.82	14.75	6.73	12.53
$[UO_2(ДТПФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.3-6.2	3.7-4.7	98.7	304	448	170	3.05	12.67	5.95	11.14
$[UO_2(ДТПФ)_2](ФенН)_2$	4.88	1.5-6.8	3.6-5.9	98.1	206	463	185	3.36	15.10	5.42	11.20
$[UO_2(ДТПФ)_2](ДипН)_2$	4.40	1.5-6.8	3.6-5.9	97.9	186	458	180	3.24	15.05	5.38	11.05
$[UO_2(ДТПФ)_2](АмРуН)_2$	6.86	1.5-6.8	3.6-5.9	97.7	170	455	177	3.15	14.93	5.65	11.01
$[UO_2(ДТБФ)_2](AnH)_2$	4.62	2.4-6.6	4.2-5.1	99.6	996	450	170	3.16	14.65	6.17	11.71
$[UO_2(ДТБФ)_2](MAnH)_2$	4.85	2.5-6.7	4.3-5.2	99.7	1329	455	175	3.25	14.76	6.23	11.79
$[UO_2(ДТБФ)_2](dAnH)_2$	5.06	2.6-6.8	4.4-5.3	99.7	1329	460	180	3.42	14.48	6.28	11.82
$[UO_2(ДТБФ)_2](ДФГН)_2$	10.12	2.8-8.8	4.6-7.0	99.8	1996	478	198	3.61	14.89	6.34	12.95
$[UO_2(ДТБФ)_2](БАН)_2$	9.37	2.7-6.7	4.2-6.8	99.7	1329	455	170	3.58	14.85	6.30	11.90

Таблица 5.9

Условия образования и химико-аналитические характеристики РЛК марганца (II) с ДФ и Ам

Соединение	$pK_{NH^+}$	pH		R %	D	$\lambda_{max}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	lg $\beta_k$	lgK <sub>p</sub>	lgK <sub>эк</sub>
		Образова- ния	Оптималь- ный								
[Mn(ДФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	4.88	3.0-8.8	5.5-6.9	97.2	139	420	150	2.60	7.98	5.45	10.12
[Mn(ДФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	4.80	3.0-9.0	5.6-7.1	97.3	144	425	155	2.92	8.25	5.76	10.41
[Mn(ДФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	4.40	2.6-8.5	5.3-6.7	97.2	139	436	166	2.45	7.34	5.38	9.48
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	5.40	2.8-8.0	5.6-6.6	97.5	156	470	200	3.35	8.82	5.96	11.01
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>		2.8-8.2	5.4-6.5	97.7	170	468	198	3.43	8.53	5.89	10.76
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		2.7-8.0	5.4-6.4	97.8	178	464	194	3.48	8.25	5.45	10.50
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>		3.0-8.5	5.8-7.1	97.6	163	480	210	3.25	6.84	5.15	9.05
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> H) <sub>2</sub>		3.0-8.5	5.6-6.9	97.8	178	475	205	3.32	6.62	5.19	8.87
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>		2.9-8.5	5.5-6.8	97.9	186	472	202	3.40	6.51	5.24	8.78
[Mn(ДТМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	4.88	3.0-9.0	6.0-7.2	97.4		424	150	2.74	9.25	5.49	11.52
[Mn(ДТМФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	4.80	3.0-9.2	6.2-7.5	97.5	156	428	154	2.98	8.92	5.85	11.11
[Mn(ДТМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	4.40	2.8-8.8	5.6-7.0	97.3	144	440	166	2.53	8.07	5.46	10.22
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	5.40	3.0-8.5	5.8-6.8	99.2	496	465	191	3.46	12.8	6.06	15.50
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>		2.8-8.4	5.6-6.7	99.3	567	462	188	3.53	12.8	6.18	15.55
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		2.8-8.3	5.6-6.6	99.2	496	460	186	3.57	12.7	6.25	15.40
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>		3.2-8.6	6.0-7.3	98,8	329	470	196	3.34	10.6	5.32	13.12
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> H) <sub>2</sub>		3.0-8.5	5.8-7.1	98.9	360	465	191	3.42	10.5	5.39	13.06
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>		2.8-8.5	5.7-7.0	98.7	304	462	188	3.50	10.3	5.37	12.78
[Mn(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>		2.9-8.2	5.7-6.7	98,5	263	472	196	3.55	12.3	6.12	14.72
[Mn(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>		2.9-8.3	5.7-6.6	98,2	218	470	194	3.58	12.0	6.25	14.34
[Mn(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		3.0-8.0	5.7-6.5	98,3	231	465	189	3.62	12.8	6.28	15.16
[Mn(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>		3.0-8.1	5.6-6.5	97.8	178	474	196	3.65	11.5	6.19	13.75
[Mn(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>		3.2-8.5	5.6-6.6	97.9	186	474	196	3.69	11.6	6.22	13.87
[Mn(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		3.2-8.5	5.7-6.7	98.0	196	475	197	3.78	11.8	6.33	14.09

## Обзор главы V

Физико-химическими методами исследованы РЛК молибдена(V) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и Ам. Из гидрофобных аминов использованы *n*-С1-Ан, Ан, мАн, дАн, *o*-тол, *m*-тол, *n*-тол, *o*-, *m*- и *n*-ФДА, БА, АмРу, ДФГ, АФ<sub>1</sub>, АФ<sub>4</sub> и АФ<sub>8</sub>. Изучены РЛК вольфрама(V) с ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ и ДТБФ в присутствии гидрофобных аминов (*n*-АмРу, Ан, мАн, ДФГ, АФ<sub>1</sub>, АФ<sub>2</sub> и АФ<sub>3</sub>). Физико-химическими методами исследованы РЛК U(VI) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и гидрофобными аминами. Из гидрофобных аминов использован Ан, мАн, дАн, Фен, Дип, ДФГ, ТФГ, БА, АФ<sub>1</sub> и АФ<sub>3</sub>. Исследованы РЛК Mn(II) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТПФ) и Ам (Фен, БФен, Дип и АФ<sub>1</sub>- АФ<sub>6</sub>).

Было установлено, что спектрофотометрические характеристики и интервал рН оптимальной экстракции РЛК M(VI) и M(V) практически одинаковы. M(VI) первоначально восстанавливается дитиолфенолами до M(V), последний затем вступает в реакцию комплексообразования.

Полному переходу РЛК M(V) с ДФ и Ам в органическую фазу, соответствует рН 2.8-6.5 и 2.9-6.0 для Mo(V) и W(V) соответственно. Оптимальная область образования и экстракции ионных ассоциатов U(VI) находятся при рН=3.6-7.0. Максимальный выход комплексов наблюдается при рН 5.3-7.5

Быстрое расслоение фаз и максимальное значение светопоглощения достигнуты при экстракции комплексов хлороформом. Следовательно, практически полное извлечение (97.2-99.8%) достигается однократной экстракцией. Поэтому в качестве органического растворителя для экстракционно-фотометрического определения выбран СНСl<sub>3</sub>. За счет экстракции органическими растворителями устраняется влияние посторонних ионов и понижается предел обнаружения фотометрических методов. Органические растворители, используемые для экстракции РЛК по степени экстракции располагаются в ряд хлороформ > четыреххлористый углерод > дихлорэтан > *n*-ксилол > толуол > бензол > этилацетат > *n*-бутанол > изоамиловый спирт.

Близкие значения максимумов светопоглощения РЛК позволяют сделать вывод о том, что полученные комплексы являются ионными ассоциатами. В этих комплексах внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса, вызванные электростатическим взаимодействием, возможностью образования Н-связей. Основность гидрофобных Ам не оказывает серьезного влияния на условия образования и экстракцию РЛК.

Строение комплексов исследованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и РСА. Предполагается, что катионы Mo W и U в комплексах связан валентной связью с кислородом, а Mn - с серой. Комплекс Mo(V) с ДТМФ и Дип выделен в твердом виде и исследован методом рентген-структурного анализа. Комплекс мономерный и центральный атом координируется шестью атомами доноров. Донорное окружение молибдена в исследуемом комплексе составляют два атома азота, три атома кислорода и один атом серы ( $\text{MoO}_3\text{SN}_2$ ). Координационное окружение молибдена представляет собой искаженный тетраэдр, включающий два атома азота дипиридила, один атом кислорода и один атом серы ДТМФ и два атома кислорода группы  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$ , что согласуется с данными колебательной и электронной спектроскопии.

Установлены корреляции между  $\Delta pK_{\text{SH}}$  и  $\Delta pN_{50}$ ,  $\lg\beta$  и  $pK_{\text{SH}}$ , молярной массой заместителя ( $M(X)$ ) и молярным коэффициентом поглощения,  $\lg K_{\text{эк}}$  и  $pK_1$ ,  $\lg K_p$  и  $pK_1$  для комплексов с ДФ и Ан. Полученные корреляции подтверждают, что с введением в структуры электродонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов, а также  $\lg K_{\text{эк}}$  и  $\lg K_p$  увеличиваются, а  $pN_{\text{опт}}$  и  $pN_{50}$  смещаются в более слабокислую область. Установленные корреляции могут служить теоретической основой количественного прогноза целенаправленного синтеза, выбора и применения реагентов в неорганическом анализе.

## ГЛАВА VI

### РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

Одной из важных задач современной аналитической химии является определение следовых количеств элементов в природных и промышленных материалах. Наряду с созданием новых избирательных физических и физико-химических методов, ведущей тенденцией развития аналитической химии является снижение предела обнаружения определяемого элемента. Среди физико-химических методов анализа по доступности, простоте исполнения, надежности и низким значением предела обнаружения выгодно отличаются фотометрические методы. Для определения элементов в объектах различного состава широко используется фотометрический метод, характеризующийся высокой чувствительностью и селективностью, простотой выполнения определения и не требующий дорогостоящего оборудования.

Предварительные опыты показывают, что ионы Fe(II), Co(II) и Ni(II) при взаимодействии с ДФ образуют окрашенные комплексы, которые нерастворяются в неполярных органических растворителях. С введением в систему гидрофобных Ам эти соединения экстрагируются в органическую фазу в виде РЛК.

Железо образует очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами лигандов. Благодаря этому имеется несколько атомных конфигураций в молекулах хелатообразующих реагентов, которые обуславливают высокую селективность определения железа [276, с.294].

Методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа исследованы РЛК Fe(II) с ДФ и Ам. Из ДФ использованы ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТБФ, а из гидрофобных аминов - Ан, мАн, дАн,ДФГ, Фен, БФен, Дип, АФ<sub>1</sub>-АФ<sub>3</sub>, АФ<sub>7</sub> и АФ<sub>8</sub>. Спектрофотометрическими методами исследованы РЛК Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам. Из гидрофобных аминов использован Ан, мАн, дАн, Гу,ДФГ, ТФГ, ДАМ, ДАПМ, ДАФМ, БА, о-ФДА, о-АмРу, Фен, БФен, Дип, АФ<sub>1</sub>-АФ<sub>8</sub>, АФ<sub>10</sub> и АФ<sub>12</sub> [9, с.564; 172, с.457; 407, с.993].



Опыты показали, что интервал pH оптимальной экстракции и спектры поглощения РЛК, образующиеся с исходными растворами Fe(II) и Fe(III), практически не отличаются. Одинаковость спектров дает основание предположить, что при взаимодействии с дитиолфенолами Fe(III) восстанавливается и в обоих случаях образуется одно и то же соединение Fe(II).

Для фотометрического определения кобальта довольно селективными являются реагенты с *o*-нитрозофенольной группировкой или аналогичного строения с оксимной группировкой. Наиболее часто применяют диоксимы, оксиазосоединения, а также тиокарбоновые кислоты [276, с.314]. В наиболее важных фотометрических методиках определения никеля используют реакции с диоксимами и дитизонами [231, с.100-105, с.121].

### **6.1. Условия образования и экстракции РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

**Влияние pH водной фазы.** Результаты исследований показали, что интенсивность окраски комплексов Fe(II) с ДФ и Ам постоянна в диапазоне pH 3.9-7.5 (рис.6.1). Независимо от природы минеральных кислот выход РЛК Co(II) и Ni(II) максимален при pH 4.1-7.9 (рис.6.2). С уменьшением pH водной фазы экстракция M(II) со временем уменьшается, что, видимо, связано с понижением концентрации ионизированной формы ДФ и, вероятнее всего в растворе они находятся в виде недиссоциированного молекула. При  $pH \geq 8$  РЛК практически не экстрагируются, что, очевидно, связано с понижением степени протонизации Ам. С другой стороны увеличивается содержание неэкстрагирующихся комплексов  $[M(ДФ)_2]^{4-}$  и  $[M(ДФ)_3]^{7-}$  в водном растворе, так как диссоциация ДФ по второй -SH группе ( $pK_2=8.25-8.78$ ) возрастает. Комплексы с АФ, ДФГ и гетероциклическими аминами образуются в более слабодиссоциирующей среде. ДФГ находится в катионной форме до pH 10, что делает широким интервал его взаимодействия. В более кислых или более щелочных растворах, поглощение уменьшается из-за неполного образования комплекса или гидролизом комплекса.

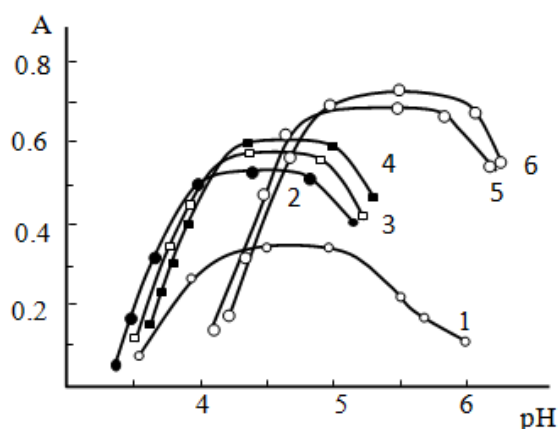


Рис.6.1. Зависимость оптической плотности РЛК от рН водной фазы  
 1-Fe(II)-ДТМФ, 2-Fe(II)-ДТМФ-Ан, 3-Fe(II)-ДТМФ-мАн, 4-Fe(II)-ДТМФ-дАн.  
 5-Fe(II)-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>, 6-Fe(II)-ДТБФ-АФ<sub>8</sub>.  
 $C_{\text{Fe(II)}} = 3.57 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ДФ}} = (0.80-0.96) \times 10^{-4}$  М;  $C_{\text{АМ}} = (0.76-0.88) \times 10^{-3}$  М, КФК-2,  $l = 0,5$  см

В присутствии второго лиганда оптимальная кислотность комплексообразования смещена в более кислую область, рН<sub>опт</sub> шире, чем в случае ОЛК. Наличие одного максимума светопоглощения в указанных пределах рН подтверждает предположение о получении одного комплекса.

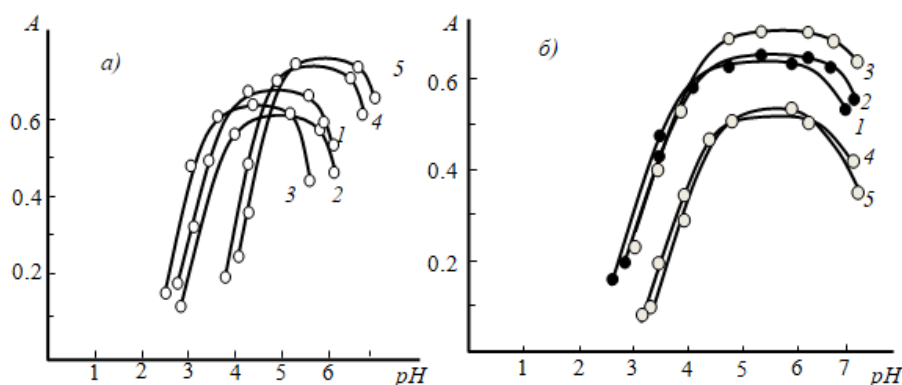


Рис.6.2. Зависимость оптической плотности РЛК кобальта(II) и никеля(II) от рН водной фазы  
 а) 1.Со-ДТФ-АФ<sub>4</sub>, 2.Со-ДТФ-АФ<sub>5</sub>, 3.Со-ДТФ-АФ<sub>6</sub>, 4.Со-ДТБФ-АФ<sub>10</sub>,  
 5. Со-ДТБФ-АФ<sub>12</sub>  
 б) 1.Ni-ДТЭФ-Ан, 2.Ni-ДТБФ-Ан, 3.Ni-ДТБФ-дАн, 4.Ni-ДТФ-Ан, 5.Ni-ДТФ-Ан  
 $C_{\text{Co(II)}} = 2.035 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{Ni(II)}} = 2.044 \times 10^{-5}$  М;  $C_{\text{ДФ}} = (0.72-0.96) \times 10^{-3}$  М;  $C_{\text{АМ}} = (0.8-1.0) \times 10^{-3}$  М, КФК-2, 490 нм,  $l = 0.5$  см.

Менее основные амины образуют РЛК с анионными дитиолфенолятными комплексами М(II) при более низких значениях рН.

**Выбор растворителя.** Для экстракции РЛК исследованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, то-

луол, хлорбензол, ксилолы, изобутанол, *n*-бутанол, изопентанол и их смеси. Использование полярных апротонных растворителей, таких как этилацетат и метилизобутилкетон, нецелесообразно из-за возможных сольватационных процессов, что может значительно осложнить или изменить процесс комплексообразования. Содержание железа в органической фазе определяли фотометрически с использованием 8-гидроксихинолина [276, с.301] после реэкстракции, а в водной фазе - по разности. Эффективными среди них оказались хлороформ, четыреххлористый углерод и дихлорэтан. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98.3-99.8% Fe(II), Co(II) и Ni(II) в виде РЛК. В дальнейших исследованиях в качестве экстрагента использовали хлороформ. Повышением молекулярного веса амина не изменяется характер спектра поглощения и чувствительность почти не изменяется, но улучшается экстрагируемость РЛК. В пределах соединений одного класса экстракционная способность снижается с ростом числа атомов углерода в молекуле растворителя.

В зависимости от природы органических растворителей устойчивость и максимум светопоглощения РЛК меняется. Основность гидрофобных Ам не оказывает ощутимого влияния на условия и экстракцию комплексов. В ряду ДАМ-ДАПМ-ДАФМ процент экстракции возрастает. Введение гидрофобных радикалов увеличивает растворимость реагентов в органических растворителях.

**Спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Fe(II) с ДФ и Ам наблюдается при 544-586 нм (рис. 6.3). Батохромный сдвиг составляет 245-255 нм. В присутствии гетероциклических аминов можно заметить небольшое смещение максимумов поглощения и в ряде случаев их уширение. Эти изменения свидетельствуют о том, что в присутствии гетероциклических аминов образуются комплексные соединения, во внутреннюю сферу которых входят ДФ и Ам. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК Co(II) и Ni(II) наблюдается при 512-595 нм (рис. 6.4), где отсутствуют спектры поглощения реагентов (ДФ), так как они максимально поглощают при 270-280 нм. Таким образом, батохромный сдвиг сос-

тавляет 245-255 нм. В случае Фен, БФен, Дип максимумы в спектрах поглощения находятся в более коротковолновой области.

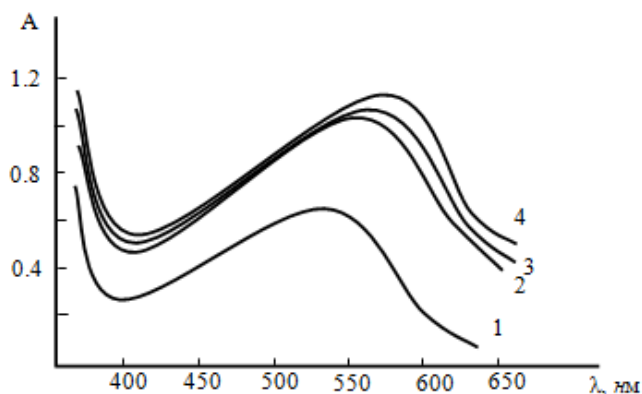


Рис.6.3. Спектры светопоглощения комплексов железа(II) с ДТМФ и Ам  
1 -Fe(II)-ДТМФ, 2 -Fe(II)-ДТМФ-Ан, 3-Fe(II)-ДТМФ-мАн, 4-Fe(II)-ДТМФ-дАн.  
 $C_{\text{Fe(II)}}=3.57 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $C_{\text{ДФ}}=(0.80-0.96) \times 10^{-4} \text{M}$ ;  $C_{\text{Ам}}=(0.76-0.88) \times 10^{-3} \text{M}$ , СФ-26,  $l=1 \text{ см}$

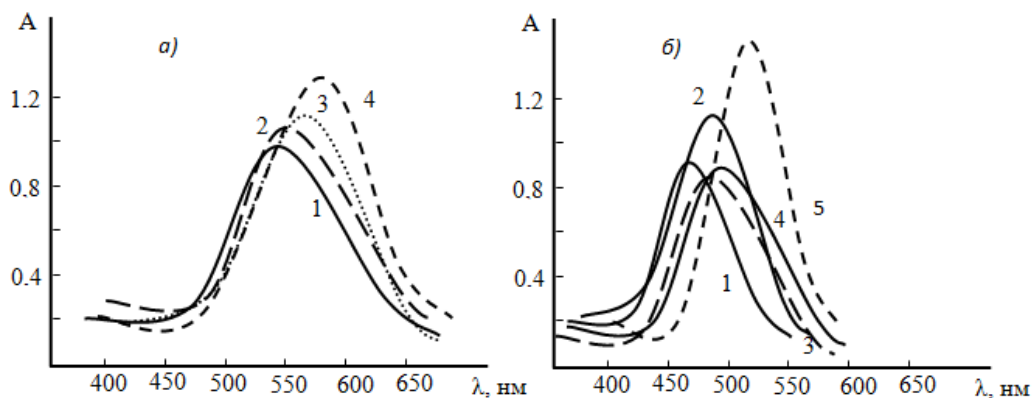


Рис.6.4. Спектры поглощения комплексов Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам  
а)1.Со-ДТФ-Ан, 2.Со-ДТМФ-Ан, 3.Со-ДТПФ-Ан, 4.Со-ДТБФ - Ан  
б)1.Ni-ДТЭФ-Фен, 2.Ni-ДТЭФ-БФен, 3.Ni-ДТЭФ-о-АмРу, 4.Ni-ДТЭФ-о-ФДА,  
5.Ni-ДТЭФ-ДФГ  
 $C_{\text{Co(II)}}=2.035 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $C_{\text{Ni(II)}}=2.044 \times 10^{-5} \text{M}$ ;  $C_{\text{ДФ}}=(0.72-0.96) \times 10^{-3} \text{M}$ ;  $C_{\text{Ам}}=(0.8-1.0) \times 10^{-3} \text{M}$ , СФ-26,  $l=1 \text{ см}$ .

**Влияние времени выдерживания и концентрации лигандов.** При оптимизированном значении pH водной фазы было определено время достижения экстракционного равновесия при соотношении водной и органической фаз 4:1. Было установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 5 минут. РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях в течение 3-5 суток, а после экстракции - больше месяца. Максимальная светопоглощения РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам достигается в

течение 5-10 минут. При нагревании до 30 °С окраска РЛК развивается мгновенно.

Образование РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) наблюдается в присутствии небольшого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальная концентрация ДФ, для образования и экстракции РЛК в зависимости от основности гидрофобных Ам не меняется. Оптимальным условием образования и экстракции соединений Fe(II) является концентрация  $(0.80-0.96) \times 10^{-3}$  моль/л ДФ и  $(0.72-0.88) \times 10^{-3}$  моль/л Ам. Для образования и экстракции РЛК Co(II) и Ni(II) оптимальным является  $(0.72-0.96) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ДФ и  $(0.8-1.0) \times 10^{-3}$  моль/л - Ам. Изменение концентрации ДФ не изменяет состава РЛК. В случае гетероциклических диаминов изменение концентрации Ам приводит к изменению состава РЛК. Для ДФГ малохарактерно образование координационных соединений с металлами. При добавлении его к азотнокислым, солянокислым и сернокислым растворам солей Co и Ni наблюдается выпадение основных солей, не извлекающихся органическими растворителями.

**Влияние соотношения объемов фаз.** Степень извлечения Fe(II), Co(II) и Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение указанных элементов. Коэффициент концентрирования достигает 20. Таким образом, увеличение водной фазы в 18 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения.

## **6.2. Состав и строение комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

**Состав комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам.** Для определения стехиометрических коэффициентов реакции взаимодействия M(II) с ДФ и Ам, применяли различные спектрофотометрические методы: метод сдвига равновесия, прямой линии Асмуса и относительного выхода [63, с.187-192]. Приведенные на рис.6.5 данные показывают, что в состав РЛК компоненты входят в соотношении M(II):ДФ:Ам=1:2:2 (рис.6.5). В присутствии ДАМ и его аналогов

соотношение  $M(II):ДФ:Ам=1:1:1$ . В случае гетероциклических диаминов и *о*-ФДА -  $M(II):ДФ:Ам=1:1:2$ . Константа протонизации исследованных гетероциклических диаминов в порядке 4.40-4.88 показывает, что в условиях образования и экстракции комплексов гетероциклические диамины не протонизированы. В условиях образования и экстракции комплексов ДФ в растворе могут существовать как в виде однозарядного, так и в виде двухзарядного аниона.

ДАМ и его аналоги по своему характеру являются слабыми двухкислотными основаниями. Они занимают два координационных места.

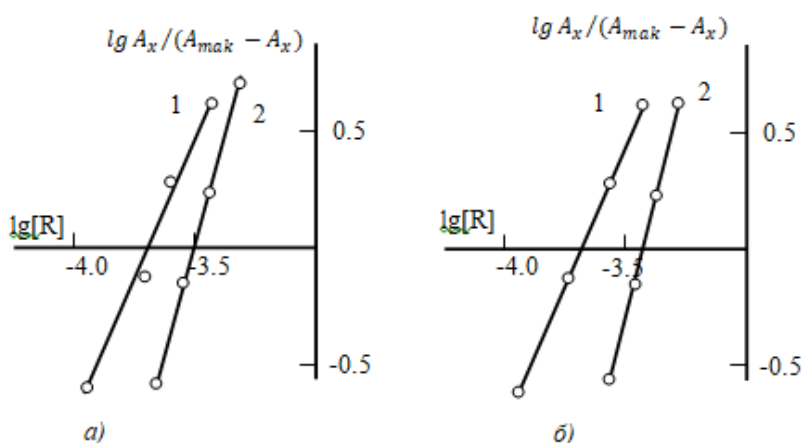


Рис. 6.5. Определение соотношения компонентов в РЛК методом сдвига равновесия для Fe -ДТБФ-Ан (а) и Fe -ДТБФ-мАн (б). 1. Fe:ДТБФ; 2. Fe:Ам.

$C_{Fe(II)} = 3.57 \times 10^{-5} M$ ;  $C_{Ф-26}, l=1 \text{ см}$

**ИК-спектроскопическое исследование комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам.** Для изучения характера связей в РЛК с ДФ и Ам сняты и изучены ИК-спектры комплексов Fe-ДТМФ-Ан, Fe-ДТМФ-Фен и Co(II)-ДТМФ-Дип (рис.6.6). ИК-спектры РЛК сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 в вазелиновом масле в спектральной области  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  при 300 К.

В ИК-спектрах комплексов в области  $440-430 \text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием связи M-S. Отсутствие ярко выраженной полосы при  $2585-2575 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре ДФ и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону коротких частот, показывает, что одна из тиольных групп принимает участие в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при  $3460-3450 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что -ОН группа участвует в образовании

связи М-О. Полоса поглощения, проявляемое при  $2380\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие протонированного анилина. Полоса поглощения при  $1390\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие координированного фенантролина [17, с.229; 59, с.141; 272, с.30, с.40].

Доказательством образования нового РЛК служат три пика в низкочастотной области:  $458\text{ см}^{-1}$  связь М-N,  $525\text{ см}^{-1}$  связь М-О и  $444\text{ см}^{-1}$  связь М-S.

Предполагается, что в экстрагируемом соединении ионы Со(II) и Ni(II) связаны основными валентными связями с атомом кислорода -ОН группы, а атомы серы участвуют в образовании координационной связи. ИК-спектры РЛК Со(II)-ДТМФ-Дип сопоставлены с ИК-спектрами ДТМФ и Дип. В области валентных колебаний С-N и С-С связей колец наблюдается смещение полос  $1585\text{ см}^{-1}$  в молекуле Дип до  $1565\text{ см}^{-1}$  и  $1400$  до  $1385\text{ см}^{-1}$  в комплексе, что указывает на связь металла с азотом.  $\nu(\text{C}=\text{C})$  в спектре ДТМФ, наблюдаемое при  $1450\text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса смещается до  $1421\text{ см}^{-1}$ . Слабая полоса в спектре Фен наблюдаемая при  $3075\text{ см}^{-1}$  относится к  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в ароматическом кольце. При комплексообразовании наблюдается смещение этой полосы до  $2920\text{ см}^{-1}$ .

Некоординированный Дип имеет четыре характеристических колебания фенильных колец в области  $1600-1300\text{ см}^{-1}$  ( $1579$ ,  $1553$ ,  $1448$  и  $1410\text{ см}^{-1}$ ) [59, с.408]. В спектрах комплексов эти полосы смещаются в сторону больших частот. Характерные колебания связи М-О видны в низкочастотной области  $525\text{ см}^{-1}$ , что говорит о смещении пика в низкочастотную область от  $470\text{ см}^{-1}$  к  $525\text{ см}^{-1}$ , характерный пик связи Ni-N виден в низкочастотной области  $458\text{ см}^{-1}$ .

Устойчивость РЛК значительно выше, чем устойчивость соответствующих ОЛК, Это связано с образованием пятичленного хелатного цикла и наличием  $\pi$ -дативной связи с гетероциклическим амином. При этом электронная плотность донорно-акцепторной связи частично смещается к атомам азота амина, что увеличивает положительный эффективный заряд иона М(II). Это в свою очередь облегчает взаимодействие с отрицательно заряженным ионом ДФ. В результате такого взаимодействия проявляется энергетический выигрыш при образовании РЛК по сравнению с образованием ОЛК. Согласно принципу соответствия и комплементарности вклад в энергетический выигрыш при обра-

зовании РЛК вносят также хелатный эффект и количество образующихся при координации пяти и шестичленных циклов. Таким образом, гетероциклические амины и ДФ проявляют очень хорошую совместимость в координационной сфере иона  $M(II)$ .

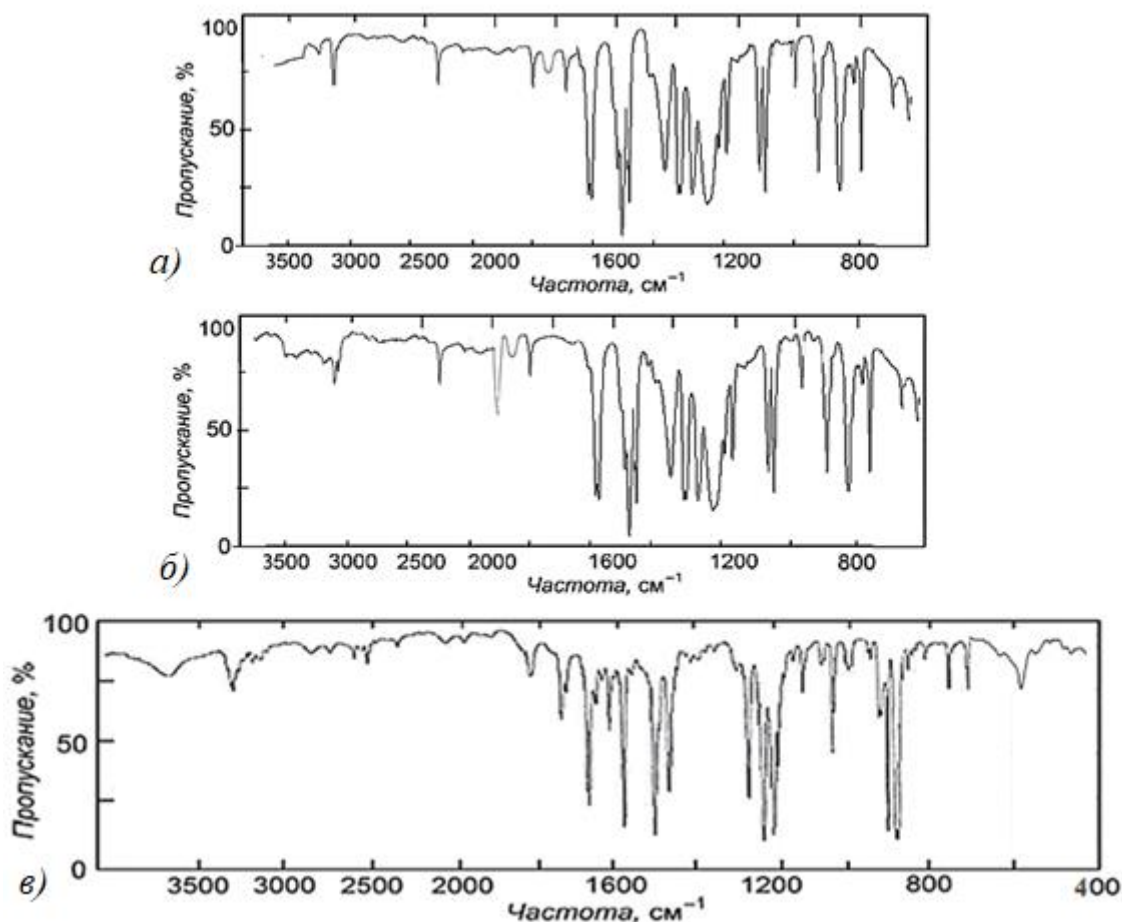


Рис. 6.6. ИК-спектры комплексов Fe(II)-ДТМФ-Ан (а) и Fe(II)-ДТМФ-Фен (б) Co(II)-ДТМФ-Дип (в)

**Термогравиметрическое исследование комплексов.** ТГ-ДТГ кривые комплексов Fe(II)-ДФ-Дип, Fe(II)-ДТМФ-Фен, Co(II)-ДТМФ-Фен и Ni(II)-ДТМФ-Фен указывают, что они термически стабильны до 400 °С (рис.6.7). Разложение комплексов происходит в две отдельные стадии: с 44.8-45.7 и 46.1-47.5 % потерей массы, в температурных интервалах 490-570 °С и 560-660°С соответственно. Первая стадия соответствует отщеплению Дип и Фен, а вторая – отщеплению ДФ. Конечный продукт термоллиза комплексов -  $M_2O_3$ . Процесс выделения 2,2'-дипиридила происходит быстрее, чем фенантролина. Термическая устойчивость комплексов в твердой фазе изменяется в той же последователь-



ности, что и термодинамическая устойчивость их в растворах. Более устойчивые комплексы разрушаются при более высоких температурах.

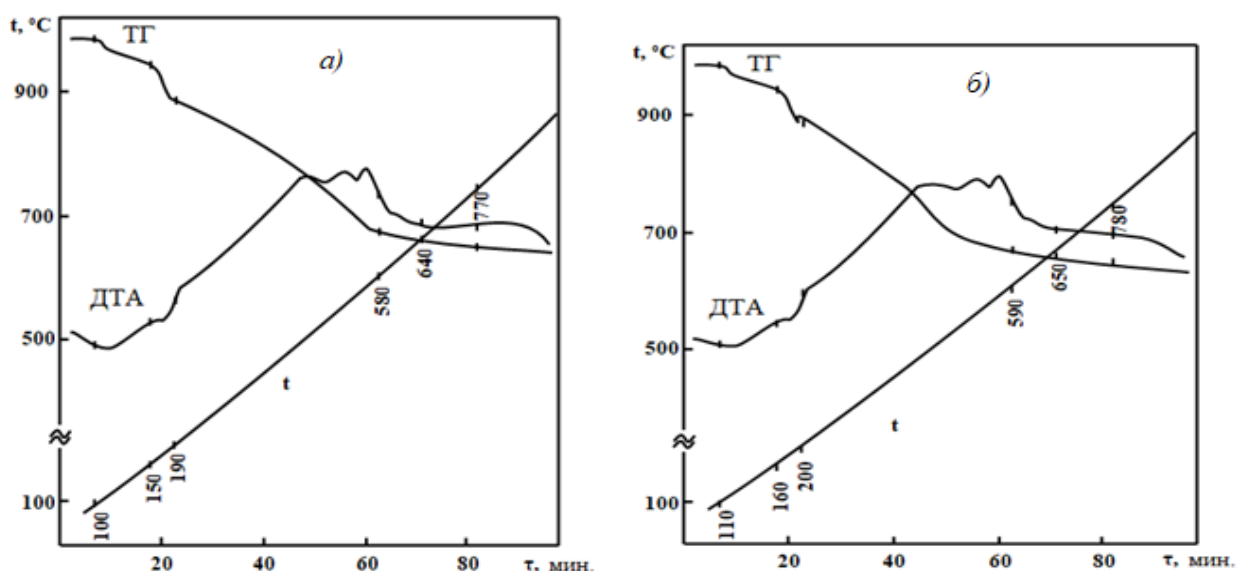
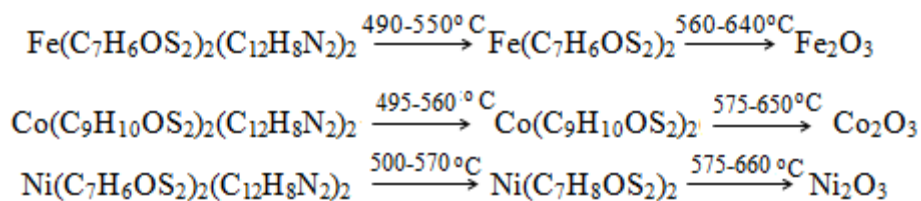


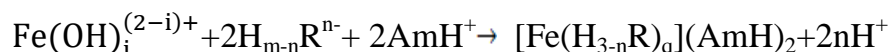
Рис.6.7. Термограмма комплексов Fe(II)-ДТМФ-Фен (а) и [Co(ДТПФ)(Фен)<sub>2</sub>] (б)

При электролизе растворов РЛК не наблюдалось их передвижение ни к катоду, ни к аноду даже после длительного пропускания тока, что свидетельствует об электрической нейтральности этих комплексов.

### 6.3. Механизм образования РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами

Для выяснения механизма процесса комплексообразования необходимы сведения о числе протонов, вытесняемых из ФАГ реагента, а также установление формы катиона M(II), вступающего во взаимодействие с реагентом. С этой целью применяли расчетно-графический метод Назаренко [207, с.22; 209, с.57]. Для расчета использовали зависимость степени закомплексованности ионов M(II) от концентрации водородных ионов. При расчете учитывали константы гидролиза M(II), константы ионизации ДТЭФ и константу протонизации гидрофобного амина.

Взаимодействие Fe(II) с ДФ и Ам можно представить следующим образом:



Расчеты проводили по уравнению

$$-\lg B = 2np\text{H} + \frac{\lg K_{\text{H}}}{(K_0 \dots K_n)^q} \quad (6.1)$$

где

$$B = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_i^{(2-i)+}](C_R - qC_k)^q (C_{\text{Am}} - pC_k)^p}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}\right)^q \left(\frac{K_{\text{np}}}{[\text{H}^+]}\right)^p} \quad (6.2)$$

Равновесную концентрацию комплекса ( $C_k$ ) находили спектрофотометрически по соотношению (3.5). Концентрация несвязанного в окрашенный комплекс железа выражается суммой:

$$C_{\text{Fe}} - C_k = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+]$$

откуда равновесные концентрации иона и гидроксокомплекса равны:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_{\text{Fe(II)}} - C_k}{1 + \frac{K_{\text{F}}}{[\text{H}^+]}}; \quad [\text{FeOH}^+] = \frac{C_{\text{Fe(II)}} - C_k}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{F}}}} \quad (6.3)$$

Константы гидролиза железа(II):  $pK_{1\Gamma} = 6.90$ ,  $pK_{2\Gamma} = 8.25$ . pH начала осаждения гидроксида Fe(II) - 7, pH полного осаждения - 9-14.

Поскольку реагент представляет собой многоосновную кислоту, то сумма всех несвязанных в комплекс частиц дитиолфенола будет равна:

$$C_{\text{H}_m\text{R}} - qC_k = [\text{H}_m\text{R}] + [\text{H}_{m-1}\text{R}^-] + [\text{H}_{m-2}\text{R}^{2-}] + \dots + [\text{H}_{m-n}\text{R}^{n-}] \quad (6.4)$$

а так как

$$[\text{H}_{m-n}\text{R}^{n-}] = \frac{K_1 \dots K_n}{[\text{H}^+]^n} \quad (6.5)$$

то, подставив (6.4) в (6.5), получим

$$[\text{H}_m\text{R}] = \frac{C_R - qC_k}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} + \dots + \frac{K_1 \dots K_n}{[\text{H}^+]^n}} \quad (6.6)$$

Где  $K_1, \dots, K_n$ -ступенчатые константы ионизации ДТЭФ.

На основе полученных данных была построена графическая зависимость  $\lg B$  от pH (табл. 6.1, рис. 6.8). Полученные результаты указывают, что комплексобразующей формой железа является двухзарядный катион  $\text{Fe}^{2+}$ .

Таким образом, при образовании РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) координирующим является ион  $M^{2+}$ . Комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДФ. При оптимальных условиях экстракции ДФ в растворе находятся в виде  $H_2R^-$ , а большинство использованных аминов - в протонированном виде  $AmH^+$ .

**Таблица 6.1**

Влияние pH на образование разнолигандного комплекса Fe(II) с ДТЭФ и Ан.  $C_{Fe(II)} = 3.57 \times 10^{-5}$  М;  $C_{ДТЭФ} = 8.8 \times 10^{-3}$  М,  $C_{Ан} = 9.6 \times 10^{-3}$  М;  $A_{пр} = 0.67$ ,  $\mu = 0.5$ ,  $\lambda = 590$  нм,  $l = 1$  см.

pH	A	$C_k \cdot 10^6$	-lgB		
			Без учета гидролиза	по $Fe^{2+}$	по $Fe OH^+$
2.6	0.22	7.02	10.78	14.05	13.73
2.8	0.31	8.62	11.16	14.34	14.02
3.0	0.39	10.54	11.28	14.48	14.15
3.2	0.48	12.13	11.53	14.85	14.41
3.0	0.53	14.37	11.94	15.14	14.46

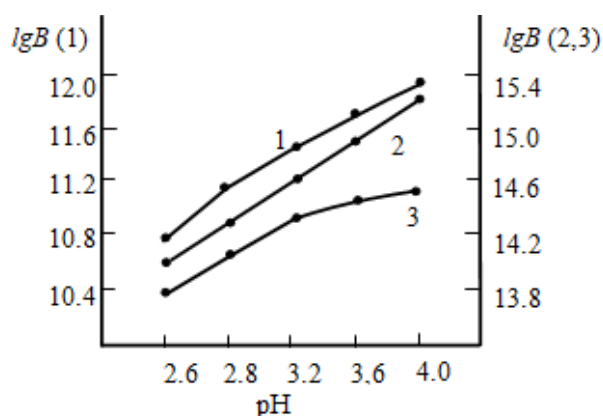


Рис.6.8. Зависимость образования комплекса от pH  
1-без учета гидролиза; 2- по  $Fe^{2+}$ ; 3- по  $FeOH^+$

Для определения действительного состава комплексов предварительно оценивали коэффициенты полимеризации комплексов  $\gamma$  по методике [48, с. 2007]. Для всех изученных систем величина  $\gamma$  близка к 1 ( $\gamma = 1.02-1.12$ ), т. е. исследуемые реагенты образуют моноядерные комплексы с ионами  $M(II)$ .

С целью извлечения Fe(II) из органической фазы в качестве реэкстрагентов были испытаны растворы кислот и щелочей, а также аммиачный раствор и перекись водорода. Было установлено, что при использовании кислот HCl и  $H_2SO_4$  с концентрацией 0.5 М степень экстракции Fe(II) составляет 95%. При

использовании 0.25 М NaOH наблюдается значительный переход ДФ и Fe(II) в водную фазу. Степень реэкстракции Fe(II) из органической фазы в случае Fe(II) - ДТФ-ТБА и Fe(II)-ДТФ-ДФГ составляет 96%. Проведенные опыты показали, что смеси минеральных кислот с перекисью водорода реэкстрагируют железо в течение 5 мин. Более разбавленные растворы минеральных кислот также реэкстрагируют Fe(II) не количественно (46%). С увеличением концентрации пергидроля в растворе реэкстракция Fe(II) постепенно увеличивается. Опыты показали, что для 98-99% реэкстракции необходимо встряхивать органическую фазу с равным объемом растворов 0.2 М HCl и пергидроля в отношении 1:1.

При использовании аммиачного раствора M(II) и ДФ количественно переходят в водную фазу, при этом ДФГ остаются на дне посуды в виде осадка. При использовании кислот M(II) в значительном количестве переходят в водную фазу. Наилучшими реэкстрагирующими свойствами обладают также растворы минеральных кислот в смеси с перекисью водорода. Степень реэкстракции составляет 96.8-98.4%.

ИК-спектр не всегда позволяет однозначно решить вопрос о строении вещества, точно его идентифицировать, так как часто в одной области спектра поглощает несколько групп, и полосы поглощения перекрываются. Поэтому помимо ИК-спектра для идентификации вещества необходимы результаты элементного анализа [17, с.227-232]. Предложенный состав подтвержден химическим анализом, результаты которого приведены в табл. 6.2. РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание металла, Ам, S и C. Комплексы немедленно осаждались в виде темно-красного порошка, который отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и диэтиловым эфиром, и высушивали над силикагелем.

Содержание Fe(II), Co(II) и Ni(II) в комплексах определяли после их разложения царской водкой фотометрически, используя салициловую кислоту, 1-нитрозофтаол-2 и диметилглиоксим соответственно [276, с.301, с.315, с.348].

Таблица 6.2

Результаты химического анализа РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и аминами

Комплекс	С вычетом % содержания компонентов амина				
	%	Am	S	C	M
[Fe(ДТЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	Найдено	60.08	10.57	15.85	9.37
	Вычислено	60.02	10.66	15.99	9.33
[Fe(ДТЭФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	Найдено	73.41	7.12	10.61	6.25
	Вычислено	73.46	7.08	10.66	6.21
[Fe(ДТЭФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	Найдено	56.50	11.62	17.37	10.10
	Вычислено	56.55	11.58	17.33	10.14
[Fe(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	Найдено	40.60	15.82	29.61	6.84
	Вычислено	40.64	15.76	29.56	6.89
[Co(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	Найдено	28.98	19.85	33.65	9.13
	Вычислено	28.93	19.90	33.59	9.17
[Co(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	Найдено	50.24	13.90	23.63	6.48
	Вычислено	50.16	13.95	23.55	6.43
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	Найдено	51.27	15.52	20.48	7.00
	Вычислено	51.33	15.57	20.43	7.05
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	Найдено	46.62	14.18	26.55	6.48
	Вычислено	46.58	14.13	26.49	6.40

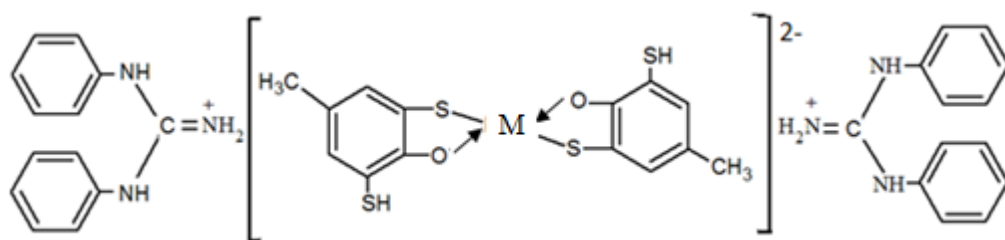
Элементный анализ проводили также с помощью элементного анализатора TruSpec (Leco) (табл.6.3).

Таблица 6.3

Результаты химического анализа РЛК

Комплекс	%	M	S	C	N	H	O
[Fe(ДТЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	Найдено	9.36	10.55	64.06	9.37	4.05	2.61
	Вычислено	9.30	10.66	63.97	9.32	4.00	2.66
[Co(ДТЭФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	Найдено	10.18	11.05	61.62	9.63	4.79	2.73
	Вычислено	10.11	10.97	61.71	9.60	4.80	2.74
[Ni(ДТЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	Найдено	10.74	11.87	59.76	10.38	3.97	3.28
	Вычислено	10.84	11.83	59.88	10.35	4.07	2.96
[Ni(ДТЭФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	Найдено	9.75	10.51	63.74	9.23	3.92	2.85
	Вычислено	9.73	10.61	63.68	9.28	3.98	2.65

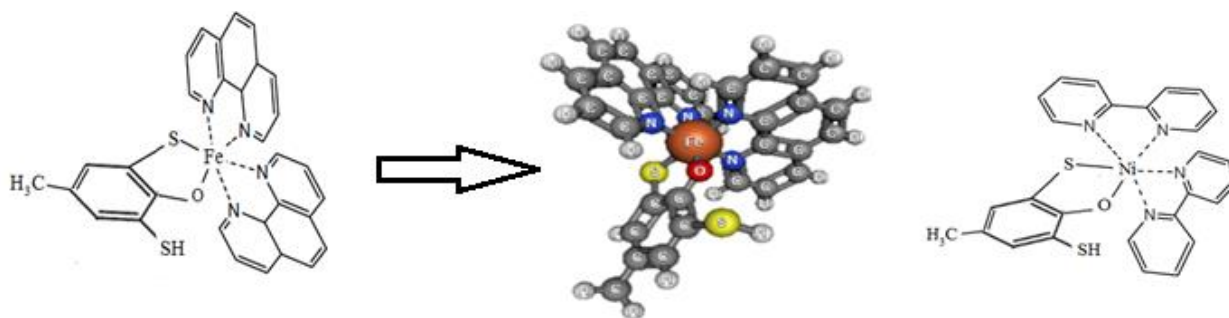
Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплексов, комплексообразующую форму центрального иона, число вытесненных протонов, мономерность комплексов в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопических, термогравиметрических исследований и химического анализа, можно предположить, что образуются внешнесферные РЛК:



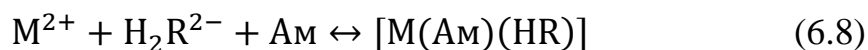
В случае гетероциклических аминов (Фен, БФен, Дип и АмРу) и о-ФДА, образуется РЛК со смешанной координационной сферой  $[M(Am)_2(DФ)]$ . Уравнение реакции образования этих комплексов можно записать в виде



Принимая во внимание, что координационное число  $M(II)$  равно 6, а дентатность лигандов равна 2, предполагаемые структуры октаэдрических комплексов можно представить следующими схемами:



При формировании комплексов образуются пятичленные хелатные циклы. В присутствии ДАМ, ДАПМ и ДАФМ реакция образования комплекса имеет следующий вид:



Экстракционно-фотометрические методы, основанные на введении в раствор тяжелых органических катионов, компенсирующих отрицательный заряд анионного комплекса и уменьшающих его гидрофильность, позволяют существенно повысить избирательность и часто, за счет концентрирования, несколько повысить чувствительность определения элементов.

Устойчивость РЛК зависит от того, в какой мере проигрыш энергии за счет расслабления связи одного из лигандов окупается эффектом упрочнения связи второго лиганда. N-гетероциклические амины, снижают энергию орбиталей металла и увеличивают эффективный заряд на его атоме. Это приводит к

тому, что присоединение второго лиганда к закомплексованному металлу становится энергетически более выгодным [41, с.1549]. По видимому, это является причиной хорошей совместимости гетероциклических аминов с ДФ в комплексах Fe(II). Введение электронодонорных заместителей в молекулу ДФ увеличивает относительную устойчивость РЛК. Относительная устойчивость РЛК повышается с увеличением различия в свойствах разнородных лигандов. Лиганды с обратной  $\pi$ -связью оптимально сочетаются с кислородсодержащими реагентами. Взаимное влияние лигандов может осуществляться посредством передачи через центральный ион, донорно-акцепторным взаимодействием между лигандами, а также с помощью лигандов, осуществляющих связь между центральным ионом и вторым лигандом [238, с.40]. В присутствии Ам резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, рН комплексообразования смещается в более кислую область. Устойчивость комплексов позволяет применять ряд маскирующих веществ, что повышает селективность метода определения железа.

Кобальт встречается главным образом в степени окисления +2. В составе некоторых комплексов он легко окисляется до Co(III). Для установления валентности иона кобальта в РЛК с ДТФ и Ам, использован метод Гуи, основанный на измерении магнитной восприимчивости соединения [57, с.285]. Известно, что  $Co^{2+}$  парамагнитен и это свойство он сохраняет в комплексе с органическими соединениями. Наоборот,  $Co^{3+}$  диамагнитен. Поэтому измерение магнитной восприимчивости растворов комплекса дает ответ о валентном состоянии кобальта. Полученные данные показали, что раствор комплекса парамагнитен, и это подтверждает двухвалентное состояние кобальта в комплексе.

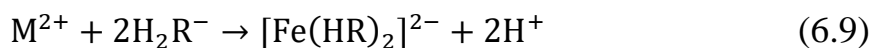
#### **6.4. Химико-аналитические характеристики комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами**

На основании данных спектрофотометрических исследований определены молярные коэффициенты поглощения, двухфазные константы устойчивости и константы равновесия и экстракции.

**Молярные коэффициенты поглощения.** Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения для комплексов при  $\lambda_{\text{макс}}$  рассчитаны по спектрам поглощения. Истинные значения молярных коэффициентов поглощения вычислены методом Комаря и составляют  $(3.05-4.40) \times 10^4$ ,  $(1.92-3.75) \times 10^4$  и  $(1.82-3.85) \times 10^4$  для РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) соответственно. Результаты вычислений представлены в табл.6.4 и 6.5.

**Констант устойчивости.** Константы устойчивости комплексов определяли методом пересечения кривых [63, с.200]. Устойчивость РЛК с ДФ и гетероциклическими аминами значительно выше, чем устойчивость соответствующих однороднолигандных комплексов. Причиной может являться образование трех пятичленных хелатных циклов и наличие  $\pi$ -дативной связи с гетероциклическими аминами. При этом электронная плотность донорно-акцепторной связи частично смещается к атомам азота амина, что увеличивает положительный эффективный заряд иона металла. Это в свою очередь облегчает взаимодействие с отрицательнозаряженным ионом ДФ. В результате такого взаимодействия проявляется энергетический выигрыш при образовании РЛК по сравнению с образованием ОЛК Fe(II). Согласно принципу соответствия и комплементарности вклад в энергетический выигрыш при образовании РЛК вносят также хелатный эффект и количество образующихся при координации пяти и шестичленных циклов. Таким образом, гетероциклические Ам и ДФ проявляют очень хорошую совместимость в координационной сфере иона железа. Устойчивость РЛК со смещанной координационной сферой способствует образованию трех пятичленных циклов в молекулах комплексов. **С увеличением основных свойств третьих компонентов, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования.** Результаты вычислений представлены в табл. 6.4 и 6.5.

**Константа равновесия и экстракции.** Реакции образования РЛК можно представить:





Константа равновесия реакции рассчитана по формуле

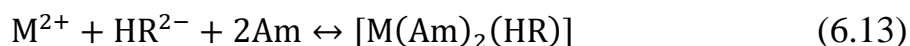
$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[AmH^+] \quad (6.11)$$

Константа экстракции рассчитана по формуле

$$\lg K_{эк} = \lg D - 2\lg[H_2R^-] - 2\lg[AmH^+] \quad (6.12)$$

Величины  $K_p$  и  $K_{эк}$  приведены в табл. 6.4 и 6.5.

Реакции образования РЛК со смешанной сферой можно представить:



Гидрофобные амины различной природы могут изменять и механизм комплексообразования, и химико-аналитические характеристики комплексов.

Реакции образования РЛК со смешанной координационной сферой (Фен, БФен, Дип, *o*-ФДА, *o*-АмРу, Ру) можно представить в виде следующего уравнения:



$$\lg K_{эк} = \lg D - \lg[HR^{2-}] - 2\lg[AmH^+] \quad (6.15)$$

В случае ДАМ, ДАПМ и ДАФМ



$$\lg K_{эк} = \lg D - \lg[HR^{2-}] - \lg[AmH^+] \quad (6.17)$$

## 6.5. Корреляционные зависимости между свойствами реагентов и комплексов

Изучение и сопоставление кислотно-основных свойств ФАГ комплексообразующих реагентов и свойства комплексов позволили установить количественную корреляцию типа  $\Delta pK_1 - \Delta pH_{50}$ ,  $pK_1 - \lg\beta$ ,  $pH_{50} - \sigma_n$ ,  $pK_I - \lg K_p$  и  $pK_I - \lg K_{эк}$  (рис.6.9-6.12). Для РЛК Fe(II) получены следующие корреляционные зависимости:

$$\Delta pK_1 = 1.118(\Delta pH_{50})^{1.324} \quad (r=0.995) \quad \text{или} \quad \Delta pH_{50} = \left(\frac{\Delta pK_1}{1.118}\right)^{0.762} \quad (6.18)$$

$$pK_{SH} = 5.26 + 0.195 \lg\beta \quad \text{или} \quad \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.26}{0.195} \quad (6.19)$$

$$pH_{50} = 3.34 + 4.13\sigma_n \quad (r=0,98) \quad (6.20)$$

$$\lg K_{эк} = \frac{pK_1 - 0.487}{0.593} \quad (6.21)$$

$$\lg K_p = \left(\frac{pK_1}{1.86}\right)^{1.362} \quad (6.22)$$

Установлено, что с увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения увеличивается (рис.6.9). Корреляционная зависимость имеет вид:

$$\epsilon = 3.05 + 0.0045M(X) \quad R^2 = 0.9856 \quad (6.23)$$

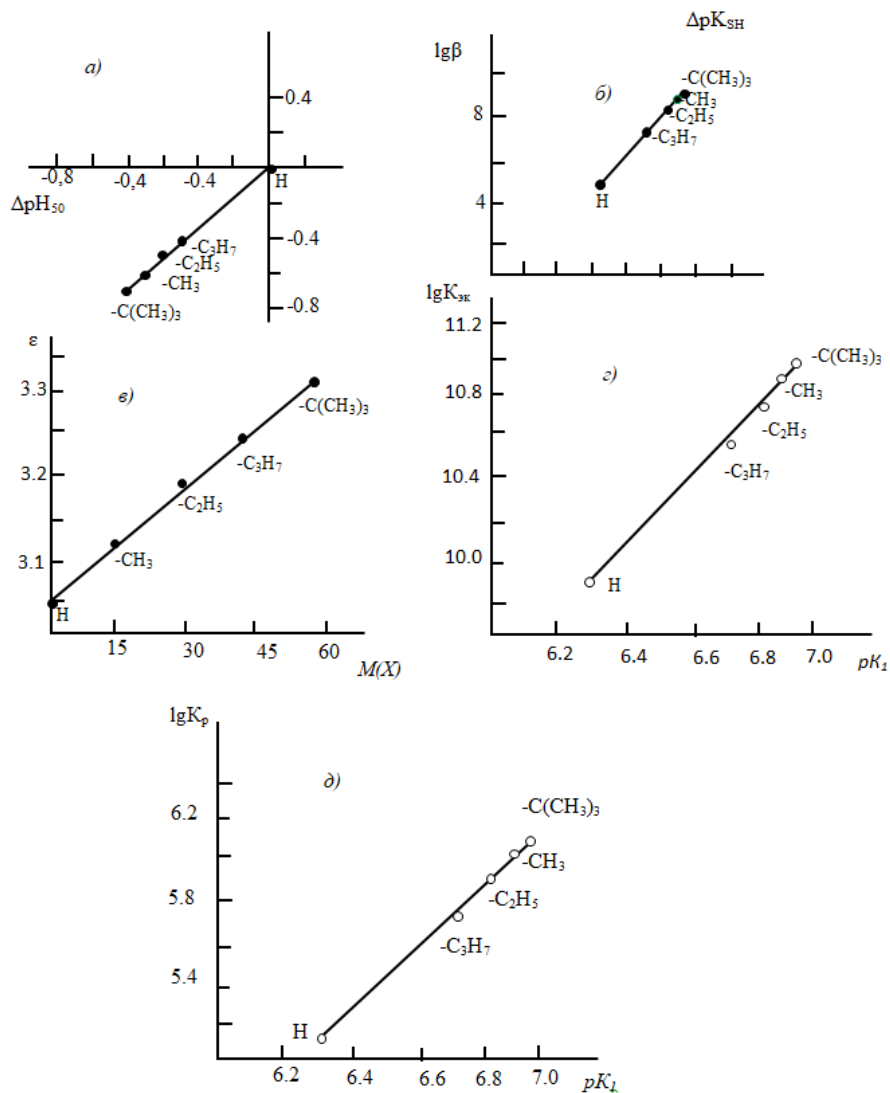


Рис. 6.9. Корреляция между  $\Delta pK_{SH}$  и  $\Delta pH_{50}$  (а),  $\lg \beta$  и  $pK_{SH}$  (б), молярной массой заместителя ( $M(X)$ ) и молярным коэффициентом поглощения (в), между  $\lg K_p$  и  $pK_1$  (г) для комплексов Fe(II)-ДФ-Ан

Установленные корреляции подтверждают, что свойства полученных комплексов зависят от природы ионов комплексообразователей и кислотно-основных свойств 2-меркаптогруппы реагентов. С введением в структуры электродонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, устойчивость комплексов возрастает, а  $pH_{opt}$  и  $pH_{50}$  сдвигаются в более слабокислую область. Установлено, что степень экстракции комплексов железа

коррелирует с  $pK_{NH^+}$ .  $R = 95.34 + 0.39 pK_{NH^+}$ . Найденные нами зависимости свидетельствуют о том, что с увеличением  $pK_1$  комплексообразующих реагентов устойчивость образуемых ими комплексов и оптимальный pH комплексообразования повышается.

С увеличением основных свойств третьих компонентов, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования. С некоторыми бидентантными лигандами (*o*-ФДА, *o*-АмРу) при низких значениях pH образуются внешнесферные РЛК или ионные ассоциаты, а при высоких значениях pH образуются РЛК октаэдрического строения. В случае гетероциклических аминов образуется только РЛК со смешанной координационной сферой. Сопоставление кислотно-основных свойств ФАГ комплексообразующих реагентов и  $pH_{50}$  комплексообразования позволили определить влияние кислотных свойств -SH группы на pH комплексообразования. Графически корреляции  $\Delta pK_1$ - $\Delta pH_{50}$  представлены на рис.6.10. Корреляционные зависимости имеют вид:

Для комплексов кобальта

$$\Delta pH_{50} = 0.689 \times \Delta pK_1 - 0.114 \text{ или } \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.114}{0.689} \quad (6.24)$$

Для комплексов никеля

$$\Delta pH_{50} = 0.675 \times \Delta pK_1 - 0.125 \text{ или } \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.125}{0.675} \quad (6.25)$$

С увеличением кислотных свойств реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений с изученными ионами металлов линейно уменьшается (рис. 6.11). Были получены следующие корреляционные зависимости:

Для комплексов кобальта

$$pK_{SH} = 5.28 + 0.205 \lg \beta \text{ или } \lg \beta = \frac{pK_{SH} - 5.22}{0.191} \quad (6.26)$$

Для комплексов никеля

$$pK_{SH} = 5.21 + 0.189 \lg \beta \text{ или } \lg \beta = \frac{pK_{SH} - 5.21}{0.189} \quad (6.27)$$

С увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения увеличивается (рис.6.12). Корреляционная зависимость имеет вид:

Для комплексов кобальта

$$\varepsilon = 2.56 + 0.01M(X) \quad R^2 = 0.9856 \quad (6.28)$$

Для комплексов никеля

$$\varepsilon = 2.85 + 0.0167M(X) \quad R^2 = 0.9856 \quad (6.29)$$

Нами установлено, что значения  $pH_{50}$  комплексообразования коррелируют с константами Гаммета. Корреляционная зависимость имеет вид:

Для комплексов кобальта

$$pH_{50} = 4.02 + 3.25\sigma_n \quad (r=0,98) \quad (6.30)$$

Для комплексов никеля

$$pH_{50} = 4.05 + 2.91\sigma_n \quad (r=0,98) \quad (6.31)$$

Введение заместителей различной электронной природы и структуры во фрагмент реагента изменяет кислотно-основные свойства ФАГ реагента и оптимальные условия комплексообразования реагентов с  $M(II)$ . Введение в структуру реагента электронодонорных заместителей приводит к ослаблению кислотных свойств, что положительно сказывается на способности образовывать более прочные комплексы.

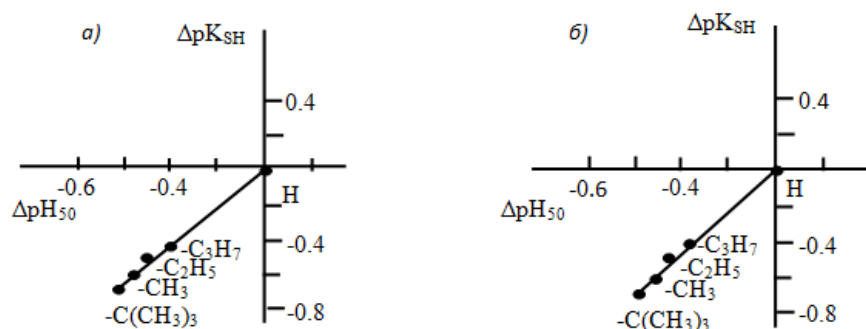


Рис. 6.10. Корреляция между  $\Delta pK_{SH}$  и  $\Delta pH_{50}$  для комплексов  $Co(II)$ -ДФ-Ан (а) и  $Ni(II)$ -ДФ-Ан (б)

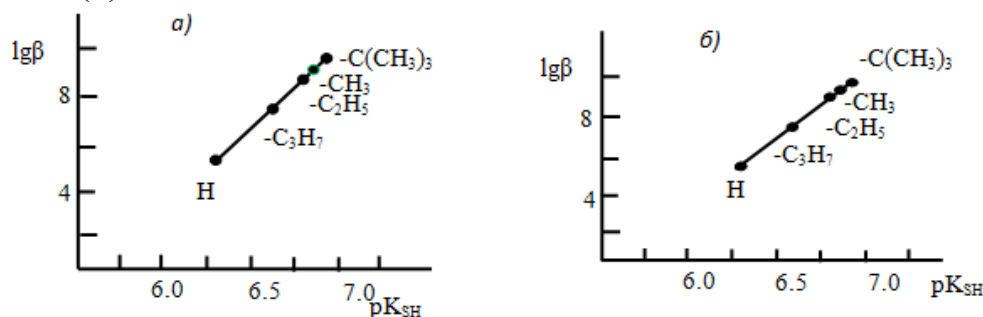


Рис. 6.11. Корреляция между  $lg\beta$  и  $(pK_{SH})$  для комплексов  $Co(II)$ -ДФ-Ан(а) и  $Ni(II)$ -ДФ-Ан(б)

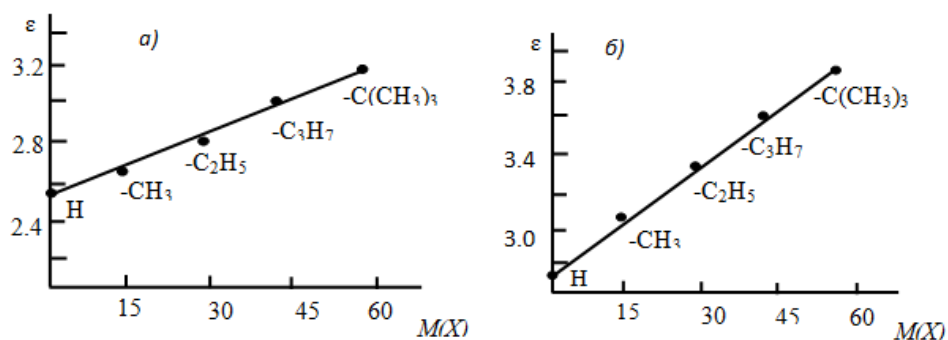


Рис. 6.12. Корреляция между молярной массой заместителя ( $M(X)$ ) и молярным коэффициентом поглощения для комплексов а) Co(II)-ДФ-Ан, б) Ni(II)-ДФ-Ан

В табл. 6.4 и 6.5. приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II).

## Обзор главы VI

Интенсивность окраски комплексов Fe(II) с ДФ и Ам постоянна в диапазоне pH 3.9-7.5. Выход РЛК Co(II) и Ni(II) максимален при pH 4.1-7.9. Влияние природы минеральных кислот на комплексообразование и экстракцию комплексов незначительно. РЛК хорошо экстрагируются органическими растворителями. РЛК достаточно устойчивы (не разлагаются) в водных и органических растворителях в течение трех суток, а после экстракции-больше месяца. Максимальная окраска достигается в течение 5-10 минут. Максимальное светопоглощение при комплексообразовании Fe(II) с ДФ и Ам наблюдается при 544-586 нм. РЛК Co(II) и Ni(II) максимально поглощают при 512-595 нм. Чувствительность и специфичность экстракционно-фотометрического метода анализа металлов значительно повышается при использовании гетероциклических аминов (фенантролин, дипиридил и др.) в смеси с различными O-, S- и N-содержащими лигандами, так как устойчивость и светопоглощение РЛК часто намного превышают аналогичные характеристики простых комплексов [236, с.2100].

В случае гетероциклических аминов, производных пиразолона-5 и о-ФДА образуется РЛК со смешанной координационной сферой. Величина константы устойчивости и молярного коэффициента поглощения показывает, что данные реагенты вполне пригодны для фотометрического определения.

Таблица 6.4

Оптимальные условия образования и химико-аналитические характеристики РЛК железа(II) с ДФ и Ам

Соединение	pK <sub>ДФ</sub>		pK <sub>НН</sub> <sup>+</sup>	pH <sub>обр.</sub>	pH <sub>опт.</sub>	R	D	λ, нм	Δλ, нм	ε×10 <sup>-4</sup>	lgβ	lgK <sub>p</sub>	lgK <sub>эк</sub>
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>											
[Fe(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.30	8.25	4.62	2.0-6.0	3.9-4.8	98.3	231	555	285	3.05	5.49	5.53	7.86
[Fe(ДФ)(Фен) <sub>2</sub> ]				3.8-8.0	5.5-6.8	98.4	246	558	288	3.25	14.68	5.81	16.67
[Fe(ДФ)(БФен) <sub>2</sub> ]				3.6-7.9	5.3-6.6	98.4	246	565	295	4.05	15.05	5.71	16.81
[Fe(ДФМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.92	8.74	4.62	3.2-7.0	4.0-4.9	98.8	329	560	284	3.12	8.53	5.83	11.03
[Fe(ДФМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>			4.85	3.3-7.3	4.2-5.0	98.9	360	563	287	3.25	8.62	5.75	11.18
[Fe(ДФМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]				3.8-8.2	5.9-7.2	98.9	360	565	291	3.42	18.46	5.71	19.36
[Fe(ДФМФ)(БФен) <sub>2</sub> ]				3.6-8.1	5.8-7.0	99.5	796	574	300	4.22	18.45	5.86	19.53
[Fe(ДФМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]				3.1-7.8	5.7-6.8	99.0	396	562	288	3.15	18.12	5.65	19.28
[Fe(ДФМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>				2.8-8.4	4.4-5.5	99.0	396	544	290	3.22	8.56	5.43	11.16
[Fe(ДФМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>				2.6-7.5	4.2-5.1	99.2	496	550	276	3.28	8.52	5.76	11.21
[Fe(ДФМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>				2.2-7.0	4.5-5.5	99.3	567	550	276	3.83	8.25	5.84	11.00
[Fe(ДФМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>				2.0-7.0	4.5-5.3	99.5	796	555	281	3.91	8.36	5.65	11.26
[Fe(ДФЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.84	8.64	4.62	2.5-7.0	3.9-4.8	98.5	263	564	288	3.18	8.10	5.68	10.79
[Fe(ДФЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]				3.8-7.8	5.8-7.1	98.6	282	572	296	3.60	18.10	5.82	19.25
[Fe(ДФЭФ)(БФен) <sub>2</sub> ]				3.5-7.6	5.7-6.8	98.9	360	582	306	4.33	17.23	5.94	19.32
[Fe(ДФЭФ)(Дип) <sub>2</sub> ]				3.4-7.4	5.6-6.6	98.5	263	568	292	3.26	16.79	5.73	19.17
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.98	8.78	4.62	3.4-7.2	4.2-5.1	99.6	996	568	288	3.28	8.89	6.02	11.32
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>			4.85	3.5-7.3	4.4-5.2	99.7	1329	572	292	3.35	8.92	6/05	11.48
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>				3.7-7.6	4.6-5.4	99.8	1996	575	295	3.57	9.04	6.11	11.54
[Fe(ДФБФ)(Фен) <sub>2</sub> ]				4.1-8.9	6.0-7.5	99.6	996	580	300	3.91	18.95	5.89	19.45
[Fe(ДФБФ)(БФен) <sub>2</sub> ]				4.0-8,8	5.9-7.4	99.7	1329	586	306	4.40	19.28	5.96	19.64
[Fe(ДФБФ)(Дип) <sub>2</sub> ]				3.9-8.7	5.8-7.2	99.5	796	578	298	3.55	17.92	5.82	19.37
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>			10.1	2.3-7.0	4.6-5.7	99.6	996	545	265	3.45	8.78	6.03	11.45
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>				2.4-7.2	4.7-5.8	99.8	1996	550	270	4.28	10.59	6.08	11.67
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>7</sub> Н) <sub>2</sub>					4.3-5.5	99.7	1329	560	280	4.30	10.56	6.12	11.62
[Fe(ДФБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>				1.5-7.5	4.8-5.9	99.7	1329	575	295	4.32	10.54	6.11	11.79

Таблица 6.5

Оптимальные условия образования и химико-аналитические характеристики РЛК Со(II) и Ni(II) с ДФ и Ам

Соединение	pK <sub>ДФ</sub>		pK <sub>НН<sup>+</sup></sub>	pH		R	D	λ, нм	Δλ, нм	ε×10 <sup>-4</sup>	lgβ	lgK <sub>p</sub>	lgK <sub>эx</sub>
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>		Образования	Оптимальная								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[Со(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.30	8.25	4.62	2.2-7.0	4.1-5.1	98.7	304	540	280	2.56	5.65	4.78	8.12
[Со(ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>			4.85	2.4-7.2	4.3-5.3	98.8	329	542	282	2.65	5.64	4.68	8.26
[Со(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>				2.5-8.0	4.5-5.7	99.6	996	528	258	2.88	7.12	5.68	9.94
[Со(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>				2.6-8.0	4.6-5.8	99.7	1329	530	260	2.97	6.95	5.68	10.24
[Со(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>				2.9-7.9	4.6-5.9	99.7	1329	535	265	2.86	6.85	5.62	10.28
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.92	8.74	4.62	2,8-7,3	4.4-5.4	99.0	396	542	278	2.71	8.91	4.72	11.51
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>			10.12	2.9-8.1	4.7-6.1	99.2	496	538	264	3.12	9.25	5.41	11.95
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](о-ФДА) <sub>2</sub>			4.52	3.0-8.0	5.0-6.4	99.1	440	515	241	2.95	14.28	4.95	16.05
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](о-АмРy) <sub>2</sub>			6.86	3.3-8.5	5.9-7.3	99.2	496	518	244	2.76	14.35	5.08	16.12
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	5.40			3.0-7.8	4.7-5.8	99.5	796	530	256	3.24	10.25	5.87	12.35
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>				3.0-8.2	4.8-5.9	99.6	996	535	261	3.35	10.34	5.76	12.35
[Со(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>				3.2-8.5	5.0-6.1	99.6	996	538	264	3.48	10.24	5.69	12.46
[Со(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.72	8.60	4.62	2.6-7.2	4.3-5.2	98.8	329	545	277	3.02	7.85	4.97	10.32
[Со(ДТПФ) <sub>2</sub> ](о-АмРy) <sub>2</sub>			6.86	3.2-8.1	5.5-7.0	99.1	440	520	242	3.10	14.18	4.88	15.96
[Со(ДТПФ) <sub>2</sub> ](Фен) <sub>2</sub>				3.0-8.3	5.5-7.1	99.2	496	515	237	3.05	16.36	4.95	17.07
[Со(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>				2.9-7.6	4.9-6.1	99.5	796	540	262	3.65	7.10	5.87	10.05
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.98	8.78	4.62	2.9-7.5	4.5-5.6	99.2	496	550	280	3.15	9.20	5.12	11.54
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>			10.12	3.0-8.5	5.0-6.6	99.4	663	570	290	3.23	9.84	5.64	12.66
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>			9.10	2.5-7.4	5.3-6.3	99.0	396	560	250	3.05	8.75	5.23	10.75
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДАМ)]			2.15	3.0-8.0	5,2-7,2	99.5	796	580	310	1.92	8.65	4.78	10.66
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДАПМ)]			3.3	3.0-8.2	5,4-7,4	99.6	996	584	314	2.15	8.38	4.65	10.35
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДАФМ)]			2.8	3.2-8.4	5,4-7,4	99.7	1329	585	315	2.22	8.35	4.56	10.56
[Со(ДТБФ) <sub>2</sub> ](Дип) <sub>2</sub>			4.4	3.0-8.0	5.2-7.6	99.2	496	520	240	3.17	16.7	5.12	18.09

Продолжение таблицы 6.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[Co(ДТБФ)(Фен) <sub>2</sub> ]			4.88	3.2-8.5	5.6-7.8	99.3	567	525	245	3.25	18.4	5.23	17.54
[Co(ДТБФ)(БФен) <sub>2</sub> ]			4.80	3.0-8.6	5.6-7.9	99.5	796	520	240	3.75	19.6	5.38	18.34
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>				3.0-8.6	5.1-6.5	99.7	1329	540	260	3.51	7.64	5.09	10.74
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> Н) <sub>2</sub>				3.2-8.5	5.0-6.3	99.7	1329	535	255	3.44	8.85	6.25	11.05
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>12</sub> Н) <sub>2</sub>				2.5-8.0	4.1-5.6	99.5	796	545	265	3.16	8.05	6.26	10.57
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.30	8.25	4.62	2.8-7.6	4.4-6.0	98.5	263	525	255	2.85	5.76	4.54	8.15
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>			5.36	3.0-9.5	4.7-6.4	98.9	329	512	242	2.96	6.50	4.89	8.63
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>			10.12	3.0-9.8	6.3-7.3	99.0	396	515	245	3.15	8.19	5.72	10.79
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>7</sub> Н) <sub>2</sub>				3.0-9.5	5.2-6.8	99.5	796	515	245	3.72	7.76	5.75	8.25
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>				3.0-9.6	5.3-7.0	99.6	996	518	248	3.85	7.65	5.65	8.20
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.92	8.74	4.62	3.2-7.9	4.5-5.8	98.8	329	528	254	3.10	8.90	4.92	11.42
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>			10.12	3.2-10.5	6.0-7.5	99.2	496	520	246	3.24	9.96	5.83	12.65
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	5.40			3.2-9.3	5.5-6.4	99.3	567	528	254	3.08	9.57	5.78	11.22
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>				3.0-9.2	5.5-6.3	99.4	663	530	256	3.35	9.96	5.87	11.36
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>				2.9-9.0	4.6-5.8	99.5	796	525	251	3.53	10.12	5.92	11.45
[Ni(ДТМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]			4.4	2.5-9.5	5.4-7.8	99.0	396	450	176	1.75	17.20	5.03	18.54
[Ni(ДТМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]			4.88	2.8-9.8	5.8-8.5	99.1	440	465	191	1.94	17.65	5.08	18.57
[Ni(ДТМФ)(БФен) <sub>2</sub> ]			4.80	3.0-10.0	5.9-8.6	99.3	567	475	201	2.53	17.89	5.15	18.94
[Ni(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.84	8.64	4.62	3.0-7.8	4.5-5.7	98.6	282	530	254	3.33	8.62	4.75	8.07
[Ni(ДТЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]			4.88	4.0-9.0	5.5-6.3	98.9	360	465	189	2.15	18.54	5.09	18.43
[Ni(ДТЭФ)(БФен) <sub>2</sub> ]			4.80	4.0-9.2	5.6-6.5	99.2	496	475	199	2.83	19.08	5.23	18.67
[Ni(ДТЭФ)(о-АмРу) <sub>2</sub> ]			6.86	3.2-8.9	5.4-6.7	99.3	567	470	194	1.82	15.42	5.12	17.00
[Ni(ДТЭФ)(о-ФДА) <sub>2</sub> ]			4.52	3.5-8.7	5.3-6.5	99.2	496	476	200	1.93	14.73	5.56	16.56
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	6.98	8.78	10.12	3.5-10.6	6.2-7.7	99.3	567	520	240	3.36	11.20	5.92	13.95
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>			4.62	3.3-8.0	4.6-5.9	99.0	396	535	255	3.42	9.36	5.08	12.05
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>			5.06	1.8-8.7	4.8-6.2	99.2	496	540	260	3.47	9.25	5.15	12.73
[Ni(ДТБФ)(о-ФДА) <sub>2</sub> ]			4.52	2.5-7.9	5.5-6.8	99.4	663	478	198	2.16	14.89	5.68	16.85
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>12</sub> Н) <sub>2</sub>				2.9-9.5	4.7-5.9	99.5	796	528	248	3.58	10.19	5.98	11.64



Исследованные нами РЛК Fe, Co и Ni стабильны вплоть до 400 °С. Разложение этих комплексов начинается с отщепления координированного диамина, причем комплексы Co и Ni более устойчивы, чем соответствующие комплексы Fe, что отражает различие прочности координационных связей в них и согласуется с результатами ИК-спектроскопического исследования. Разложение происходит в две последовательные стадии, причем, последняя во всех случаях связана с деструкцией ДФ. Это можно объяснить большей прочностью хелатных циклов ионов  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  с ДФ, чем с аминами. Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Mo и W занимают промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» кислотами. Катионы Fe(II, III), Co(II), Ni(II) являются типичными комплексообразователями, и проявляют сродство к донорным атомам кислорода и азота, входящим в состав большого количества органических соединений. Эти катионы относятся к «металлам жизни», постоянно присутствующим в живых организмах в виде всевозможных комплексных соединений с различного рода органическими лигандами.

Введение в систему Ам приводит к гиперхромному эффекту и батохромному смещению полосы поглощения Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ. Наилучшими экстрагентами являются хлороформ и дихлорэтан. Для ДФГ малохарактерно образование координационных соединений с металлами. При добавлении его к азотнокислым, солянокислым и сернокислым растворам солей Co и Ni наблюдается выпадение основных солей, не извлекающихся органическими растворителями. В комплексах с ДФ сопряжение в металлосодержащем цикле создается не только с помощью непосредственной дативной  $\pi$ -связи атома металла с  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра, но также посредством дативной  $\pi$ -связи M-S и  $\pi$ -d-сопряжения атома серы с бензольным ядром. В комплексе также возможна донорно-акцепторная  $\pi$ -связь  $M \leftarrow S$  и частично валентная связь M-O. С увеличением влияния индуктивного эффекта заместителя увеличивается  $\pi$ -d сопряжения атома серы с  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра, что приводит к увеличению сопряжения в металлосодержащем цикле и ковалентности связи Me-S. Ковалентный характер связи Me-S усиливается вследствие увели-

чения электронной плотности на атоме серы возникающего из-за  $\pi$ - $d$ -сопряжения. Эти факторы приводят к повышению устойчивости комплексов.

Установлено, что с увеличением  $pK_1$  комплексообразующих реагентов стойкость образуемых ими комплексных соединений и оптимальный pH комплексообразования увеличиваются. С увеличением основных свойств третьих компонентов, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования. Устойчивость большинства комплексов М-ДФ-Ам уменьшается в ряду Ni-Co-Fe, что соответствует ряду Ирвинга-Вильямса. Установлены корреляции типа  $\Delta pK_1$ -  $\Delta pH_{50}$ ,  $\lg \beta$ - $pK_1$ ,  $\epsilon$ -M(X),  $pH_{50}$ - $\sigma_n$  для РЛК.

## ГЛАВА VII

### ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ *d*- И *f*- ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Каждый из исследованных тяжелых металлов играет определенную роль в жизни живого организма (растения, животного и человека). Значительная часть микроэлементов, необходимых организму в определенных концентрациях, проявляют токсичные свойства. Поэтому аналитический контроль за их содержанием должен осуществляться достаточно надежными методами. Нерациональное использование добываемых природных богатств и продуктов промышленного производства, несовершенство технологий, выброс вредных веществ транспортными средствами и тепловыми электростанциями приводят к загрязнению окружающей среды. Биосфера постепенно отравляется промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми сточными водами, газообразными и аэрозольными выбросами в атмосферу. Поступление токсикантов в биосферу часто превышает ее естественную возможность к самоочищению и приводит к тому, что в почвах, природных водах и донных отложениях, приземном слое атмосферы и фауне возрастает содержание токсичных компонентов. Поэтому химический состав различных объектов окружающей среды необходимо строго контролировать. Идентификация полезных и вредных микроэлементов, а также определение их содержания в воздухе, атмосферных осадках, почвах, водах и донных отложениях являются весьма значимыми задачами химического анализа. Донные отложения являются сложной многокомпонентной системой и в водохранилищах и озерах они играют определяющую роль в миграции веществ и регулировании их содержания в водной среде посредством протекания седиментационных и сорбционно-десорбционных процессов. Для определения малых концентраций тяжелых металлов в сточных промышленных водах перспективным является разработка фотометрических методов определения *d*- и *f*-эле-

ментов с органическими реагентами. Особое внимание уделяется созданию методов, одновременно сочетающих концентрирование и определение.

Важнейшими искусственными источниками поступления тяжелых металлов в биогеоценозы можно считать минеральные и органические удобрения, автотранспорт, электростанции, сжигающие уголь; сжигание различных отходов, металлообрабатывающую промышленность, предприятия черной и цветной металлургии. Поступление металлов в окружающую среду от техногенных источников осуществляется посредством их рассеяния во всех средах экосистем. Пути загрязнения многообразны, но важнейший из них - рассеяние техногенных выбросов через атмосферу. К природным источникам тяжелых металлов относятся осадочные, магматические и метаморфические горные породы, из продуктов разрушения которых формируется почвенный покров. Тяжелые металлы из почвообразующих пород переходят в почвы. Современные требования, предъявляемые к анализу объектов окружающей среды и пищевых продуктов предусматривают разработку новых высокочувствительных, избирательных и экспрессных методов определения тяжелых металлов.

Одним из перспективных методов определения металлов в сложных по природе объектах являются спектрофотометрические методы анализа [250, с.1750]. РЛК благодаря различным комбинациям реагентов применяют для повышения чувствительности и избирательности фотометрического определения металлов [238, с.33-36]. Во всех объектах элементы определены без предварительного отделения от сопутствующих элементов, что сокращает время анализа и делает его экспрессным. Это удается благодаря избирательности разработанных экстракционно-фотометрических методов.

### **7. 1. Спектрофотометрический метод определения меди(II)**

Исследование свойств дитиолфенолятно-аминных комплексов Cu(II) показало, что они устойчивы во времени, имеют большие значения молярных коэффициентов поглощения и их окраски подчиняются основному закону фотометрии в широких интервалах концентрации Cu(II). Полученные результаты составили основу для разработки эффективных методов экстракционно-спек-

трофотометрического определения Cu(II) в различных природных и промышленных материалах.

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили раствор, содержащий 5-120 мкг Cu(II). К ним приливали 2 мл 1 М HCl, 2.2-2.6 мл 0.01 М ДФ и 1.8-2.4 мл 0.01 М Ам. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, объем водной фазы - до 20 мл дистиллированной водой. Раствор встряхивали в течение 1 минуты. Органическую фазу отделяли от водной после 10-минутного выдерживания и измеряли оптическую плотность экстрактов на КФК-2 при 490 нм (в случае Дип, Фен и Бфен при 590 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 0.5 см. Градуировочные графики определения Cu(II) с ДФ и Ам представлены на рис.7.1. Для хлороформных экстрактов комплексов закона Бера соблюдается в интервале концентраций Cu(II) 0.05-18 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 7.1.

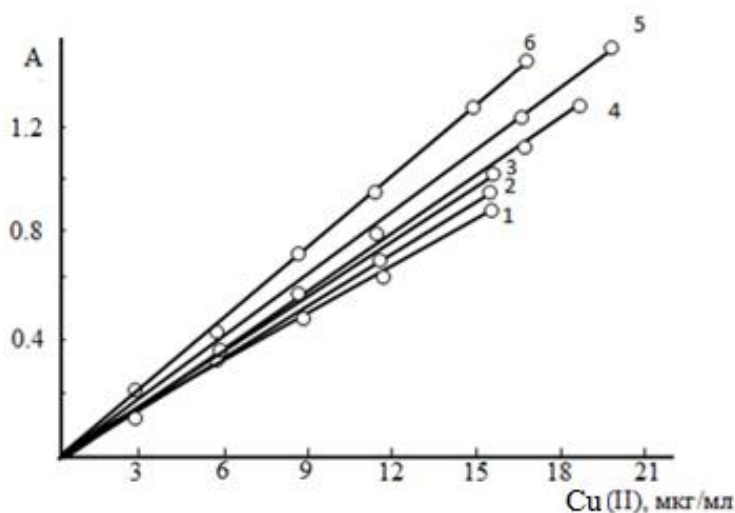


Рис.7.1. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации меди(II)

1- Cu(II)-ДТМФ-Дип, 2- Cu(II)-ДТМФ-Фен, 3- Cu(II)-ДТЭФ-Дип,

4- Cu(II)-ДТЭФ-Фен, 5-Cu(II)-ДТБФ-Ба, 6- Cu(II)-ДТЭФ-БФен

$C_{Cu(II)} = 3.57 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{ДФ} = C_{Ам} = (8.0-9.6) \times 10^{-4}$  М, КФК-2,  $l = 0.5$  см

**Предел обнаружения и предел количественного определения Cu(II) в виде РЛК.** На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (нижняя граница определяемых концентраций) и предел количественного определения меди(II) в виде РЛК [111, с.250]. Расчет предела фотометрического обнаружения ПО (limit of determination) и предела количественного определения ПКО (limit of quantitation) по калибровочной прямой проводили по формулам:

$$\text{ПО} = \frac{3.3S}{b} \quad \text{ПКО} = \frac{10S}{b}$$

где S – стандартное отклонение, b – наклон калибровочной кривой

РЛК снижают предел обнаружения и повышает избирательность определения большого числа элементов [182, с.15]. В табл. 7.1 приведены калибровочные характеристики тройных комплексов Cu(II)-ДФ-Ам.

**Влияние посторонних ионов.** Определение микроколичеств элементов часто необходимо проводить в присутствии значительного избытка других элементов. Отсюда вытекают и основные требования к фотометрическому методу анализа, который должен быть более чувствительным и высокоселективным при максимальной надежности результатов определения, т.е. результаты должны иметь незначительные стандартные отклонения. Для оценки применимости экстрактов РЛК при разделении и определения меди установлено мешающее влияние посторонних ионов. Опыты проводили согласно методики, по которой построены градуировочные кривые, с той лишь разницей, что в раствор, кроме Cu(II) вводили известные количества соответствующих ионов. Селективность спектрофотометрического определения меди в виде исследованных РЛК приведена в табл. 7.2 и 7.3. Выявлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> не мешают определению меди. Определению мешают тиомочевина, тартраты, цитраты, J<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, и S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Мешающее влияние Ti(IV) устраняли фторидом натрия; Nb(V), Ta(V) и Fe(III) - щавелевой кислотой; Hg(II) - сульфит ионом; а Mo(VI) и W(VI)- фторидом натрия и щавелевой кислотой.

Таблица 7.1

## Аналитические характеристики комплексов Cu(II)-ДФ-Ам

Соединение	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Уравнение градуировочных графиков	ПО нг/см <sup>3</sup>	ПКО нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.035 + 0.0398x	10.5	34.6	2.19
[Cu(ДФ)(Фен)]	0.5-16	0.026+0.0448x	8.9	29.3	2.03
[Cu(ДФ)(БФен)]	0.5-18	0.025+0.0625x	8.7	28.7	1.50
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-15	0.042+0.0497x	9.1	30.0	1.75
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-15	0.046+0.0507x	9.0	29.7	1.72
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.6-16	0.035+0.0433x	9.7	32.3	2.00
[Cu(ДТМФ)(Фен)]	0.5-16	0.019+0.0502x	8,8	29.0	1.86
[Cu(ДТМФ)(БФен)]	0.5-19	0.042+0.0596x	8.6	28.4	1.46
[Cu(ДТМФ)(Дип)]	0.5-16	0.046+0.0440x	8.7	28.7	1.95
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-18	0.018+0.0350x	8.8	29.0	1.66
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-20	0.049+0.0535x	8.7	28.7	1.63
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )	0.4-18	0.022+0.0548x	8,9	29.4	1.70
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )	0.4-18	0.052+0.0513x	8.8	29.0	1.66
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )	0.4-18	0.050+0.0516x	8.7	28.7	1.65
[Cu(ДТЭФ) <sub>2</sub> (дАн) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.6-19	0.023+0.0478x	9.4	31.8	1.90
[Cu(ДТЭФ)Фен]	0.6-17	0.011+0.0565x	8.7	28.7	1.73
[Cu(ДТЭФ)БФен]	0.5-19	0.021+0.0715x	8.5	28.0	1.33
[Cu(ДТЭФ)Дип]	0.5-17	0.049+0.0485x	8.6	28.4	1.77
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.4-17.5	0.018+0.0573x	8.9	28.8	1.70
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (мАн) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.3-19	0.034+0.0560x	8.8	29.0	1.63
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> (дАн) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.3-20	0.038+0.0603x	8.5	28.4	1.54
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БаН) <sub>2</sub>	0.3-21	0.039+0.0602x	9.2	30.6	1.50
[Cu(ДТБФ)Фен]	0.4-18	0.024+0.0577x	8.5	28.4	1.64
[Cu(ДТБФ)(БФен)]	0.3-20	0.052+0.0678x	8.2	27.0	1.38
[Cu(ДТБФ)(Дип)]	0.4-18	0.050+0.0504x	8.6	28.4	1.80
[Cu(ДТБФ)(Ру) <sub>2</sub> ]	0.5-16	0.019+0.0502x	9.5	32.0	1.90
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.031+0.0665x	8.3	27.2	1.41
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н <sub>2</sub> )	0.4-20	0.012+0.0580x	8.6	28.4	1.64
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-22	0.012+0.0597x	8.5	28.0	1.62
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-22	0.012+0.0613x	8.3	27.4	1.58
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )	0.5-18	0.019+0.0568x	8,6	28.4	1.66
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )	0.4-18	0.012+0.0580x	8.5	28.3	1.64
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )	0.4-18	0.038+0.0550x	8.4	27.7	1.62

При использовании 0.01М раствора Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> определению меди не мешают Cr(III), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI) и Fe(III). Вместе с тем Ti(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДТБФ и Ам образуют комплексы в более кислой среде. 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 самых высоких допустимых концентрациях. В связи с этим в опытах по экстракционно-фотометрическому определению меди

в водную фазу вводили 5 мл 1 М раствора KF. Среди сопутствующих меди элементов необходимо отметить V(V), но его мешающее влияние заметно лишь при содержании в аликвотной части анализируемого раствора свыше 1 мг.

**Сопоставление методов определения Cu(II) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Большинство методов определения Cu(II) характеризуются высокой избирательностью. Это дитиокарбоматный, дитизоновый, купроиновый и купризоновый методы, а также метод, с применением бис-(циклогексанон) оксалилдигазона. Наибольшей чувствительностью обладает дитизоновый метод [193, с.275-280; 240, с.32-40]. Из огромного числа органических реагентов для фотометрического определения меди наибольшее распространение получили диэтилдитиокарбаминат натрия, рубеановодородная кислота и диамины-купроин, неокупроин и батокупроин [193, с.277-280]. Общим недостатком подавляющего большинства методик является невысокая селективность. Наибольшую избирательность обеспечивает использование диаминов, однако соответствующие методики определения меди усложнены ввиду необходимости вводить в анализируемый раствор восстановитель, который способен вызывать побочные реакции, а также использованием в качестве экстрагентов спиртов, имеющих меньшую по сравнению с водой плотность, что затрудняет отделение экстракта. Методики с использованием этих реагентов для меди специфичны, но относительно малочувствительны. В дитизоновом методе необходима многократная экстракция и удаление свободного дитизона встряхиванием с разбавленным  $\text{NH}_3$ .

Диэтилдитиокарбамина свинца (Pb-ДЭДК) широко применяется для экстракционно-фотометрического определения меди(II) различных природных и промышленных объектах, в том числе и в пищевых продуктах [240, с.37-38]. Молярный коэффициент поглощения комплекса  $\epsilon_k = 1.3 \cdot 10^4$ . Определению меди с Pb-ДЭДК мешают: Ag(I), Hg(II), Tl(III), Bi(III) и в определенных условиях Pb(II). В присутствии Pb(II) для экстракции требуется не менее 15 минут. Несмотря на то, что комплекс Hg(II) с ДЭДК бесцветный, но более устойчивый, чем комплекс Cu(II) с ДЭДК. Поэтому ионы Cu(II) легко замещаются ионами



ртути. Благодаря этому мешающее влияние ртути не удастся устранить. Необходимо упомянуть также сложность и продолжительность приготовления раствора Pb-ДЭДК [240, с.38; 276, с.335].

**Таблица 7.2**

Влияние посторонних ионов на определение Cu(II) с ДФ и Ам (введено 30 мкг Cu(II))

Ион	Маскирующий реагент	Мольный избыток иона	Найдено, мкг ( $S_K$ )		
			ДФ+АФ <sub>1</sub>	ДФ+АФ <sub>2</sub>	ДФ+Ам
Co(II)		50	30.0(0.02)	30.0(0.03)	30.4(0.04)
Ni(II)		50	29.8(0.02)	29.6(0.02)	30.8(0.05)
Fe(II)		200	29.8(0.03)	29.8(0.04)	29.7(0.05)
Cd(II)		200	29.6(0.04)	30.5(0.04)	29.6(0.04)
Al(III)		180	29.6(0.02)	30.0(0.04)	30.5(0.02)
Fe(III)	Щавелевая кислота	60	30.2(0.04)	30.5(0.03)	30.6(0.04)
Zr(IV)		50	29.8(0.03)	29.5(0.05)	30.3(0.03)
W(VI)	Щавелевая кислота	25	29.6(0.03)	30.2(0.05)	29.7(0.03)
Hg(II)		40	30.2(0.05)	30.4(0.05)	30.5(0.05)
Ti(IV)		30	29.6(0.03)	29.8(0.03)	29.6(0.04)
V(IV)		20	29.6(0.03)	29.6(0.05)	29.7(0.03)
Mo(VI)	Фторид натрия	10	30.4(0.04)	30.4(0.03)	30.3(0.04)
Cr(III)		120	29.8(0.04)	29.5(0.04)	29.8(0.04)
Nb(V)	Фторид натрия	50	30.1(0.05)	29.3(0.05)	30.1(0.05)
Ta(V)	Фторид натрия	50	30.1(0.05)	30.1(0.05)	30.1(0.05)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>		50	29.5(0.05)	29.5(0.05)	29.5(0.05)
Pt(II)		60	29.5(0.04)	29.8(0.04)	30.4(0.05)
Pd(II)		60	30.2(0.04)	30.5(0.03)	30.6(0.04)
Mn(II)		110	29.8(0.03)	29.5(0.05)	30.3(0.03)
Мочевина		45	29.6(0.05)	29.8(0.02)	29.6(0.04)
Тиомочевина		24	30.3(0.04)	30.3(0.03)	30.5(0.04)
Лимонная кислота		300	29.6(0.03)	29.6(0.03)	29.4(0.03)
Винная кислота		300	29.8(0.05)	29.8(0.05)	30.7(0.05)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12 H <sub>2</sub> O		500	30.4(0.04)	30.4(0.04)	29.3(0.04)
F <sup>-</sup>		223	29.9(0.05)	29.6(0.06)	29.9(0.05)

В табл.7.4 представлены данные, делающий возможным сравнить аналитические характеристики методик определения меди с некоторыми уже известными методиками. Сравнение экстракционно-спектрофотометрических методик определения с широкоприменяемыми, показывает преимущество предложенных методов по воспроизводимости, чувствительности, а также по избирательности.

Таблица 7.3

Допустимые количества посторонних ионов по отношению к меди(II) с ДФ и гетероциклическими диаминами (введено 30 мкг Cu(II))

Ион	Маскирующее вещество	Мольный избыток иона	Найдено, Cu, мкг ( $S_p$ )		
			ДТМФ+Дип	ДТЕФ+Фен	ДТБФ+БФен
Co(II)	50		30.1(0.040)	30.5(0.053)	30.3(0.055)
Ni(II)	50	NaCN	29.8(0.015)	29.8(0.026)	29.6(0.051)
Fe(II)	40		29.8(0.041)	29.8(0.043)	29.7(0.043)
Cd(II)	200		29.6(0.050)	29.6(0.054)	29.6(0.044)
Al(III)	200		29.7(0.022)	29.6(0.034)	30.6(0.035)
Fe(III)	40	NaF	30.5(0.050)	30.2(0.045)	30.2(0.044)
Zr(IV)	50		29.8(0.032)	29.8(0,033)	29.8(0.053)
W(VI)	25		29.6(0.051)	29.6(0.053)	29.6(0.044)
Hg(II)	38	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.2(0.046)	30.2(0.058)	30.2(0.052)
Ti(IV)	30	NaF	29.8(0.043)	29.6(0.043)	29.2(0.054)
V(IV)	20		29.8(0.060)	29.8(0.056)	29.8(0.063)
Mo(VI)	10	Цитрат	30.4(0.039)	30.4(0.054)	30.5(0.043)
Cr(III)	120		29.8(0.043)	29.8(0.064)	29.8(0.048)
Nb(V)	50	NaF	30.3(0.053)	30.6(0.055)	29.6(0.035)
Ta(V)	50	NaF	29.5(0.044)	30.2(0.045)	29.7(0.047)
Pb (II)	25		30.3(0.038)	30.3(0.034)	30.3(0.024)
Pd (II)	5		29.2(0.045)	29.2(0.035)	29.2(0.035)
Pt(II)	8		30.3(0.050)	30.5(0.05)	30.5(0.025)
Ag (I)	15	NaI	30.2(0.050)	30.2(0.045)	30.2(0.035)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50		29.5(0.059)	29.2(0.042)	30.4(0.033)
Bi(III)	40		30.5(0.050)	30.5(0.051)	30.1(0.025)
Ацетат	100		30.3(0.052)	30.2(0.050)	30.2(0.033)
Тартрат	120		30.3(0.050)	30.3(0.054)	30.3(0.056)
Сульфат	125		29.8(0.031)	29.6(0.023)	29.6(0.034)
Тиомочевина	25		29.7(0.050)	29,8(0,044)	29.8(0.053)
Фторид	110		30.3(0.058)	30.2(0.053)	29.9(0.033)
Тиосульфат	36		29.4(0.061)	30.4(0.048)	30.1(0.029)

## 7.2. Спектрофотометрическое определение ртути(II)

Основными антропогенными источниками поступления ртути в окружающую среду являются цветная металлургия, сжигание топлива и химическая промышленность. Время жизни ртути в атмосфере оценивается в 70 суток. ПДК ртути в почве составляет 2.1 мг/кг [242, с.6]. Соединения ртути абсорбируются, осаждаются в мышцах, почках, нервной системе, мозги и оказывают непосредственное влияние на эмбриогенез.

Таблица 7.4

## Сравнение аналитических характеристик методик определения Cu(II)

Реагент	pH(растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Избирательность
Диэтилдитиокарбаминат натрия [240, с.38]	4-11 (четырёххлористый углерод)	436	1.4		Мешают: Fe, Bi, Mn, Co, Ni, Mn, Cr, U, Cd, Pb, Zn, PЗЭ, гипосульфиты, некоторые окислители и вос- становители
Диэтилдитиокарбамат свинца [193, с.278]	1-2MHC1 (хлороформ)		1.3		Мешают: Ag, Tl(III), Bi(III), Hg(II) и в определен- ных условиях Pb
Купроин [193, с.279]	4-7 (изоамиловый спирт)	546	0.64		Мешают: Ti(III), Fe(II), цианиды, гипосульфиты, оксалаты, комплексон III
Неокупроин [193, с.280]	3-10 (изоамиловый спирт)	454	0.79		
Дитизон [193, с.275]	<1	550	4.5		Мешают: Pt, Pd, Au, Ag, Hg.
1,5-дифенилкарбазон [240, с.32]	6.5-8.0	542	0.25	0.04-5.0	Мешают: Al(III), Fe(II), Ni(II), Hg(II)
2-гидроксинафталдегид- бензоилгидразон [313, с.206]	$(1.0-3.5) \cdot 10^{-4}$ M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 1.21-2.58)	427	4.35	0.01-12	Мешают: Al(III), Fe(II), Ni(II), Hg(II), Zr, V(V), Zn(II), Mo(VI), CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>
4-(2-пиридилазо)резорцин [240, с.34]	1.5-6.0	540	2.7		Мешают: Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV), V(V), Bi(III), Sn(IV)
4-(2-пиридилазо)нафтол-2 [240, с.34]	5.7	550	2.5		Мешают: Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sc, Pb, Zr, V, Bi, Cr
Рубеанаводородная кислота [240, с.110]	4.5-5.5 (вода)	690	1.75		Не мешают: 400 ратных количеств Cd, 100-крат- ного Fe, 1000- кратного Al, Mg, Mn
8-меркаптохинолин [240, с.39]	2.5 M HCl -pH 14 (толуол)	448	0.95	3-30	Co, Ni, Cr, Zn, Mg, Mn, W, Fe(II), Fe(III)
ДТБФ+мАн	4.7-6.0 (хлороформ)	540	3.93	0.3-19	См. табл.7.2
ДТБФ+дАн	4.8-6.1 (хлороформ)	545	4.25	0.3-20	См. табл.7.2
ДТБФ-ДФГ	5.0-7.0 (хлороформ)	490	4.62	0.3-18	См. табл.7.2
ДТБФ-АФ <sub>3</sub>	6.0-7.2 (хлороформ)	472	4.05	0.3-22	См. табл.7.2

Ртуть является одним из наиболее токсичных веществ и очень медленно выделяется из организма человека. Проникает в мозг, нарушает зрение, вкус и осязание, вызывает аутоиммунные реакции, а также влияет на психологическое состояние человека. Поступление ртути в морские экосистемы сильно повышалось в связи с хозяйственной деятельностью человека. Главными источниками дополнительного поступления ртути являются сжигание ископаемого топлива и эмиссия из почв при вырубке лесов и сельскохозяйственном использовании земель. Геохимическая особенность ртути - преобладающая миграция в газообразном состоянии как в земной коре, так и в атмосфере. Предполагается, что в водные бассейны и в их донные осадки ртуть поступает в основном из атмосферы. В связи с этим необходимо контролировать содержание ртути в пищевых продуктах, сырье, воде, кормах [149, с.527].

**Построение градуировочных графиков.** В делительные воронки с притертыми пробками в указанной последовательности вводят 0.1-1.0 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора ртути, 2.0-2.4 мл 0.01М раствора ДФ и 1.4-1.8 мл 0.01М раствора Ам. Оптимальный рН устанавливают добавлением 2.0 мл 0.1 М раствора HCl или 5 мл ацетатного буфера. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а общей фазы - до 25 мл дистиллированной водой. После полного разделения фаз, органический слой отделяют и измеряют его светопоглощения при комнатной температуре на КФК-2 при 440 нм ( $l=0.5$  см). Градуировочные графики определения Hg(II) с ДФ и Ам представлены на рис.7.2. Область линейности градуировочной зависимости для хлороформных экстрактов комплексов сохраняется в интервале концентраций Hg(II) 0.5-16 мкг/мл. Уравнения градуировочной зависимости при спектрофотометрической индикации сигнала приведены в табл.7.5. ПО и ПКО ртути в виде ионных ассоциатов рассчитывали на основании уравнений градуировочных графиков.

Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, можно сделать вывод, что среди РЛК Hg(II) методы с образованием комплексов  $[Hg(ДТЭФ)_2](дАнН)_2$ ,  $[Hg(ДТПФ)_2](о-АмРуН)_2$ ,

$[\text{Hg}(\text{ДТПФ})_2](m\text{-АмРyН})_2$ ,  $[\text{Hg}(\text{ДТБФ})_2](\text{АнН})_2$ ,  $[\text{Hg}(\text{ДТБФ})_2](m\text{АнН})_2$ ,  $[\text{Hg}(\text{ДТБФ})_2](\text{дАнН})_2$ ,  $[\text{Hg}(\text{ДТБФ})_2](o\text{-АмРyН})_2$ ,  $[\text{Hg}(\text{ДТБФ})_2](n\text{-АмРyН})_2$  более чувствительные.

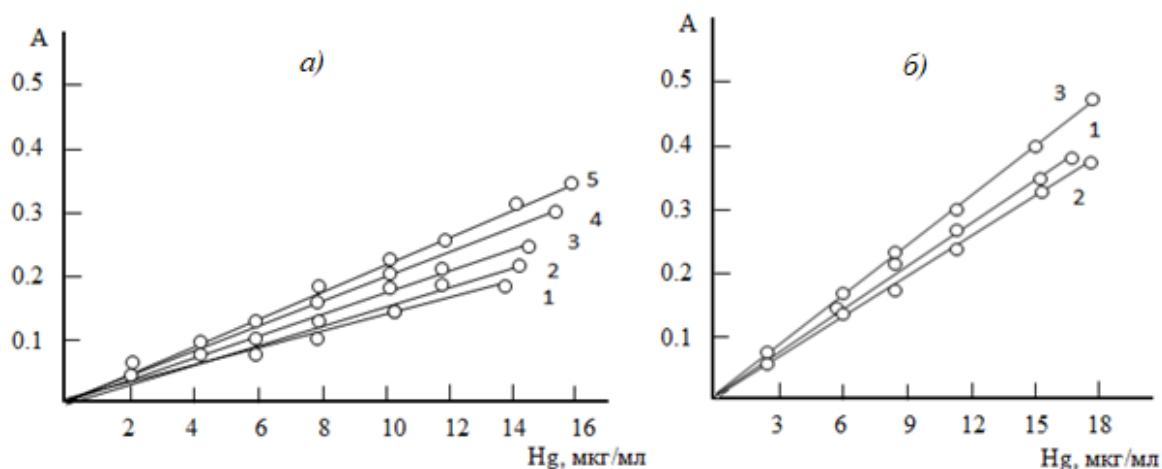


Рис.7.2. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации ртути

а) 1- $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТФ-Ан, 2 -  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТМФ -Ан, 3-  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТЭФ-Ан. 4-  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТПФ-Ан, 5-  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТБФ-Ан

б) 1 -  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТБФ-*o*-АмРy, 2 -  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТБФ-*m*-АмРy, 3-  $\text{Hg}(\text{II})$ -ДТБФ -*n*-АмРy  
 $C_{\text{Hg}(\text{II})} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $C_{\text{ДФ}} = (8.0-9.2) \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ам}} = (5.6-7.2) \times 10^{-4} \text{ M}$ , КФК-2, 1 = 0.5 см

**Влияние посторонних ионов.** Селективность спектрофотометрического определения ртути в виде изученных РЛК приведена в табл. 7.6. Выявлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ не мешают определению ртути. Определению ртути мешают цитраты и тартраты,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и тиомочевина. Мешающее влияние  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{Nb}(\text{V})$ ,  $\text{Ta}(\text{V})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$ ,  $\text{W}(\text{VI})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  устраняли фторидом натрия. При применении 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты в качестве маскирующего реагента определению не мешают  $\text{V}(\text{IV})$ ,  $\text{Nb}(\text{V})$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$ ,  $\text{Mn}(\text{VII})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ . Из слабокислой среды при pH 4 в присутствии комплексона III определению ртути не мешают  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Ni}$ . Анионы, такие как фторид, бромид, хлорид, нитрат, сульфат и ацетат не влияют на извлечение  $\text{Hg}(\text{II})$ , даже если они присутствуют до 5000 мкг. В присутствии тиоцианата и оксалата, извлечение  $\text{Hg}(\text{II})$ , не представляется возможным. В качестве маскирующего агента для  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Nb}(\text{V})$  и  $\text{Ta}(\text{V})$  был использован 1.0 мл 0.2 % NaF.

Таблица 7.5

Аналитические характеристики для тройных комплексов Hg(II)-ДФ-Ам ( $l=1\text{ см}$ )

Соединение	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	$A=aC+b$	ПО нг/ см <sup>3</sup>	ПКО нг/ см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/ см <sup>2</sup>
[Hg(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-13	0.019+0.0121x	13	43	7.10
[Hg(ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-13	0.016+0.0134x	12	39	6.56
[Hg(ДФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.5-13	0.023+0.0138x	11	36	6.28
[Hg(ДФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -Сl-АнН) <sub>2</sub>	0.5-12.5	0.024+0.0112x	14	46	7.31
[Hg(ДФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -Br-АнН) <sub>2</sub>	0.6-12.5	0.018+0.0115x	15	49	7.50
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-14	0.034+0.0116x	12	39	6.56
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-14	0.039+0.0121x	13	43	7.05
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -Сl-АнН) <sub>2</sub>	0.6-13	0.035+0.0115x	13	43	6.81
[Hg(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -Br-АнН) <sub>2</sub>	0.5-12.5	0.027+0.0128x	14	46	7.10
[Hg(ДФЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-14.5	0.021+0.0139x	12	39	6.40
[Hg(ДФЭФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-14	0.018+0.0148x	11	36	6.20
[Hg(ДФЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-14.5	0.031+0.0143x	10	33	5.74
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.4-15	0.039+0.0124x	11	36	6.20
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -Сl-АнН) <sub>2</sub>	0.4-14	0.028+0.0122x	12	39	6.56
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	0.4-16	0.037+0.0135x	10	33	5.91
[Hg(ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	0.4-15	0.026+0.0148x	11	36	6.13
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.3-16	0.029+0.0154x	10	33	5.46
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.3-17	0.043+0.0144x	10	33	5.36
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.042+0.0148x	10	33	5.29
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	0.3-17	0.033+0.0137x	10	29	5.95
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	0.3-18	0.035+0.0125x	11	36	6.40
[Hg(ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.022+0.0171x	10	34	5.18

**Сопоставление методов определения Hg(II) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Безупречным методом в отношении чувствительности и избирательности является экстракционно-фотометрический метод с применением дитизона. Перед определением ртути отделяют мешающий палладий экстракцией диметилглиоксимом или осаждением. Al, Sb, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Ag, Sn, Ti, U, Zn, Mo, Se, Te, V, In, Ga, W, Re реагируют с дитизоном, образуя комплексы обычно в виде нерастворимых осадков, часто бесцветных. Cu<sup>2+</sup> образует комплекс коричневого цвета. Раствор дитизоната Hg(II) в CCl<sub>4</sub> чувствителен к действию света (изменяет окраску на зеленовато-голубую).

Ртуть(II) взаимодействует с крезолфталеином в щелочной среде (рН 9.6-10.3) [97, с.120]. Молярный коэффициент поглощения равен  $5.26 \times 10^3$  при 583 нм. Растворы подчиняются основному закону светопоглощения при содержа-

нии ртути 0.1-4.0 мкг/ мл. Определению мешают:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Заслуживает внимание простой и селективный косвенный метод определения Hg(II) с использованием диэтилдитиокарбамата натрия.  $\text{pH}_{\text{опт}}$  9.3-10.3. Комплекс экстрагируют четыреххлористым углеродом ( $\epsilon = 3.3 \times 10^4$ ).

**Таблица 7.6**

Допустимые количества посторонних ионов по отношению к ртути(II) при ее определении с ДФ и Ан (введено 30 мкг Hg(II))

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено Hg(II), мкг ( $S_r$ )	
			ДФ+Ан	ДТМФ+Ан
Co(II)	50		30.0 (0.02)	30.5 (0.03)
Ni(II)	50	Комплексон III	29.8 (0.02)	29.7 (0.02)
Fe(II)	200	Фторид натрия	29.8 (0.03)	29.8 (0.03)
Cd(II)	80		29.6 (0.04)	29.6 (0.05)
Al(III)	180		30.0 (0.02)	30.0 (0.02)
Fe(III)	80	Щавелевая кислота	30.2 (0.04)	30.2 (0.04)
Zn(II)	50	Комплексон III	29.7 (0.04)	29.3 (0.05)
Zr(IV)	50		29.8 (0.03)	30.3 (0.03)
W(VI)	25	Щавелевая кислота	29.6 (0.05)	29.7 (0.05)
Cu(II)	50	Комплексон III	30.2 (0.05)	30.2 (0.05)
Ti(IV)	30	Тайрон	29.6 (0.03)	29.8 (0.03)
V(IV)	20	Тайрон	29.5(0.03)	29.6 (0.03)
Mo(VI)	10	Фторид натрия	30.4 (0.04)	30.5 (0.05)
Cr(III)	20		29.8 (0.04)	29.6 (0.04)
Nb(V)	50	Фторид натрия	30.1 (0.05)	29.9 (0.03)
Ta(V)	50	Фторид натрия	30.1(0.05)	30.1 (0.05)
$\text{UO}_2^{2+}$	50		29.2(0.04)	29.2 (0.04)
Pd(II)	13		29.8 (0.02)	29.6 (0.03)
Pt(II)	23		29.8 (0.03)	29.6 (0.03)
Mn(II)	1500		30.4 (0.04)	30.4 (0.04)
Тиомочевина	90		29.8 (0.04)	29.7 (0.04)
Цитрат	345		30.1 (0.05)	30.1 (0.05)
Тартрат	196		30.4 (0.04)	29.6 (0.03)
Оксалат	25		29.8 (0.04)	29.6 (0.03)

В табл.7.7 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения ртути(II) с некоторыми уже известными [97, с.106, 110, 118-120.; 193, с. 401; 276, с.374-375]. Сравнение экстракционно-спектрофотометрических методик определения с широкоприменяемыми, показывает преимущество предложенных методов по воспроизводимости, чувствительности а также по избирательности.

Таблица 7.7

## Сравнение аналитических характеристик методик определения Hg(II)

Реагент	pH (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Избирательность
<i>Известные методики</i>					
Дитизон [97, с.106; с.193, с.401; 276, с.375]	1-2 (CCl <sub>4</sub> )	485	3.84	0- 2	Мешают: Pt <sup>4+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , J <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> Не мешают: Fe(III) 200, Zn(500)
Диэтилдитио-карба- мат натрия [97, с.110; 276, с.374]	9.3-10.3(CCl <sub>4</sub> )	278	3.3		Al, Sb, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Ag, Sn, Ti, U, Zn, Mo, Se, Te, V, In, Ga, W, Re реагируют с дитизоном, образуя комплексы обычно в виде нерастворимых осадков, часто бесцветных. Cu <sup>2+</sup> образует комплекс коричневого цвета
Крезолфталеин [97, с.120]	9.6-10.3	583	0.526	0.1-4.0	Мешают: CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mo <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>
Метилтимоловый синий [97, с.119]	6.0 (вода)	630	0.101		
Вариаминовый синий Б [97, с.118]	2.9	600	4.03		Мешают: Sb(III), Sn(II), Sn(IV)
<i>Предлагаемые методики</i>					
ДТМФ-мАн	3.2-4.2(CHCl <sub>3</sub> )	464	3.20	0.5-14	См. табл.7.6
ДТЭФ-дАнН	3.4-4.2 (CHCl <sub>3</sub> )	470	3.50	0.4-14	См. табл.7.6
ДТПФ-м-АмРу	3.3-4.3(CHCl <sub>3</sub> )	468	3.28	0.4-15	См. табл.7.6
ДТБФ-дАнН	3.4-4.4(CHCl <sub>3</sub> )	470	3.80	0.4-18	См. табл.7.6
ДТБФ-п-АмРу	3.6-4.5(CHCl <sub>3</sub> )	475	3.88	0.4-18	См. табл.7.6



### 7.3. Спектрофотометрическое определение титана(IV)

**Построение градуировочных графиков.** В делительные воронки с притертыми пробками в указанной последовательности вводили 0.1-1.0 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора Ti(IV), 2.2-2.5 мл 0.01М раствора ДФ и 1.2-1.6 мл 0.01М Ам. Оптимальное значение pH создавали добавлением 2 мл 0.1 М раствора HCl или 5 мл ацетатного буфера. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общей фазы-до 25 мл дистиллированной водой. После полного разделения фаз, органическую фазу отделяли от водной и измеряли его светопоглощения при комнатной температуре на КФК-2 при 440 нм ( $l=0.5$  см). Градуировочные графики определения Ti(IV) с ДФ и Ам представлены на рис. 7.3. Экстракты РЛК подчиняются основному закону светопоглощения при содержании титана 0.4-18 мкг/см<sup>3</sup>. Ошибка определения титана в отсутствии мешающих элементов не превышает 3.8%. Коэффициенты в уравнениях прямых  $A=a+bx$  ( $x=C_M$ ) рассчитаны методом наименьших квадратов [111, с.248].

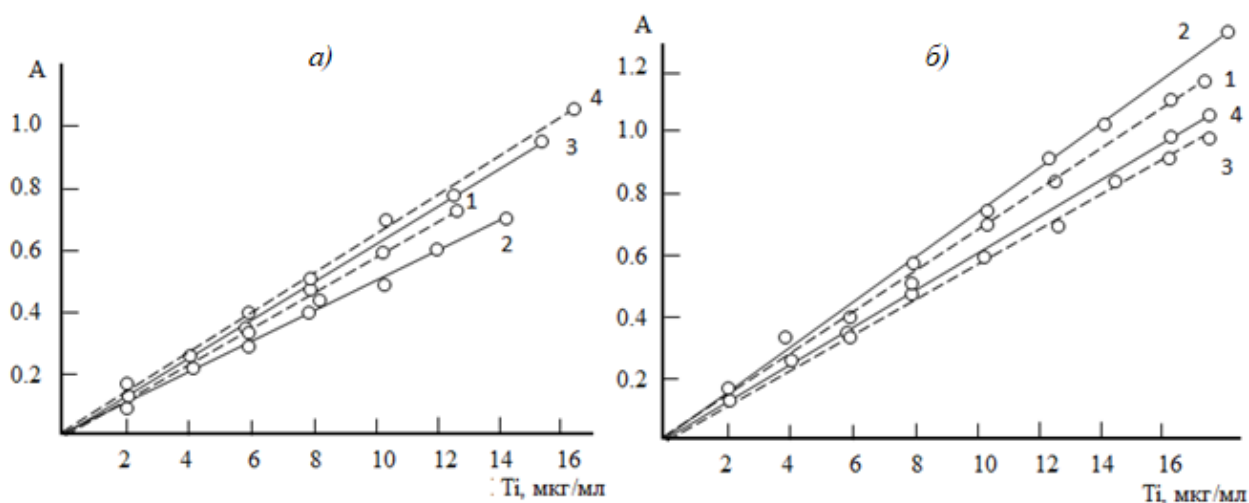


Рис.7.3. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации титана(IV)

а) 1-Ti(IV)-ДТЭФ-дАн, 2-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>4</sub>, 3-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>5</sub>. 4-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>6</sub>

б) 1-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>1</sub>, 2-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>3</sub>, 3-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>4</sub>, 4-Ti(IV)-ДТЭФ-АФ<sub>5</sub>

$C_{Ti(IV)} = 4.16 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{ДТЭФ} = (0.88-1.00) \times 10^{-3}$  М,  $C_{Ам} = (4.8-0.5.6) \times 10^{-4}$  М, КФК-2,

$l = 0.5$  см

Уравнения градуировочных графиков приведены в табл.7.8. На основании уравнений градуировочных зависимостей вычислили предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения титана в виде РЛК.

**Таблица 7.8**

Аналитические параметры для тройных комплексов Ti(IV)-ДФ-Ам

Соединение	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	$A=a+bx$	ПО нг/см <sup>3</sup>	ПКО нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.6-12	0.025+0.0425x	16	52	2.20
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.6-12	0.028+0.0452x	16	52	2.07
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-12	0.034+0.0492x	15	49	1.90
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-12.5	0.033+0.0507x	15	49	1.84
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-12.5	0.028+0.0452x	16	53	2.07
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-12	0.025+0.0475x	15	48	1.99
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-10	0.014+0.0479x	15	48	1.88
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-11	0.016 + 0.0524x	15	46	1.83
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-12	0.014 + 0.0556x	14	45	1.75
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.6-12	0.029+0.0451x	16	52	2.10
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.5-10	0.014 + 0.0526x	15	46	1.85
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-12	0.025 + 0.0485x	15	48	1.95
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-13	0.014 + 0.0556x	14	45	1.76
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-14	0.014 + 0.0576x	13	42	1.69
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-13	0.018 + 0.0492x	15	48	1.92
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](n-Cl-АнН) <sub>2</sub>	0.4-11.5	0.023+0.0443x	16	53	2.12
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-14	0.014 + 0.0526x	14	45	1.83
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.4-14	0.028+0.0542x	15	48	2.10
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-15	0.034+0.0556x	12	39	1.68
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.6-12	0.013+0.0447x	16	53	2.18
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	0.6-11	0.024+0.0416x	16	53	2.26
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](РуН) <sub>2</sub>	0.5-13	0.039+0.0531x	14	45	1.74
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](БаН) <sub>2</sub>	0.4-15	0.038+0.0572x	13	42	1.63
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ)](ДАМ)]	0.5-13	0.023 + 0.0487x	15	48	1.93
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ)](ДАПМ)]	0.5-13	0.022 + 0.0486x	16	52	2.04
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ)](ДАФМ)]	0.5-13	0.029+0.0443x	16	53	2.12
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-16	0.043+0.0617x	12	39	1.52
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-17	0.045+0.0625x	11	35	1.44
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-16	0.033+0.0557x	16	53	2.06
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-16	0.035+0.0585x	12	39	1.58
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-17	0.054+0.0626x	11	36	1.47
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> Н) <sub>2</sub>	0.3-17.5	0.052+0.0688x	11	36	1.36
[Ti(OH) <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>12</sub> Н) <sub>2</sub>	0.3-18	0.045+0.0665x	11	36	1.40

Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то можно считать, что среди РЛК Ti(IV) наиболее чувствительными являются комплексы [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТМФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>3</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТЭФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>5</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТЭФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>6</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АнН)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>

(ДТБФ)<sub>2</sub>](дАнН)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>1</sub>Н), [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>3</sub>Н)<sub>2</sub>, Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>), [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>), [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>10</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ti(OH)<sub>2</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>13</sub>Н)<sub>2</sub>.

**Влияние посторонних ионов.** Изучено мешающее влияние посторонних ионов к определению Ti(IV). Избирательность спектрофотометрического определения титана в виде изученных РЛК представлена в табл.7.9.

**Таблица 7.9**

Допустимые количества посторонних ионов по отношению к титана (IV) при его определении в виде РЛК с ДФ и Ам (взято 50.0 мкг Ti(IV)).

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено Ti, мкг (S <sub>r</sub> )		
			ДТМФ+Ан	ДТБФ+Ан	ДТБФ+Ба
Co(II)	220		50.0 (0.03)	50.0 (0.03)	49.5 (0.03)
Ni(II)	220		50.2 (0.03)	49.5 (0.03)	49.4 (0.05)
Al(III)	220		49.8 (0.04)	50.6 (0.04)	50.6 (0.04)
Fe(II)	80		49.6 (0.04)	49.6 (0.04)	49.7 (0.04)
Bi(III)	200		49.7 (0.03)	50.2 (0.05)	50.3 (0.06)
Mn(II)	40	NH <sub>4</sub> SCN	50.5 (0.05)	50.4 (0.03)	49.6 (0.04)
Hg(II)	25		49.7 (0.03)	50.0 (0.04)	50.0 (0.04)
Pb(II)	23	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.2 (0.05)	50.3 (0.05)	49.8 (0.06)
Ag(I)		Тиомочевина	50.3 (0.05)	49.8 (0.06)	49.4 (0.05)
Fe(III)	80	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50.2 (0.04)	50.2 (0.05)	50.2 (0.05)
Cd(II)	210	Тиомочевина	50.2 (0.03)	49.7 (0.04)	49.7 (0.03)
Zr(IV)	65	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50.5 (0.05)	50.4 (0.05)	50.4 (0.05)
Zn(II)	70		50.3 (0.05)	49.4 (0.04)	49.4 (0.05)
Cu(II)	80	Тиомочевина	50.8 (0.05)	50.8 (0.04)	49.8 (0.04)
V(IV)	80	KCN	49.6 (0.05)	49.6 (0.05)	50.4 (0.03)
W(VI)	15	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50.3 (0.04)	49.7 (0.06)	49.8 (0.06)
Mo(VI)	15	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50.3 (0.05)	50.3 (0.04)	50.5 (0.05)
Cr(III)	350		50.2 (0.02)	50.3 (0.04)	50.5 (0.03)
Nb(V)	75		50.2 (0.06)	49.3 (0.06)	49.3 (0.03)
Ta(V)	75	-	50.2 (0.05)	50.2 (0.05)	50.3 (0.04)
Салициловая кислота	55		49.5(0.05)	49.3 (0.05)	50.5 (0.04)
мочевина	60		50.4(0.04)	49.4(0.05)	50.3(0.04)
тиомочевина	1000		49.5(0.03)	49.5(0.04)	49.5(0.05)
Лимонная кислота	30		49.8(0.04)	49.8(0.05)	50.4(0.03)
ЭДТА	500		49.8(0.05)	50.5(0.06)	50.3(0.05)
Аскорбиновая кислота	50		50.2(0.02)	50.2(0.03)	49.4(0.06)
Оксалат	500		50.2(0.06)	49.4(0.06)	49.4(0.06)
Ортофосфат	500		49.7(0.04)	49.8(0.03)	49.7(0.04)
Тиоцианат	500		49.8(0.04)	49.5(0.05)	49.5(0.03)
Иодид	550		50.5(0.02)	50.4(0.03)	50.4(0.03)
Фторид	160		50.3(0.05)	49.6(0.04)	50.0(0.03)

Выявлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов, РЗЭ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  не мешают определению титана. Не мешают также незначительные количества тартрат- и молибдат-ионов. Мешают фторид-, нитрит-, нитрат-, оксалат- и цитрат ионы. Фторид- и оксалат ионы связывают титан в прочный комплекс. Мешающее влияние  $\text{Cu(II)}$  устраняли тиомочевинной,  $\text{Fe(III)}$  - тиогликолевой кислотой,  $\text{V(IV)}$  - аскорбиновой кислотой, а  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{Nb(V)}$  - ортофосфат ионом. Большие количества  $\text{Fe(III)}$  можно маскировать ортофосфорной кислотой.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  несколько снижает интенсивность окраски комплексов титана вследствие комплексообразования с ним.  $\text{Zr(IV)}$  не образует окрашенных комплексов с ДФ, однако в его присутствии несколько уменьшается светопоглощение комплексов титана.

**Сопоставление методов определения  $\text{Ti(IV)}$  с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** В табл.7.10 представлены данные, способствующие сравнить аналитические характеристики методик определения  $\text{Ti(IV)}$  с уже известными [34, с.20; 71, с.141-144; 193, с.499-501; 503, с.15; 508, с.171] методиками. При определении  $\text{Ti(IV)}$  хромотроповой кислотой необходимо точно соблюдать установленное для метода значение рН среды. Наиболее часто для окрашенных растворов применяют формиатную или ацетатную буферные смеси. Для получения воспроизводимых результатов необходимо применять всегда одинаковый и достаточный избыток хромотроповой кислоты. Мешают определению титана  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{V(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ . Недостатком хромотроповой кислоты как фотометрического реагента является потемнение ее растворов при хранении вследствие окисления атомов водорода в положениях 2 и 7.

2,7-Дихлорхромотроповая кислота устойчива к окислению, ее водные растворы более устойчивы и не темнеют при хранении. Реакция этого реагента с титаном протекает в более кислой среде. Чувствительность реакции не очень высока. В присутствии трибутиламина чувствительность реакции с тайроном и хромотроповой кислотой повышается [193, с.499].

Таблица 7.10

## Сравнение аналитических характеристик методик определения титана(IV)

Реагент	pH	Растворитель	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Диапазон определяемого содержания (мкг/мл)	Отношение М:R:Am	Избирательность
Диантипирилметан [71, с.144]	0.4-4 н HCl	Вода	380	1.8	0.01-1.0	1:3	Не мешают: Mg, Al, Zn, Cd, Mn, Cu, Zr, P3Э, Mo, Nb, Ta, V(IV). Ионы Fe(III), V(V) восстанавливают гидроксиламином
Диантипирилметан + роданид [193, с.501]	2-3 н HCl	Хлороформ	420	6.0		1:1:4	Мешают: Fe(III), Cu, Co, Mo, W, Nb, Zn, Cd, Sn, Zr. Фториды, фосфаты и комплексонаты (до 10 мг) не влияют на экстракцию титана
Тайрон [228, с.219]	4.3 –9.6		410	1.0	0.3 – 3.0		Мешают: Fe(III), V(IV), Zr(IV), Mo(VI), Cr(VI)
Хромотроповая кислота [71, с.141; 193, с.499]	3.5	Вода	470	1.2	0.1-4.0	1:2	Мешают: Fe(III), V(IV), Zr(IV), Mo(VI), U(VI); нитрит-, нитрат-, фторид- и оксалат-ионы
N <sup>2</sup> -(2-гидроксибензильден)-3-оксобутанегидразид [503, с.15]	2.0	Диметил-формамид	500	1.68	1.757 – 17.57	1:2	Мешают: Mn(II), Cu(II), Mo(VI), W (VI)
Дихлорхромотроповая кислота [71, с.142]	1.5-2.0		490	1.12	0.1-5.0		Мешают: Fe(III), V(V), Cr(VI), Mo, W. Из анионов мешают фторид-, тартрат и фосфат- ионы
Тайрон+трибутиламин [228, с.219 ]	4.0-5.5	Хлороформ	380	1.8	-	1:3:5	Мешают: Fe(III), V(IV), Zr(IV), Mo(VI), Cr(VI)
Хромотроповая кислота + трибутиламин [228, с.218]	4.5-5.0	Хлороформ	425	2.7	-	1:2:4	Мешают: Fe(III), V(IV), Zr(IV), Mo(VI), Cr(VI)
3,4-дигидроксибензаль-дегидизоникотиноилгидразон [508, с.171]	3.5		370	1.48	0.5-4.25	1:2	Mg(II) (2500), Ba(II) (2300), Mn(II) 2000, Fe(III) 1500, Ni(II) 1200 Cu(II) 20, аскорбиновая кислота 5000, роданид 3500, ЭДТА 3000, тиомочевина 1600, иодид 1050, тартрат 950, оксалат 500 фосфат 500
2,3,4-тригидрокси-4'-фторазо-бензол+1,10-фенантролин [34, с.20]	4.0		433		0.05—1.92	1:2:1	
ДТМФ-АФ <sub>3</sub>	3.7-5.3	Хлороформ	435	2.74	0.5-12	1:2:2	См. табл. 7. 9
ДТБФ + Ан	3.3-4.8	Хлороформ	432	2.62	0.5-14	1:2:2	См. табл. 7. 9
ДТБФ+мАн	3.4-5.0	Хлороформ	435	2.73	0.4-14	1:2:2	См. табл. 7. 9

По основным спектрофотометрическим характеристикам разработанные нами методики превосходят существующие. Изученные спектрофотометрические параметры РЛК позволяет сделать вывод о применимости данных реагентов для фотометрического определения титана в разных объектах.

#### **7.4. Спектрофотометрическое определение ванадия(II, IV)**

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили раствор, содержащий 1-100 мкг V(II,IV). К ним приливали 2.5-3.0 мл 0.01 М раствора ДФ и 1.5-2.0 мл 0.01 М раствора Ам (объем органической фазы составляет 5 мл). Необходимое значение pH устанавливали раствором ацетатного буфера. Объем водной фазы доводили до 20 мл дистиллированной водой. Через 10 мин. после полного расслаивания фаз органическую фазу отделяли от водной и измеряли оптическую плотность экстрактов при комнатной температуре на КФК-2 ( $l = 0.5$  см). Градуировочные графики определения ванадия с ДФ и Ам представлены на рис.7.4. Прямолинейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией V(II,IV) для хлороформных экстрактов его комплексов с ДФ и Ам соблюдается закону Бера при содержании 0.2-18 мкг/мл. Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то комплексы  $[VO(ДТМФ)(Фен)]$ ,  $[VO(ДТМФ)_2](АФ_4)$ ,  $[VO(ДТМФ)_2](АФ_{10}H)_2$ ,  $[VO(ДТЭФ)(БФен)]$ ,  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_1H)_2$ ,  $[VO(ДТБФ)_2]АФ_2H)_2$ ,  $[VO(ДТБФ)_2]АФ_3H)_2$ ,  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_4H_2)$ ,  $[VO(ДТБФ)_2]АФ_5H_2)$ ,  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_7H)_2$ ,  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_8H)_2$  по чувствительности превосходят остальных.

Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.250]. Уравнение градуировочных графиков приведены в табл.7.11. На основании уравнений градуировочных зависимостей вычисляли предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) ванадия (II,IV) в виде РЛК.

**Дифференциально-спектрофотометрическое определение ванадия (IV) с ДТБФ и АФ<sub>3</sub>.** Для повышения воспроизводимости результатов анализа

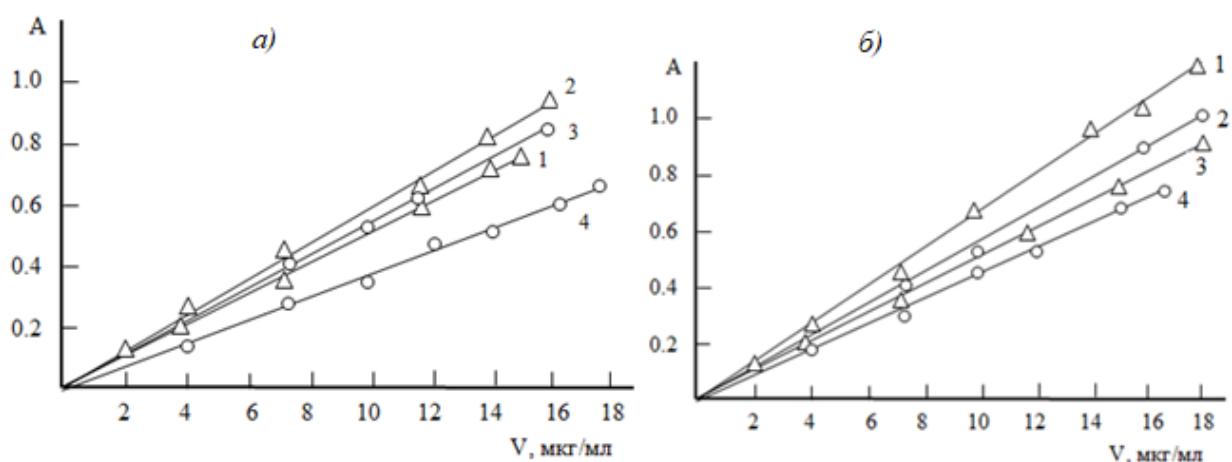


Рис.7.4. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации ванадия

а) 1-V(II)-ДТФ-Ан, 2-V(II)-ДТМФ-АФ<sub>3</sub>, 3- V(II)-ДТМФ-АФ<sub>4</sub>, 4-V(II)-ДТБФ-Фен.  
 б) 1-V(IV)-ДТБФ-Ба, 2-V(IV)-ДТБФ-ТБА, 3-V(IV)-ДТБФ-ДФГ, 4-V(IV)-ДТБФ-ТФГ

$C_{V(II, IV)} = 3.92 \times 10^{-5}$  М,  $C_{ДФ} = (1.0-1.2) \times 10^{-3}$  М,  $C_{Ам} = (0.6-0.8) \times 10^{-3}$  М, КФК-2,  $l = 0.5$  см

Таблица 7.11

Аналитические характеристики для тройных комплексов V(II, IV)-ДФ-Ам

Соединение	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Уравнение градуировочных графиков	ПрО нг/см <sup>3</sup>	ПКО нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
[V(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-15	0.030+0.0470x	13	42	2.04
[V(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-16	0.023+0.0537x	12	39	1.78
[V(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-16	0.025+0.0505x	12	39	1.86
[V(ДТБФ)(Фен)] <sub>2</sub>	0.4-18	0.043+0.0327x	14	45	2.77
[V(ДТБФ)(Бфен)] <sub>2</sub>	0.5-16	0.027+0.0493x	13	43	1.91
[V(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.032+0.0548x	12	39	1.73
[V(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-17	0.024+0.0616x	11	35	1.56
[V(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>9</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-16	0.022+0.0579x	12	36	1.64
[VO(ДФ) <sub>2</sub> ](n-ТолН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.035+0.0565x	11	35	1.67
[VO(ДФ)(Фен)]	0.8-14	0.045+0.0563x	11	35	1.63
[VO(ДФ)(Дип)]	0.8-14	0.043+0.0527x	12	39	1.73
[VO(ДФ)](АнН) <sub>2</sub>	0.5-15	0.054+0.0416x	13	42	2.13
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](o-ТолН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.032+0.0598x	11	35	1.59
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](m-ТолН) <sub>2</sub>	0.4-17	0.035+0.0635x	10	34	1.49
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](n-ТолН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.032+0.0701x	10	34	1.36
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.4-16	0.027+0.0463x	13	42	2.04
[VO(ДТМФ)(Фен)]	0.5-14	0.045+0.0702x	10	34	1.41
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-16	0.049+0.0761x	9	31	1.22
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> Н) <sub>2</sub>	0.2-16	0.052+0.0780x	9	31	1.17
[VO(ДФЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.2-18	0.042+0.0476x	11	35	1.91
[VO(ДФЭФ)(Бфен)]	0.4-16	0.051+0.0717x	11	35	1.73
[VO(ДФЭФ)(Дип)]	0.2-16	0.049+0.0651x	9	31	1.30

1	2	3	4	5	6
[VO(ДТЭФ)(о-АмРy)]	0.2-16	0.039+0.0561x	11	35	1.67
[VO(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.046+0.0494x	11	35	1.85
[VO(ДТПФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.038+0.0522x	11	35	1.79
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.053+0.0577x	10	33	1.58
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТБАН) <sub>2</sub>	0.2-18	0.027+0.0564x	10	34	1.69
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.2-18	0.036+0.0502x	11	35	1.86
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	0.4-16	0.028+0.0472x	12	39	1.99
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.2-16	0.043+0.0512x	11	35	1.77
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.2-18	0.025+0.0554x	11	35	1.73
[VO(ДТБФ)(Ант) <sub>2</sub> ]	0.4-16	0.039+0.0354x	14	45	2.61
[VO(ДТБФ)(ДАМ)]	0.2-16	0.045+0.0452x	13	42	2.07
[VO(ДТБФ)(ДАПМ)]	0.2-16	0.049+0.0418x	13	42	2.13
[VO(ДТБФ)(ДАГМ)]	0.2-18	0.021+0.0532x	11	36	1.80
[VO(ДТБФ)(ДАФМ)]	0.2-18	0.025+0.0416x	14	45	2.26
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-16	0.065+0.0758x	8	27	1.21
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	0.2-18	0.057+0.0718x	9	31	1.29
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.2-18	0.038+0.0804x	8	27	1.18
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-16	0.065+0.0682x	9	33	1.33
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>	0.2-16	0.063+0.0706x	9	33	1.30
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>7</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-16	0.023+0.0668x	9	35	1.44
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-16	0.041+0.0800x	8	27	1.18
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>11</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-15	0.025+0.0655x	10	34	1.45

при определении больших количеств ванадия с достаточной точностью разработан дифференциально-спектрофотометрический метод. Метод основывается на образовании и экстракции комплекса  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_3Н)_2$ . Сущность дифференциально-спектрофотометрического метода заключается в измерении оптической плотности раствора, содержащего известное количество определяемого элемента в виде окрашенного соединения, полученного теми же реактивами, что и в исследуемом растворе. При определении V(IV) дифференциально-спектрофотометрически с ДТБФ и АФ<sub>3</sub> в качестве эталонного раствора использован хлороформный экстракт соединения  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_3Н)_2$ , полученного по прописи определения V(IV) обычным спектрофотометрическим методом ( $C_x > C_{cp}$ ). Пропись определения V(IV) дифференциально-спектрофотометрическим методом была такая же, как при обычном спектрофотометрическом определении. Градуировочный график определения V(IV) дифференциально-спектрофотометрическим методом представлен на рис.7.5. Как видно, метод позволяет определять 18-32 мкг V(IV) с достаточной точностью.



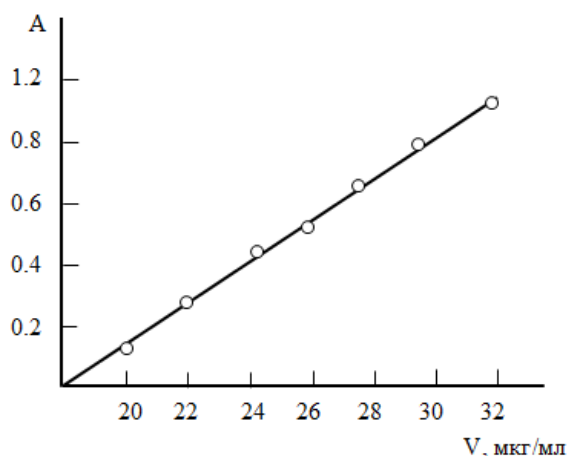


Рис.7.5. Градуировочный график определения V(IV) дифференциально-спектрофотометрическим методом с ДТБФ и АФ<sub>3</sub>

$$C_{V(IV)} = 3.92 \times 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{ДТБФ}} = C_{\text{АФ}_3} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ М}, \text{КФК-2}, l = 0.5 \text{ см}$$

**Влияние посторонних ионов.** Большие количества щелочных, щелочно-земельных металлов и РЗЭ не мешают определению ванадия. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой; Cu(II), Cr(VI) и Mn(VII) - тиомочевинной; Ti(IV) - аскорбиновой кислотой, Zr(IV), Nb(V) и Ta(V)-фторид-ионами. Однако эти элементы образуют комплексы в более кислой среде. Любые количества ионов Fe(III) не мешают, если их предварительно замаскировать тиогликолевой кислотой. Мешающее влияние небольших количеств Fe(III) можно устранить добавлением H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Присутствие десятикратных количеств Fe(III) завышает результаты на 10%. Влияние Mo, Co, Nb, Al, Zr устраняли цитратом натрия. Влияние меди устраняют тиомочевинной. Ионы V(II) образуют с ДФ и АФ комплексы в более кислой среде, чем V(IV). Поэтому возможно определение V(IV) в присутствии небольшого количества V(II) регулированием рН среды. Избирательность фотометрического определения ванадия при помощи ДФ и Ам представлена в табл.7.12. Измерение оптической плотности при 670 нм полностью исключает влияние Nb(V), W(VI), Ti(IV) и Bi(III), образующих желтые комплексы с ДФ. Fe(III) и Mo(VI) маскируют тиогликолевой кислотой, W(VI) - тартрат ионом, Ti(IV) и Zr(IV) - фторид ионом. Co(II) и Ni(II) с ДФ взаимодействуют при высоких значениях рН и даже большие количества этих ионов не мешают определению V(IV) с ДФ и аминами. Присутствие ионов

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, а также винная, лимонная и аскорбиновая кислоты не мешают определению ванадия.

**Таблица 7.12**

Допустимые количества посторонних ионов по отношению к ванадию(IV) при определении его в виде РЛК с ДФ и гетероциклическими диаминами (введено 30.0 мкг V(IV))

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено V(IV), мкг (S <sub>r</sub> )		
			ДТЭФ+Фен	ДТЭФ+Бфен	ДТЭФ+Дип
Co(II)	120		30.0(0.05)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Ni(II)	120		30.5(0.03)	29.5(0.04)	29.6(0.04)
Al(III)	100		29.8(0.04)	30.6(0.06)	29.8(0.04)
Fe(II)	45		30.6(0.04)	30.2(0.04)	29.6(0.04)
Fe(III)	50	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	30.2(0.04)	30.2(0.03)	30.2(0.04)
Cd(II)	65		30.4(0.03)	30.5(0.04)	29.8(0.04)
Zr(IV)	75	NaF	29.5(0.05)	30.4(0.06)	29.6(0.04)
Zn(II)	15		30.0(0.03)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Cu(II)	25	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30.2(0.04)	29.5(0.04)	29.6(0.04)
Hg(II)	10		29.5(0.05)	30.4(0.06)	29.8(0.04)
Ag(I)	20		29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.6(0.04)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29.6(0.04)	29.5(0.04)	29.8(0.04)
Bi(III)	130		29.6(0.04)	30.6(0.06)	29.6(0.04)
W(VI)	15		30.2(0.04)	30.2(0.04)	29.8(0.04)
Mo(VI)	15		30.2(0.03)	30.2(0.03)	29.6(0.04)
Cr(III)	80		29.3(0.05)	30.5(0.04)	29.8(0.04)
Nb(V)	45	NaF	30.4(0.06)	30.4(0.06)	30.4(0.06)
Ta(V)	45	NaF	29.6(0.05)	29.6(0.05)	29.6(0.05)
Pt(II)	50		30.0(0.03)	30.0(0.03)	30.0(0.03)
Pd(II)	50	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30.2(0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.03)
Mn(II)	14		29.6(0.04)	30.0(0.03)	30.6(0.06)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	60	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Тетраборат	1100		30.3(0.04)	30.2(0.05)	30.4(0.04)
Фосфат	650		30.5(0.05)	30.3(0.03)	30.5(0.05)
Хлорид	370		30.0(0.03)	29.0(0.04)	30.0(0.03)
Тартрат	800		30.2(0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.03)
Иодид	530		29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Мочевина	450		29.6(0.04)	29.8(0.03)	29.6(0.04)
Тиоцианат	600		30.2(0.04)	30.2(0.04)	30.2(0.04)
Бромид	170		30.2(0.03)	30.6(0.06)	30.2(0.03)
Оксалат	180		30.5(0.05)	30.4(0.06)	30.5(0.05)
Фторид	240		30.0(0.03)	29.5(0.04)	30.0(0.03)
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100		30.2(0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.03)
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	80	KSCN	30.5(0.05)	30.5(0.05)	30.5(0.05)
Сульфосалициловая кислота	200		29.6(0.05)	29.6(0.05)	29.6(0.05)
Тиомочевина	350		29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Лимонная кислота	450		30.2(0.05)	29.6(0.05)	30.2(0.02)
Тиогликолевая кислота	310		29.3(0.04)	30.0(0.03)	30.3(0.06)

Щавелевая кислота постепенно разрушает соединение ванадия с ДФ и Ам. Возможность присутствия в анализируемом растворе таких активных маскирующих агентов позволило достичь хорошей избирательности определения ванадия в присутствии многих элементов.

**Сопоставление методик определения V(IV) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Предлагаемые методики определения V(IV) сопоставлены с широкоприменяемыми методиками. В практике специализированных аналитических лабораторий наибольшее распространение получил фотометрический метод, основанный на образовании в кислой среде желтой фосфорновольфрамовой гетерополикислоты с максимумом поглощения при 400 нм. Определению ванадия мешают уже незначительные количества Co(II), Ni(II), Cu(II), Cr(III), Fe(II); большие количества Ti(IV), Bi(III), Zr(IV), Sn(IV), а также вещества, восстанавливающие фосфорновольфрамовую кислоту. Методика трудоемка, требует неоднократного нагревания и охлаждения раствора. Главным же недостатком указанного метода является низкая чувствительность ( $\epsilon=1400$ ). Это связано с необходимостью взятия больших навесок анализируемого материала, что значительно удлиняет продолжительность анализа и требуется дополнительный расход реактивов, что отражается на себестоимости анализа.

Пирокатехинно-анилиновый метод является избирательным, но малочувствителен. Определение ванадия этим методом можно производить в присутствии посторонних ионов и в том числе окрашенных. Основным недостатком роданид-дифенилгуанидинового метода является то, что он требует много времени для определения. Предлагаемые нами спектрофотометрические методики определения V(IV) с ДФ и гидрофобными Ам свободны от упомянутых недостатков. Методы достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества ванадия и получать воспроизводимые результаты. В табл.7.13. представлены сведения, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения ванадия с некоторыми уже известными [193, с.142; 200, с.76-77; 455, с.286] методиками.

Таблица 7.13

## Сравнение аналитических характеристик методик определения ванадия (IV, V)

Реагент	Среда (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Избирательность
Сульфонитразо [200, с.98]	2.3	522	2,06		Не мешают: Ti(IV), Ba, Sr, Ca
$H_3PO_4 + NaWO_4$ [200, с.76]	0.25M $H_2SO_4$ (вода)	400	0.14	-	Мешают: $NH_4^+$ , $K^+$ , Ti(IV), Bi(III), Zr(IV), Sb(V), Mo(VI)
8-Меркаптохиолин [193, с.146]	4.0 – 5.5 (хлоро- форм, толуол)	412	0.30	0.5-1.5	Мешают: Pb, Zn, Bi, Sb, Sn, Pt, Cu, Pd и Mn должны предварительно отделены
8-Гидроксихиолин [193, с.142]	3.0 – 5.0 (хлороформ)	550	3.00	-	Мешают: Al, Co, Ni, Mo, W, Ti, U, Bi
2,4-динитро фенилгидразин + N-(1-нафталене-1-ил)этан-1,2- диаминдигидрохлорид [455, с.286]	8.0	495	2.22	0.02 – 8.0	Не мешают $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $F^-$ , $CHCOO^-$ , $CO_3^{2-}$ , $K^+$ , $Hg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $VO_3^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $PO_4^-$ , цитрат, оксалат, тартрат (3600; $P_2O_7^{4-}$ , $SeO_3^{2-}$ , $SbO_7^{2-}$ (2500); $Al^{3+}$ , $Cd^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Te^{4+}$ , $Zn^{2+}$ 600 $Cu^{2+}$ , $Ce^{4+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Sn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $W^{6+}$ , $Mo^{6+}$ (64)
ДТМФ-АФ <sub>4</sub>	4.3-5.2 (хлороформ)	630	4.15	0.4-16	См. табл.7.12
ДТЭФ-БФен	6.8-7.5 (хлороформ)	615	3.84	0.4-16	См. табл.7.12
ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	3.8 – 4.8 (хлороформ)	630	3.95	0.2-18	См. табл.7.12
ДТБФ-АФ <sub>8</sub>	4.5-5.8 (хлороформ)	617	4.32	0.5-16	См. табл.7.12

## 7.5. Спектрофотометрическое определение ниобия(V) и тантала(V)

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили раствор, содержащий 1-100 мкг Nb(V) или Ta(V). К ним приливали 2.2-2.8 мл 0.01 М раствора ДФ и 1.8-2.2 мл 0.01 М раствора гидрофобных аминов (объем органической фазы составляет 5 мл). Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1 М HCl. Объем общей фазы доводили до 20 мл дистиллированной водой. Через 10 мин. органическую фазу отделяли от водной и измеряли оптическую плотность экстрактов при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  на КФК-2 при 490 нм ( $l = 0.5$  см). Градуировочные графики определения Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам представлены на рис.7.6.

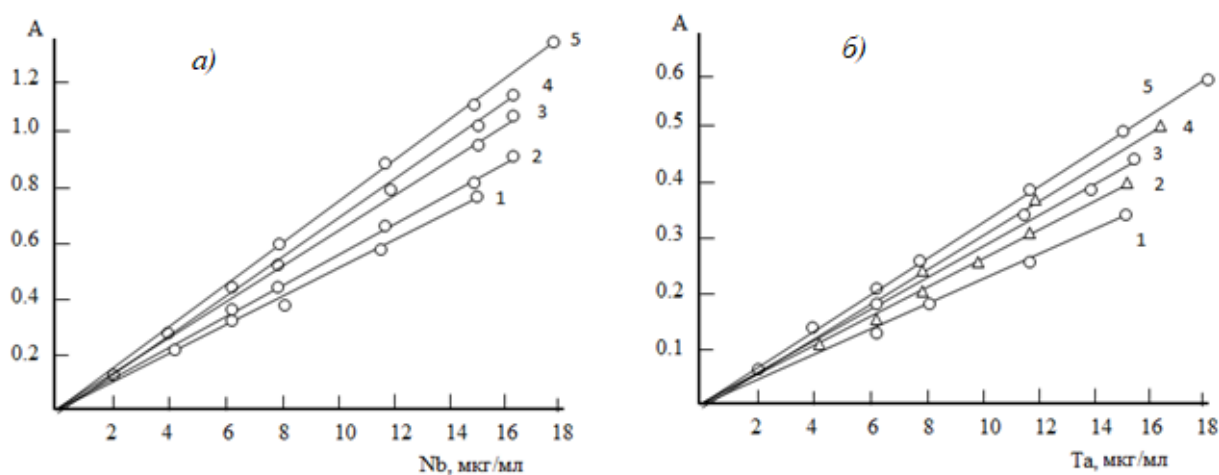


Рис.7.6. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК M(V)-ДФ-Ан от концентрации ниобия(V) и тантала(V)

а) 1-Nb(V)-ДТФ-Ан, 2-Nb(V)-ДТМФ-Ан, 3-Nb(V)-ДТЭФ-Ан, 4- Nb(V)-ДТПФ-Ан. 5- Nb(V)-ДТБФ -Ан.

б) 1-Ta(V)-ДТФ-Ан, 2-Ta(V)-ДТМФ-Ан, 3-Ta(V)-ДТЭФ-Ан, 4-Ta(V)-ДТПФ-Ан. 5- Ta(V)-ДТБФ -Ан.

$C_{\text{Nb(V)}} = 2.15 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{Ta(V)}} = 1.09 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ДФ}} = C_{\text{Ам}} = (7.2-8.0) \times 10^{-4}$  М, КФК-2,  $l = 1$  см

Соблюдение закона Бера для хлороформных экстрактов комплексов наблюдается в интервале концентраций M(V) 0.3-20 мкг/мл.

Как видно, если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то среди дитиофенолятно-аминных комплексов Nb(V) и Ta(V) наиболее чувствительными являются комплексы  $[\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{ДТМФ})_2]\text{АФ}_1\text{Н}_2$ ,  $[\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_2\text{Н})_2$ ,  $[\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$ ,

[Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТЭФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>2</sub>Н)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТЭФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>3</sub>Н)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТПФ)<sub>2</sub>](АнН)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТПФ)<sub>2</sub>](мАнН)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](АнН)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](мАнН)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](дАнН)<sub>2</sub>, [Nb(OH)<sub>3</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](о-АмРyН)<sub>2</sub>, [Ta(OH)<sub>3</sub>(ДТМФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>, Ta(OH)<sub>3</sub>(ДТМФ)<sub>2</sub>(ТФГН)<sub>2</sub>, [Ta(OH)<sub>3</sub>(ДТЭФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>, [Ta(OH)<sub>3</sub>(ДТПФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>, [Ta(OH)<sub>3</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](дАнН)<sub>2</sub> и [Ta(OH)<sub>3</sub>(ДТБФ)<sub>2</sub>](о-АмРyН)<sub>2</sub>

Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.248]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл.7.14. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали ПрО и ПрКО ниобия и тантала в виде РЛК.

**Таблица 7.14**

Аналитические характеристики для тройных комплексов Та(V)-ДФ-Ам

Соединение	Чувствительность по Сенделу, нг/см <sup>2</sup> )	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	ПрО нг/см <sup>3</sup>	ПКО нг/см <sup>3</sup>	Уравнение градуировочных графиков
1	2	3	4	5	6
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	4.4	0.6-16	16	53	0.020+0.043x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	4.0	0.5-16	14	46	0.029+0.046x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	3.8	0.5-17	14	45	0.015+0.048x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АмРyН) <sub>2</sub>	3.8	0.5-20	14	45	0.026+0.047x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	3.2	0.5-19	13	42	0.023+0.059x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	3.3	0.5-19	13	42	0.025+0.047x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	3.5	0.6-17	14	45	0.038+0.052x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	3.8	0.6-17	15	49	0.038+0.046x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	3.6	0.5-18	14	45	0.018+0.048x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	3.4	0.4-21	13	42	0.012+0.057x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	2.6	0.4-20	10	33	0.042+0.071x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	2.5	0.4-19	10	33	0.042+0.073x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	2.3	0.5-17	10	33	0.028+0.075x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	3.4	0.5-17	11	36	0.019+0.056x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](мАнН)	3.3	0.4-18	10	33	0.014+0.059x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	3.2	0.3-21	10	33	0.021+0.059x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	2.5	0.4-20	10	33	0.043+0.072x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	2.4	0.4-19	10	35	0.046+0.077x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	2.3	0.3-21	10	34	0.028+0.079x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	3.1	0.5-17	13	42	0.018+0.062x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](мАнН)	2.9	0.5-17	12	39	0.028+0.064x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	2.8	0.4-18	10	33	0.031+0.067x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	2.7	0.3-21	10	33	0.035+0.068x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	2.6	0.3-20	10	34	0.029+0.074x
[Nb(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](о-АмРyН) <sub>2</sub>	2.6	0.4-19	10	33	0.019+0.073x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	8.5	0.5-16	17	55	0.011+0.022x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	7.8	0.5-16	17	55	0.021+0.024x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	7.4	0.4-18	16	51	0.015+0.028x

1	2	3	4	5	6
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	7.3	0.4-18	15	49	0.016+0.028x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	6.1	0.4-19	14	46	0.023+0.030x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](ДипН) <sub>2</sub>	7.7	0.6-16	16	51	0.018+0.024x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	7.9	0.6-16	16	52	0.034+0.025x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	7.4	0.5-17	15	49	0.012+0.026x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	7.1	0.5-17	14	45	0.010+0.028x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	5.4	0.4-18	11	36	0.016+0.036x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТМФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	6.0	0.5-16	12	40	0.038+0.030x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	7.4	0.5-16	15	49	0.052+0.024x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	6.9	0.5-17	14	45	0.038+0.028x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	6.6	0.5-18	12	39	0.027+0.030x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АмРyН) <sub>2</sub>	6.6	0.6-16	12	39	0.014+0.032x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	5.2	0.4-19	10	33	0.014+0.036x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДипН) <sub>2</sub>	7.1	0.4-17	12	36	0.033+0.022x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.5	0.4-17	11	36	0.046+0.026x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	6.3	0.5-17	11	37	0.011+0.031x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	6.1	0.4-17	11	36	0.019+0.032x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	5.1	0.5-19	10	34	0.017+0.038x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	5.4	0.4-19	10	33	0.031+0.034x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	6.1	0.4-16	10	33	0.029+0.031x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	6.0	0.4-18	11	37	0.010+0.033x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	5.7	0.4-19	10	33	0.013+0.034x
[Ta(OH) <sub>3</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -АмРyН) <sub>2</sub>	5.6	0.5-20	10	33	0.019+0.035x

**Действие посторонних ионов.** Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения ниобия и тантала установлено мешающее влияние посторонних ионов. Селективность спектрофотометрического определения Nb(V) и Ta(V) в виде изученных комплексов приведена в табл. 7.15. и 7.16. Изучено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов, РЗЭ, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> не мешают определению ниобия и тантала. Определению мешают фториды, оксалаты, цитраты и тартраты. Избирательность определений Nb(V) и Ta(V) существенно увеличивается в присутствии реагентов маскирующих указанные элементы. Большинство мешающих катионов маскируется добавлением комплексона III. Тартрат маскирует миллиграммовые количества Ti, W и Mo. В 0.01M растворе ЭДТА, содержащем также 2% тартрат аммония, определению ниобия не мешают небольшие количества Mo(VI), W(VI), Ta(V), Ti(IV) и Sb(V). Определению ниобия не мешают 10-кратные количества тантала, а также в присутствии комплексона III - Fe(III), Co(II), Ni(II), Ti(IV), Cr(III) и Mn(II). Влияние тантала уменьшается также добавлением

винной кислоты. При этом удовлетворительные результаты получены при отношении Nb:Ta=1:50. В присутствии 3.2 %-ного раствора лимоннокислого натрия возможно определение тантала в присутствии 50-кратного избытка ниобия. Щавелевая кислота гораздо сильнее маскирует Nb(V), чем Ta(V). При меньшем содержании щавелевой кислоты растет мешающее влияние ниобия. При большем содержании щавелевой кислоты снижается чувствительность определения тантала, зато возможно определять тантал в присутствии большего количества ниобия.

**Таблица 7.15**

Допустимые количества посторонних ионов при определении ниобия с ДФ и Ам (введено 30 мкг Nb(V)) ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещества	Найдено, мкг ( $S_T$ )			
			ДФ+Ам	ДФМ+Ам	ДФЭ+Ам	ДФБ+Ам
Co(II)	50		30.0 (0.03)	29.8 (0.04)	30.0 (0.03)	30.0 (0.03)
Ni(II)	80		29.8 (0.04)	29.7 (0.05)	30.2 (0.03)	30.0 (0.03)
Fe(II)	60		30.2 (0.03)	30.2 (0.04)	30.2 (0.04)	30.2 (0.03)
Cd(II)	200		30.8 (0.04)	30.2 (0.03)	30.2 (0.03)	30.2 (0.04)
Al(III)	180		29.6 (0.04)	30.5 (0.05)	29.6 (0.04)	30.2 (0.03)
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30.0 (0.03)	29.6 (0.06)	30.2 (0.04)	29.6 (0.04)
Zr(IV)	50	NaF	31.2 (0.06)	30.2 (0.03)	29.7 (0.05)	29.6 (0.04)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30.0 (0.03)	30.8 (0.04)	30.2 (0.04)	30.2 (0.04)
Hg(II)	40		30.2 (0.03)	29.6 (0.04)	30.2 (0.03)	30.2 (0.03)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29.8 (0.04)	30.0 (0.03)	30.5 (0.05)	30.5 (0.05)
V(IV)	20		29.6 (0.04)	30.2 (0.03)	29.6 (0.06)	30.8 (0.04)
Mo(VI)	10	ЭДТА	30.2 (0.04)	30.8 (0.04)	29.7 (0.05)	29.6 (0.04)
W(VI)	30		30.2 (0.03)	30.2 (0.04)	30.2 (0.04)	30.0 (0.03)
Cr(III)	120		30.5 (0.05)	30.2 (0.03)	30.2 (0.03)	30.2 (0.03)
Ta(V)	50	Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	29.6 (0.05)	30.2 (0.04)	30.2 (0.03)	30.8 (0.04)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50		29.5 (0.03)	30.2 (0.03)	30.5 (0.05)	30.2 (0.04)
Салициловая кислота	25		29.8 (0.04)	30.2 (0.04)	29.6(0.06)	29.6(0.04)
Сульфосалициловая кислота	30		29.6 (0.05)	30.2 (0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.04)
Аскорбиновая кислота	120		30.2 (0.02)	29.6 (0.04)	30.8(0.04)	30.2(0.03)
Винная кислота	120		30.2 (0.06)	30.2 (0.04)	29.6 (0.04)	30.5 (0.05)
Оксалат	40		30.2 (0.05)	30.2 (0.03)	30.2 (0.03)	29.6 (0.04)
Фторид	35		29.2 (0.05)	30.5 (0.05)	30.5 (0.05)	30.2 (0.04)
Ортофосфорная кислота	30		30.4 (0.06)	29.6 (0.04)	29.6 (0.06)	30.2 (0.03)
Тиомочевина	20		29.3 (0.04)	30.2 (0.04)	30.2 (0.03)	30.5 (0.05)



Таблица 7.16

Допустимые количества посторонних ионов при определении тантала(V) с ДФ и Ам (введено 30 мкг Та(V) ) ( $n=3, P=0.95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг ( $S_r$ )			
			ДФ+Ам	ДТМФ+ДФГ	ДТЭФ+ДФГ	ДТПФ+ДФГ
Co(II)	120		30.0(0.03)	30.3(0.04)	29.5(0.03)	30.0(0.03)
Ni(II)	120		30.2(0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.03)
Al(III)	190		30.8(0.04)	30.8(0.04)	30.8(0.04)	30.8(0.04)
Fe(II)	80		29.6(0.04)	29.6(0.03)	29.9(0.04)	29.6(0.05)
Fe(III)	80		30.2(0.04)	30.2(0.04)	30.3(0.04)	30.2(0.04)
Cd(II)	200		30.2(0.03)	29.6(0.03)	30.2(0.03)	30.6(0.07)
Zr(IV)	75	NaF	30.5(0.05)	30.5(0.06)	30.7(0.04)	30.5(0.06)
Cu(II)	35	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29.7(0.05)	29.7(0.05)	30.6(0.03)	29.8(0.02)
Ti(IV)	5	Аскорбиновая кислота	29.6(0.05)	29.5(0.03)	30.5(0.06)	29.5(0.03)
Mn(II)	50		29.5(0.03)	29.8(0.04)	29.6(0.04)	30.8(0.04)
W(VI)	8		29.8(0.04)	29.6(0.05)	30.2(0.04)	29.6(0.03)
Mo(VI)	15		29.6(0.05)	30.2(0.02)	30.2(0.03)	30.2(0.04)
Cr(III)	30		30.2(0.02)	30.2(0.06)	30.5(0.05)	29.6(0.03)
V(IV)	10		30.2(0.06)	30.2(0.05)	29.7(0.05)	30.5(0.06)
Nb(V)	15	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30.2(0.05)	29.2(0.05)	29.6(0.05)	29.7(0.05)
Pt(II)	50		29.2(0.05)	30.4(0.06)	29.6(0.04)	30.8(0.04)
Pd(II)	50		30.4(0.06)	29.3(0.04)	30.2(0.04)	29.6(0.03)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	60	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	29.3(0.04)	30.0(0.03)	30.2(0.03)	30.2(0.04)
Аскорбиновая кислота	100		30.0(0.03)	30.2(0.03)	29.7(0.04)	30.0(0.05)
Винная кислота	100		30.2(0.03)	30.8(0.05)	30.2(0.04)	30.2(0.03)
Оксалат	5		30.7(0.04)	29.7(0.06)	30.7(0.04)	30.7(0.02)
Фторид	1.5		29.6(0.04)	29.5(0.03)	29.5(0.05)	29.5(0.03)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30		30.0(0.03)	30.2(0.03)	29.7(0.04)	30.0(0.05)
Тиомочевина	20		30.2(0.06)	29.6(0.05)	29.8(0.04)	29.6(0.05)

**Сопоставление методик определения ниобия(V) и тантала(V) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Предлагаемые методики определения Nb(V) сопоставлены с широкоприменяемыми методиками. Наиболее контрастными являются реакции ниобия с 4-(2-пиридилазо)резорцином и пирокатехиновым фиолетовым; наиболее широкий интервал подчинения закону Бера наблюдается у роданидного комплекса; наиболее чувствительные реагенты-сульфохлорфенол С и 4-(2-пиридилазо)резорцин. Сульфохлорфеноловый метод наиболее чувствителен. Наиболее специфичными являются методики с сульфохлорфенолом С и 4-(2-пиридилазо)резорцином. Суль-

фохлорфенол С с ниобием в 1 н соляной кислоте образует окрашенное соединение синего цвета с максимумом светопоглощения в области 645 нм. Оптимальная концентрация ниобия 5-35 мкг в 50 мл раствора. От мешающих элементов ниобий отделяют осаждением танином. Специфичность пирокатехин фиолетового метода достигается с помощью маскирующих средств. Для анализа сталей, содержащих титан, роданидный метод неприменим. Реакция ниобия с бромпирогаллоловым красным протекает очень медленно, комплекс достигает максимальной окраски через 90 минут, после чего уже не изменяется ( $pH_{\text{опт}} 5.8-6.6$ ). При использовании соответствующих маскирующих веществ этот метод является специфическим для ниобия. Методика с бромпирогаллоловым красным отличается высокой чувствительностью и селективностью ( $\epsilon=4.75 \times 10^4$  при 610 нм). В табл.7.17 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения ниобия с некоторыми уже известными [71, с.60, с.85, с.92, с.208; 80, с.107; 193, с.330-331; .276, с.351, с.353] методиками.

Преимущество того или иного фотометрического метода характеризуется прежде всего чувствительностью и избирательностью, а также точностью, простотой или сложностью его выполнения, временем проведения анализа и некоторыми другими факторами. Фотометрическому определению тантала(V) пирогаллолом мешают молибден, вольфрам, сурьма, уран и фториды. Пирогаллоловый метод обладает достаточной избирательностью, но он мало чувствителен и поэтому непригоден для определения следов. Определению тантала с метилфиолетовым не мешает присутствие Zr, Ti, W, Fe, Cu, Ca и Mg в умеренных количествах. Ниобий в концентрациях до 0.2 мг/мл не мешает определению тантала по описанному методу. В табл.7.18 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения тантала с некоторыми уже известными [71, с.206; 193, с.334, с.336; 276, с.351, с.353] методиками.

Таблица 7.17

Сравнение аналитических характеристик методик определения ниобия(V)

Реагент	pH (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Чувстви- тельность, мкг/мл	Диапазон оп- ределяемого содержания, мкг/мл	Избирательность
Бромпирогаллоловый красный [193, с.331]	pH 5.8-6.6	610	4.75			Мешают: Mo, U, Zr, Th, V(V), Ce(IV), Sb(V), W, Sn(IV)
8-Меркаптохинолин [276, с.353]	pH 5.5-6.3	610	3.54	0.1		
8-Гидроксихинолин [71, с.92]	pH 5.5-6.3	480	3.75	0.2		
Роданид-ион [193, с.330]	Вода+ацетон 2.5 М HCl	385	3.5	0.114	0.08-9.0	Мешают: Fe(III), V, Mo, W, Ti, Ta и др.
Сульфохлорфенол С [71, с. 208]	1-3 М HCl	645	3.6	0.1	0.01-0.8	Не мешают: Fe(100%), Cr(40%), Ni(60%), Ti(6%), V(8%), W(8%), Mo(3%); фосфаты, сульфаты, тартраты, комплексон III. Мешают: оксалаты, окислители, восстановители (аскорбиновая кислота, Ti(III))
Пирокатехиновый фиолетовый [71, с.60]	pH 1.6-2.3	600	0.926	0.2	0.2-6.0	Не мешают: Fe (II), Ni, Mn, Co, Cr, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Mo и W. Мешают: цитраты, тартраты, фториды, комплексон III
4-нитропирокатехин и тетразо- лий фиолетовый [80, с.107]	0.7MН <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	440	1,59		0.41- 4.54	
4-(2-Пиридилазо)-резорцин [71, с.85]	pH 5.5-7.0	540	3.87	-	0.1-1.6	Не мешают: Al, Fe, Co, Ni, Mo, Ti, W, Cr, Cu, Sn Мешают: U, V
Пирокатехин и анилин [276, с.351]	3.4-4.8 (хлороформ)	600	0.75		0.1-200	
ДТПФ-мАН	3.3-4.2 (хлороформ)	448	3.2		0.5-17	См. табл. 7.15
ДТЭФ+АФ <sub>2</sub>	3.8 – 5.1 (хлороформ)	450	3.95		0.4-19	См. табл. 7.15

Таблица 7.18

Сравнение аналитических характеристик методик определения тантала(V)

Реагент	pH (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Диапазон определяем ых содержа- ний (мкг/мл)	Избирательность
4-(2-пиридилазо)-резорцин [95, с. 97]	6	555	3.12	-	Не мешают: Al, Fe, Co, Ni, Mo, Ti, W, Cr, Cu, Sn Мешают: U, V
Пирогаллол [193, с.334]	4M HCl	335	0.24	0-16	
Метил фиолетовый [276, с.398]	2.1-2.3 (бензол)	605	7.5	-	
Диметилфлуорон [71, с.206]	0.1M HCl	500	4.2	0-5	
ДТФ+мАн	2.7 -3.8 (CHCl <sub>3</sub> )	435	2.21	0.5-16	См. табл. 7.16
ДТЭФ+ДФГ	4.1-5.6(CHCl <sub>3</sub> )	448	3.49	0.4-19	См. табл. 7.16
ДТПФ+ДФГ	4.9-6.0(CHCl <sub>3</sub> )	460	3.41	0.5-19	См. табл. 7.16
ДТБФ +дАн	3.6-4.9(CHCl <sub>3</sub> )	455	3.17	0.4-19	См. табл. 7.16

### 7.6. Спектрофотометрическое определение молибдена(V) и вольфрама(V)

Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения молибдена с ДФ в присутствии ДФГ, Ан, мАн, дАн, Ру, ТБА, Фен, Дип, а также методики определения вольфрама с ДФ в присутствии ДФГ, Ан, Ру, ТБА и АФ.

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки емкостью 50 мл вводят 0.1-1.2 мл, с интервалом 0.1 мл стандартного раствора М(VI), 2.3-2.8 мл 0.01M раствора ДФ и 1.6-2.2 мл 0.01M раствора Ам. Необходимое значение pH устанавливают добавлением 1M раствора HCl. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а водной фазы-до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 минут органический слой отделяют и измеряют его светопоглощения при температуре  $20 \pm 1^\circ$  на КФК-2 при 540 нм (в случае W(V) - при 490 нм). Все измерения выполняют при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Градуировочные графики представлены на рис. 7.7. Закон Бера для хлороформных экстрактов комплексов соблюдается в интервале концентраций Mo и W 0.4-20 мкг/мл. Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то среди РЛК Mo(V) и W(V) наиболее чувствительными

являются комплексы  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТМФ})_2](n\text{-толН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТПФ})_2](n\text{-ФДАН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{мАНН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](m\text{-толН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](n\text{-толН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{ДФГН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{БАН})_2$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_4\text{Н}_2)$ ,  $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_8\text{Н})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТЭФ})_2](\text{ДФГН})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{мАНН})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{ДФГН})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_2\text{Н})_2$  и  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$ .

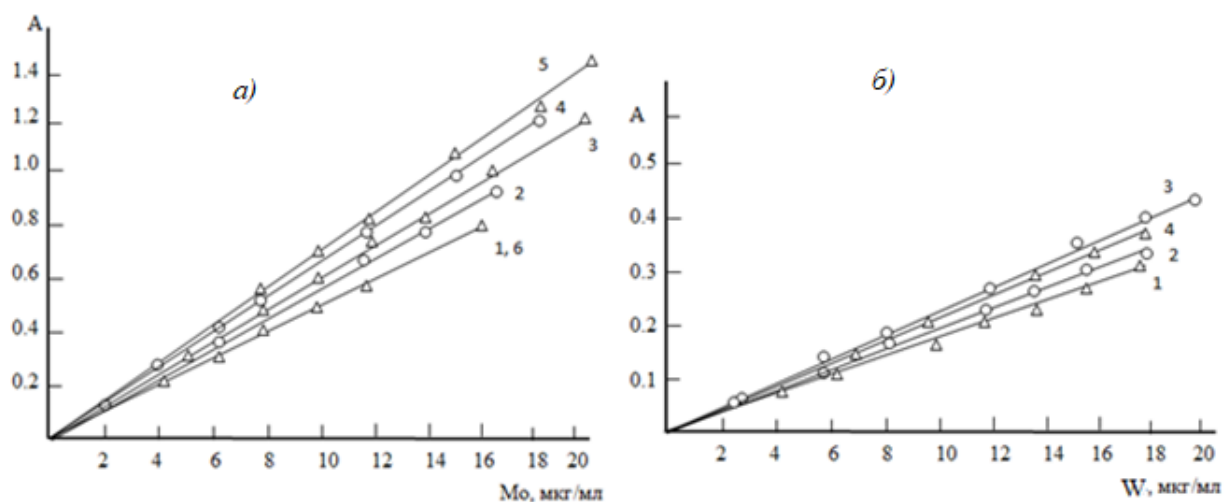


Рис.7.7. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации молибдена(V) и вольфрама(V)

а) 1-Мо(V)-ДТФ-АН, 2-Мо(V)-ДТМФ-АН, 3-Мо(V)-ДТЭФ-АН. 4-Мо(V)-ДТПФ - АН. 5- Мо(V)-ДТБФ-ДФГ

б) 1-W(V)-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, 2-W(V)-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, 3-W(V)-ДТМФ-АФ<sub>3</sub>, 4-W(V)-ДТМФ - АФ<sub>4</sub>

$C_{\text{Mo(V)}} = 2.08 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{W(V)}} = 1.09 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ДФ}} = (0.92-1.12) \times 10^{-3}$  М,  $C_{\text{Ам}} = (6.4-8.0) \times 10^{-4}$  М, КФК-2, 1 = 0.5 см

Данные, полученные для построения градуировочных зависимостей были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.248]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл.7.19. На основании уравнений градуировочных графиков вычисляли предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения молибдена и вольфрама в виде РЛК. Как видно из приведенных данных, предлагаемые методики обладают хорошей воспроизводимостью и высокой чувствительностью. Среди разработанных методик наиболее чувствительными и избирательными оказались методики определения молибдена и вольфрама с ДТБФ и Ам.

Таблица 7.19

Аналитические характеристики РЛК молибдена(V) и вольфрама(V) с ДФ и Ам

Соединение	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Уравнение градуировочных графиков	ПО, нг/см <sup>3</sup>	ПКО, нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -Сl-АнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.043+0.0406x	13	38	2.22
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.074+0.0420x	12	35	2.02
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.032+0.0469x	12	34	1.97
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.028+0.0492x	11	32	1.90
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -толН) <sub>2</sub>	0.5-15	0.041+0.0440x	13	35	2.07
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -толН) <sub>2</sub>	0.5-15	0.052+0.0438x	13	35	2.02
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -толН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.030+0.0484x	11	34	1.86
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -СlАнН) <sub>2</sub>	0.5-15	0.028+0.0442x	13	42	2.15
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.4-17	0.036+ 0.0462x	11	36	1.97
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-17	0.050+0.0492x	10	33	1.82
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -толН) <sub>2</sub>	0.4-16	0.044+0.0471x	10	34	1.93
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -толН) <sub>2</sub>	0.4-16	0.029+0.0524x	10	33	1.80
[MoO(OH)(ДТМФ)(Дип)]	0.5-15	0.052+0.0448x	12	35	1.97
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](Фен)]	0.5-16	0.039+0.0486x	11	36	1.84
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-22	0.022+0.0528x	10	34	1.81
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-22	0.062+0.0473x	10	34	1.84
[MoO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.052+0.0464x	11	35	1.90
[MoO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -толН) <sub>2</sub>	0.6-18	0.023+0.0475x	11	33	1.99
[MoO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.042+0.0488x	10	33	1.88
[MoO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -ФДАН) <sub>2</sub>	0.6-18	0.035+0.0484x	10	33	1.90
[MoO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -ФДАН) <sub>2</sub>	0.6-18	0.052+0.0480x	10	33	1.86
[MoO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -ФДАН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.078+0.0461x	10	33	1.83
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.011+0.0528x	10	31	1.85
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.019+0.0532x	9	28	1.81
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.6-22	0.018+0.0558x	9	25	1.79
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -толН) <sub>2</sub>	0.4-20	0.022+0.0508x	10	34	1.88
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>m</i> -толН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.026+0.0510x	10	35	1.86
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -толН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.041+0.0519x	9	26	1.77
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.4-20	0.039+0.0453x	12	40	2.02
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.032+0.0448x	12	40	2.04
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.3-20	0.033+0.0502x	11	34	1.81
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	0.3-20	0.025+0.0495x	10	35	1.93
[WO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.6-14	0.017+0.0110x	13	41	7.83
[WO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-14	0.011+0.0120x	13	42	7.63
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-14	0.015+0.0118x	13	40	7.51
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-15	0.026+0.0114x	12	39	7.15
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-15	0.014+0.0132x	12	37	6.86
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-18	0.030+0.0119x	12	38	6.73
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-18	0.022+0.0133x	11	36	6.50
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-18	0.019+ 0.0139x	11	35	6.30
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-20	0.012+0.0144x	11	33	6.45
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-20	0.027+0.0134x	11	34	6.27
[WO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>	0.5-20	0.027+0.0135x	11	35	6.23
[WO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-16	0.014+0.0126x	12	39	7.18
[WO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.5-17	0,024+0.0146x	10	33	5.85

1	2	3	4	5	6
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТПФ})_2](\text{АнН})_2$	0.5-17	$0.010+0.0139x$	11	36	6.73
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТПФ})_2](n\text{-АмРyН})_2$	0.5-18	$0.017+0.0133x$	11	35	6.66
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АнН})_2$	0.4-18	$0.038+0.0117x$	11	35	6.43
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{мАнН})_2$	0.4-18	$0.036+0.0126x$	10	34	6.23
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{ДФГН})_2$	0.5-18	$0.024+0.0160x$	10	34	5.44
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$	0.5-18	$0.025+0.0175x$	10	34	4.94
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_2\text{Н})_2$	0.6-20	$0.025+0.0182x$	10	34	4.71
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$	0.6-20	$0.023+0.0184x$	10	34	4.62

**Дифференциально-спектрофотометрическое определение Мо(V) с ДТМФ и АФ<sub>3</sub>.** Для повышения воспроизводимости результатов анализа при определении больших количеств молибдена с достаточной точностью разработан дифференциально-спектрофотометрический метод. Метод основывается на образовании и экстракции комплекса Мо-ДТМФ-АФ<sub>3</sub>. В качестве эталонного раствора использован хлороформный экстракт соединения Мо-ДТМФ-АФ<sub>3</sub> ( $C_x > C_{cp}$ ). Пропись определения дифференциально-спектрофотометрическим методом была такая же, как при обычном спектрофотометрическом определении. Градуировочный график определения Мо(VI) дифференциально-спектрофотометрическим методом представлен на рис.7.8. Как видно, метод позволяет определять 18-36 мкг Мо(VI) с достаточной точностью.

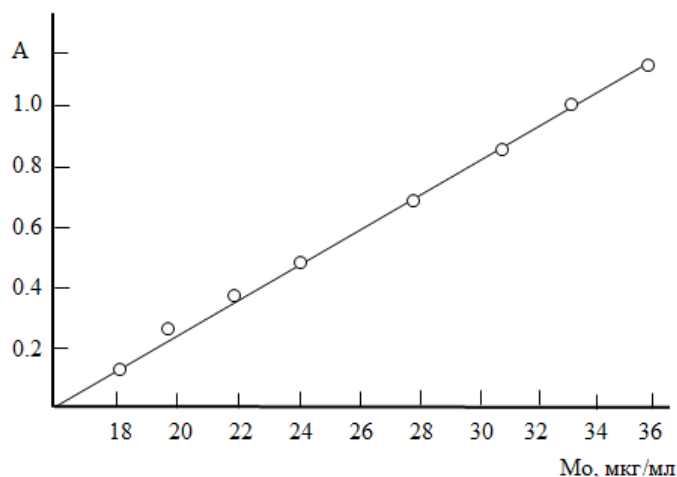


Рис.7.8. Градуировочный график определения Мо(VI) дифференциально-спектрофотометрическим методом с ДТМФ и АФ<sub>3</sub>

$$C_{\text{Мо(V)}} = 2.08 \times 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{ДТМФ}} = 9.6 \times 10^{-4} \text{ М}, C_{\text{АФ}_3} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ М}, \text{КФК-2, } l = 0.5 \text{ см}$$

**Действие посторонних ионов.** Изучено влияние ряда катионов и анионов на точность определения Mo(VI) и W(V). Опыты проводили согласно прописи, по которой построены градуировочные зависимости, с той лишь разницей, что в раствор, кроме M(VI) вводили известное количество соответствующих ионов. Избирательность спектрофотометрического определения молибдена в виде изученных комплексов представлена в табл.7.20 и 7.21. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> не мешают определению молибдена. Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих веществ.

**Таблица 7.20**

Допустимые количества посторонних ионов при определении молибдена(V) с ДФ и Ам (взято 30 мкг Mo(VI))  $n=5$ ,  $P = 0.95$ .

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено Mo, мкг (S <sub>r</sub> )		
			ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	ДТПФ- <i>n</i> -тол	ДТБФ+ДФГ
Co(II)	40		30.0 (0.03)	30.3 (0.04)	30.1 (0.04)
Ni(II)	40		29.8 (0.03)	29.6 (0.03)	29.8 (0.03)
Fe(II)	180		30.7 (0.05)	30.2 (0.05)	29.7 (0.03)
Cd(II)	200		29.9 (0.05)	29.8 (0.03)	29.9 (0.04)
Al(III)	180		30.0 (0.04)	30.1 (0.05)	30.0 (0.02)
Fe(III)	50	ЭДТА	30.2 (0.03)	30.2 (0.05)	30.2 (0.04)
Zr(IV)	45		29.8 (0.05)	30.3 (0.04)	29.8 (0.03)
Cu(II)	25	Тиомочевина	29.6 (0.04)	29.7 (0.03)	29.6 (0.05)
Hg(II)	40		30.3 (0.06)	30.2 (0.05)	30.4 (0.05)
Ti(IV)	35	Аскорбиновая кислота	29.6 (0.05)	29.8 (0.03)	29.6 (0.03)
V(IV)	20		29.3 (0.04)	30.3 (0.04)	29.6(0.05)
W(VI)	10	Винная кислота	29.0 (0.05)	29.6 (0.03)	29.4 (0.06)
Cr(III)	130		29.8 (0.05)	30.2 (0.04)	29.8 (0.04)
Nb(V)	60	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30.1 (0.05)	30.2 (0.05)	30.1 (0.05)
Ta(V)	60		30.2 (0.03)	29.8 (0.03)	30.2 (0.03)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	55	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	29.3 (0.04)	30.3 (0.04)	29.3 (0.03)
Винная кислота	200		30.4 (0.05)	29.6 (0.03)	30.4 (0.04)
Лимонная кислота	215		30.0 (0.05)	30.2 (0.05)	30.1 (0.04)
Комплексон III	30		30.1 (0.03)	29.8 (0.03)	30.1 (0.04)

В качестве маскирующих агентов для снижения влияния мешающих элементов исследованы сульфосалициловая, винная, лимонная и щавелевая кислоты, гидроксилламин, перекись водорода (до 0.2 г в 25 мл фотометрируемого рас-



твора), аскорбиновая кислота и тиомочевина (до 2 г в 25 мл). Мешающее влияние Fe(III) и Ti(IV) устраняли аскорбиновой кислотой, Cu(II) - тиомочевинной а Nb(V) - оксалат ионом. При использовании 0.01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V) и Fe(III).

Таблица 7.21

Допустимые количества посторонних ионов при определении вольфрама с ДФ и Ам (взято 50 мкг W(VI), n=3, P=0,95)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг (S <sub>r</sub> )			
			ДФ+мАн	ДФ+АФ <sub>6</sub>	ДФ+мАн	ДФ+ДФ
Co(II)	50	Цианид калия	29.8(0.04)	29.8(0.03)	30.2(0.02)	29.8(0.03)
Ni(II)	50	Цианид калия	29.7(0.05)	30.3(0.04)	29.8(0.04)	30.3(0.04)
Fe(II)	34	Цианид калия	30.2(0.04)	29.6(0.03)	29.8(0.03)	29.6(0.03)
Cd(II)	200	Цианид калия	30.2(0.05)	30.2(0.05)	30.3(0.04)	29.8(0.03)
Al(III)	180		29.8(0.04)	29.8(0.03)	29.6(0.03)	30.3(0.04)
Fe(III)	60	ЭДТА	29.6(0.03)	30.3(0.04)	30.2(0.05)	30.3(0.04)
Zr(IV)	50		29.8(0.04)	29.6(0.03)	29.8(0.03)	29.6(0.03)
Cu(II)	25	Тиомочевина	29.8(0.04)	30.2(0.05)	30.1(0.05)	30.2(0.05)
Hg(II)	40		29.7(0.05)	29.8(0.03)	30.2(0.05)	29.8(0.03)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	30.2(0.04)	29.7(0.05)	29.8(0.04)	30.1(0.05)
V(IV)	20		30.3(0.04)	30.2(0.04)	29.6(0.03)	30.2(0.05)
Mo(VI)	10	ЭДТА	29.6(0.04)	30.2(0.05)	30.4(0.04)	30.3(0.04)
Cr(III)	120		30.2(0.05)	29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.7(0.03)
Nb(V)	50	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	29.8(0.05)	29.7(0.05)	29.8(0.04)	30.2(0.05)
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	30.1(0.05)	30.2(0.04)	29.7(0.05)	29.8(0.03)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50	Ацетилацетон	30.2(0.05)	29.8(0.03)	30.2(0.04)	30.3(0.04)
Лимонная кислота	15		30.3(0.04)	30.3(0.04)	30.2(0.05)	29.6(0.03)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20		29.6(0.03)	29.6(0.03)	29.8(0.04)	30.2(0.04)
Винная кислота	15		30.2(0.05)	30.2(0.05)	29.6(0,03)	30.2(0.05)
ЭДТА	25		29.8(0.03)	29.8(0.03)	29.8(0.04)	29.8(0.03)
NH <sub>4</sub> F	250		30.1(0.05)	30.3(0.04)	29.8(0.04)	29.6(0.05)

**Сопоставление методов определения молибдена и вольфрама с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Определение молибдена с дитиолом основано на образовании дитиолата Mo(VI). Молярный коэффициент поглощения при 675 нм составляет  $2.2 \times 10^4$ . Комплекс образуется

в сильноокислой среде (4-12 М НСl). Определению мешают: Fe(III), Sn(II), W(VI) и др. [193, с.293].

Вольфрам взаимодействует с дитиолом подобно молибдену. Максимум светопоглощения комплекса при 640 нм,  $\varepsilon = 1.92 \times 10^4$ . Окислители, разлагающие дитиол, мешают определению молибдена и вольфрама. Для определения W(VI) применен 8-меркаптохинолин. Комплекс образуется в слабоокислой среде. Хлороформный экстракт максимально поглощает при 412 нм ( $\varepsilon = 3.67 \times 10^3$ ). В табл. 7.22. и 7.23 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения Mo(V) и W(V) с некоторыми уже известными методиками. Большинство предложенных реакций либо малочувствительны, либо мало избирательны, что вызывает необходимость отделения молибдена и вольфрама от тех или иных мешающих компонентов. При анализе сложных объектов необходимо отделять вольфрам от большинства элементов. Часто его отделяют кислым гидролизом, при котором вольфрамовая кислота выпадает в осадок, а Al, Fe, Ti, Co, Ni, Cr, Mn, V остаются в растворе. Как видно из таблиц, предложенные нами методики достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества указанных металлов и получить воспроизводимые результаты.

### **7.7. Спектрофотометрическое определение урана(VI)**

Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения урана(VI) с ДФ в присутствии ДФГ, Ан, дАн и АФ<sub>3</sub>.

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводят 0.1-1.3 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора урана, 2.2-2.8 мл 0.01 М раствора ДФ и 1.5-1.8 мл Ам. Для поддержания необходимого значения рН (2-4), в раствор вводят соответствующий буферный раствор. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а водной фазы - до 20 мл дистиллированной водой. Через 10 минут органический слой отделяют и измеряют его светопоглощения на КФК-2 при 490 нм. Градуировочные графики определения урана с ДФ и Ам представлены на рис.7.9.

Таблица 7.22

## Сравнение аналитических характеристик методик определения молибдена(VI)

Реагент	pH (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Избирательность
Роданид [193, с.290]	0.75-1.5M HCl	470	2.0		Определению молибдена мешают относительно большие количества U, Re, V, Co, Cu, Bi, Fe(II)
4-Гидроксibenзальдегид тиосемикарбазон [487, с.1740]	6.0	365	1.25	0.03837 - 0.3837	хлорид 141.8, Cr(VI) 1.039, бромид 479, V(V) 32.6, иодид 761, W(VI) 5.8, нитрат 590, Mn(II) 3.29, ацетат 472, Co(II) 4.74, мочевины 600, Ni(II) 4.69, гартрат 736, Ag(I) 5.17, Cd(II) 13.4
8-Гидроксихинолин-5-сульфокислота [69, с.227]	3.0-4.5	540	0.518	3-13	
6-Хлоро-3-гидрокси-2-(3-гидрокси-фенил)-4-оксо-4Н-1-бензопиран [353, с.1]	0.2–2.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	404	5.62	2.31	Не мешают: Ba(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Mn(II), V(IV), Fe(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), As(V), Al(III), Bi(III), Ag(I), Pb(II), U(VI) Мешают: Ni(II), Ce(IV), Rh(III), Os(VIII), Pd(II), Re(VII), Pt(IV), Ru(III), Au(III), Ir(III)
2-Гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид тиосемикарбазон [388, с.43]	3-5	406	2.93	0.3838 – 2.399	Не мешают: Ru(III), Pd(II), Hg(II), Co(II), Fe(III), тиомочевина, аскорбиновая кислота, F <sup>-</sup>
Циннамальдегид-4-гидроксибензоил-гидразон [396, с.808]	3.0-4.0	404	6.82	0.047-0.479	Мешают: Co(II), Ni(II), Pd(II), Ti(IV), Fe(II), Cu(II), Ru(III), Bi(III), Sn(II), Pb(II), Hg(II)
8-Гидроксихинолин [69, с.227]	3.2-4.2 (ацетон)	530		< 20 мкг	
2-Гидрокси-5-хлортиофенол [126, с. 88]	3.6-7.7	535	3.7	0.2-18	
ДТМФ+мАН	3.5-4.8 (хлороформ)	540	5.0	0.5-18	См. табл.7.20
ДТБФ+мАН	3.7-5.0 (хлороформ)	530	5.2	0.6-18	См. табл.7.20
ДТБФ+дАН	3.8-5.2 (хлороформ)	535	5.3	0.6-18	См. табл.7.20

Таблица 7.23

## Сравнение аналитических характеристик методик определения вольфрама

Реагент	рН (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Избирательность
Толуол-3,4-дитиол [193, с.297; 276, с.287]	1.5-2.0 (хлороформ)	640	1.92	0.1-2.0	Не мешают: Al(III), В(III), Bi(III), Fe(III), Co(II), Ce(IV), Cr(III), Cu(II), Zr(IV), Mn(II)
8-Меркаптохинолин [71, с.126]	0.5-3.0 (изобутанол-хлороформ(1:1))	412	0.367	$\leq 4$	Не мешают: Ni(II), Fe(II), Al(III), Hg(II), V(IV), Cu(II)
8-Гидроксихинолин [71, с.131]	4.4 (хлороформ)	363	0,64		Ni(II) 29, Fe(II) 27, Cd(II) 29.9, Al(III) 30, Fe(III) 32, Zr(IV) (29.8), Cu(II) 26, Hg(II) (34), Ti(IV) 29.6, V(IV) 29
3.5-динитропирокатехин +2,3.5-трифенил-2Н-тетра- золиум [372, с.1; 413, с.283]	0.25-0.4М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (хлороформ)	400	2.12	0.5-7.4	Co <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
2,3-дигидрокси нафталин+ 2,3.5-трифенил-2Н-тетразолиум [372, с.1]	0.4-1.8М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (хлороформ)	420	2.12	0.7-7.4	Co <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
2-гидрокси-5-тиофенол + ани- лин [124, с.230]	4.2-5.4 (хлороформ)	465	2.4		Мешают: Co(II) Ni(II), Cu(II), Fe(III), Zr(IV)
6-хлор-3-гидрокси-2-фенил-4- оксо-4Н-1-бензопиран [478, с.81]	0.04 – 0.32 М HCl	420	3.125	0 – 2.9	Не мешают: Ni(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Co(II), Hg(II), Pb(II), Al(III), Cr(III), Be(II), Bi(III), Cu(II), Zr(IV), Sn(II), Pt(IV), а также тиомочевина, хлорид-, бромид-, иодил-, ацетат-, нитрат-; ортофосфорная, аскорбиновая и сульфосалициловая кислоты; мешают: Ce(IV), Ta(V), Pd(II), Ag(I), Mo(VI), Ti(IV), Ru(III), Th(IV), V(V), Ir(III), Au(III), цитрат натрия, тартрат калия
SCN <sup>-</sup> ЭПХ [430, с.913]	4М HCl (хлороформ)	404	1.74	1.0-15.0	Zr(IV) (29.8), Cu(II) 29.6, Hg(II) (30.4), Ti(IV) (29.6), V(IV) (29.6), Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Co <sup>2+</sup> (50), Sn <sup>2+</sup>
ДТБФ+мАн	3.5-4.6 (хлороформ)	480	2.57	0.4-18	См. табл.7.21
ДТМФ+дАн	3.5-4.5 (хлороформ)	490	2.68	0.4-15	См. табл.7.21
ДТЭФ-ДФГ	4.0-5.6 (хлороформ)	480	3.14	0.5-17	См. табл.7.21
ДТБФ-АФ <sub>2</sub>	4.5-5.4 (хлороформ)	485	3.90	0.6-20	См. табл.7.21
ДТБФ-АФ <sub>3</sub>	4.4-5.3 (хлороформ)	4.90	3.98	0.6-20	См. табл.7.21

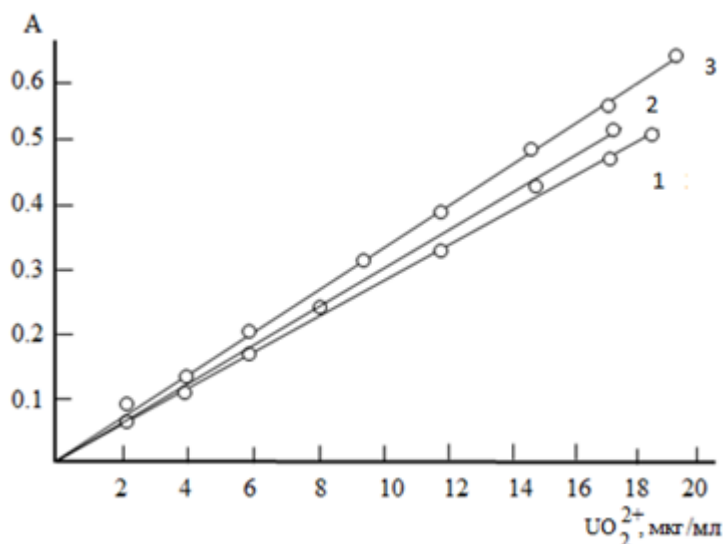


Рис.7.9. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации урана(VI)

1 - U(VI)-ДТЭФ-АН, 2 - U(VI)-ДТЭФ-мАН, 3-U(VI)-ДТЭФ-дАН.

$C_{UO_2^{2+}} = 7.4 \times 10^{-6}$  М;  $C_{ДФ} = 8.8 \times 10^{-4}$  М,  $C_{АМ} = (6.0-7.2) \times 10^{-4}$  М, КФК-2,  $l = 1.0$  см

Оптическая плотность экстрактов РЛК линейно зависит от концентрации урана в интервале 0.3-22 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.248]. Уравнение градуировочных графиков приведены в табл.7.24. На основании уравнений градуировочных зависимостей вычислили предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения урана в виде РЛК.

Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то среди дитиофенолятно-аминных комплексов Mo(V) и W(V) наиболее чувствительными являются комплексы  $[UO_2(ДТЭФ)_2](ДФГН)_2$ ,  $[UO_2(ДТЭФ)_2](АФ_3Н)_2$ ,  $[UO_2(ДТБФ)_2](дАНН)_2$ ,  $[UO_2(ДТБФ)_2](ДФГН)_2$ .

**Влияние посторонних ионов.** Для оценки влияния посторонних ионов на фотометрическое определение урана(VI) были приготовлены растворы, содержащие уран и следующие ионы: Al, Cd(II), Hg(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Bi(III), Pb(II), Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), Fe(III) и Cu(II). В растворе, содержащий уран и один из указанных ионов, по описанной методике определяли урана. Если ошибка определения не превышала 10%, то считали, что посторонний ион при указанном соотношении не мешает определению урана (табл.7.25).

Таблица 7.24

## Аналитические характеристики для тройных комплексов U-ДФ-Ам

Соединение	Область подчинения закону Бэра, мкг/ мл	Уравнение градуировочных графиков	ПрО нг/ см <sup>3</sup>	ПКО нг/ см <sup>3</sup>	Чувствительность нг/ см <sup>2</sup>
[UO <sub>2</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.6-16	0.011+0.019x	13	45	8.88
[UO <sub>2</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.6-16	0.010+0.020x	12	40	8.38
[UO <sub>2</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.015 + 0.021x	13	43	8.06
[UO <sub>2</sub> (ДФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	0. 4-18	0.011+0.023x	11	34	7.32
[UO <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.009+0.022x	12	39	8.46
[UO <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.019+0.020x	12	39	8.06
[UO <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.025 + 0.020 x	12	41	7.60
[UO <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.011+0.023x	11	36	7.34
[UO <sub>2</sub> (ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	0.4-21	0.020+0.023x	11	35	7.00
[UO <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.4-19	0.021+0.021x	12	38	7.95
[UO <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.4-18	0.012+0.023x	12	37	7.55
[UO <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.5-20	0.017+ 0.022 x	12	41	7.25
[UO <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.4-20	0.049+0.020x	11	36	6.89
[UO <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](ТФГН) <sub>2</sub>	0.5-18	0.037+0.019x	12	39	7.36
[UO <sub>2</sub> (ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	0.6-18	0.047+0.023x	10	33	6.26
[UO <sub>2</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.4-19	0.021+0.023x	12	37	7.80
[UO <sub>2</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](ФенН) <sub>2</sub>	0.6-18	0.030+0.021x	11	34	7.08
[UO <sub>2</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](ДипН) <sub>2</sub>	0.6-18	0.019+0.019x	11	34	7.34
[UO <sub>2</sub> (ДТПФ) <sub>2</sub> ](о-АмРyН) <sub>2</sub>	0.5-19	0.012+0.024x	11	34	7.55
[UO <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	0.3-20	0.028+0.021x	11	37	7.53
[UO <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	0.3-20	0.031+0.022x	11	36	7.32
[UO <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	0.3-22	0.019 + 0.023x	11	37	6.95
[UO <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	0.4-22	0.022+0.025x	10	32	6.59
[UO <sub>2</sub> (ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	0.4-22	0.043+0.023x	10	32	6.64

Определению урана с ДФ и Ам не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ, а также Al, Ga(III), Tl(III). Большие количества хлорид, бромид, иодид, сульфат, нитрат, карбонат, ацетат и фторид ионов также не мешают определению. В качестве маскирующих агентов были исследованы комплексон III, ЭДТА, тиомочевина, винная и лимонная кислоты. Мешающее влияние Fe(II), Co(II), Ni(II), Bi(III), Pb(II) и Cu(II) устраняли применением комплексона III (5 мл насыщенного раствора). При использовании в качестве маскирующего реагента 0.01М раствора ЭДТА определению не мешают Fe(III), Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V) и Mo(VI). Большой избыток комплексона III и ЭДТА несколько снижает интенсивность окраски комплексов. Тартраты маскируют титан.

Таблица 7.25

Допускаемые концентрации посторонних ионов при определении урана(VI) с ДФ и Ам.  $n=6$ ,  $P=0.95$  (взято 50 мкг U(VI))

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг ( $S_r$ )			
			ДТМФ +БА	ДТЭФ + ДФГ	ДТБФ +ДФГ	ДТБФ+дАн
Fe(II)	30	Комплексон III	49.2(0.03)	50.3(0.05)	49.8(0.02)	50.3(0.05)
Co(II)	50		50.0(0.04)	49.8(0.03)	49.5(0.04)	49.8(0.03)
Ni(II)	50		49.8(0.02)	49.2(0.03)	50.3(0,05)	50.7(0.03)
Cd(II)	200		49.5(0.04)	50.0(0.04)	49.8(0.03)	49.4(0.04)
Bi(III)	200	Комплексон III	50.5(0.02)	49.8(0.02)	50.7(0.03)	49.5(0.06)
Cu(II)	20		49.2(0.04)	49.5(0.04)	49.4(0.04)	50.2(0.04)
Zr(IV)	50	Винная кислота	49.8(0.03)	50.5(0.02)	49.5(0.06)	49.6(0.06)
W(VI)	25		49.6(0.05)	49.2(0.04)	50.2(0.04)	50.3(0.05)
Hg(II)	40	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.3(0.05)	49.2(0.03)	49.6(0.06)	49.8(0.03)
Ti(IV)	30	ЭДТА	49.8(0.03)	50.0(0.04)	50.3(0.05)	50.7(0.03)
V(IV)	20		50.7(0.03)	49.8(0.02)	49.2(0.03)	49.4(0.04)
Mo(VI)	15		49.4(0.04)	49.5(0.04)	50.0(0.04)	49.8(0.02)
Cr(III)	120		49.5(0.06)	50.5(0.02)	49.8(0.02)	49.5(0.04)
Nb(V)	50	ЭДТА	50.2(0.04)	49.2(0.04)	49.5(0.04)	50.5(0.02)
Ta(V)	50		49.6(0.06)	49.2(0.03)	50.5(0.02)	49.2(0,04)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	23		50.5(0.05)	50.3(0.05)	49.2(0.04)	49.8(0.02)
ЕДТА	132		50.6(0.03)	49.8(0.03)	49.2(0.03)	49.2(0.03)
Тиомочевина	80		49.4(0.04)	50.7(0.03)	50.0(0.04)	50.0(0.04)
Винная кислота	300		49.5(0.06)	49.4(0.04)	49.8(0.02)	49.8(0.02)
Лимонная кислота	250		50.2(0.04)	49.5(0.06)	49.8(0.02)	49.5(0.04)
Комплексон III	225		49.6(0.06)	50.2(0.04)	49.5(0.04)	50.5(0.02)
Салицилат- ион	138		49.5(0.05)	49.6(0.06)	50.5(0.02)	49.2(0.04)
Сульфосалицилат- ион	135		50.8(0.06)	50.3(0.05)	49.2(0.04)	49.2(0.03)

**Сопоставление методов определения урана(VI) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Для определения урана применяются салициламидоксим, салицилгидроксамовая кислота, тайрон (1,2-дигидроксибензол-3,5-дисульфонат натрия), галловая кислота, хромотроповая кислота, нитрозо-R-соль, 8-оксихинолин и другие реагенты. Методы определения урана, основанные на использовании органических окрашенных реагентов, более чувствительны. Наибольшее применение нашли арсеназо I (уранон), арсеназо II и арсеназо III. Уран взаимодействует с арсеназо-I при pH 7.5-9.0.  $\varepsilon = 2.3 \times 10^4$  при 596 нм. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций урана

0.2-10 мкг/мл. Комплекс урана(VI) с арсеназо III образуется в слабокислой среде. Молярный коэффициент поглощения составляет  $\varepsilon = 6.1 \times 10^4$  при 655 нм. Определению мешают: Th, Zr, V, Сг, Fe и РЗЭ. Селективность определения можно повысить при помощи маскирующих веществ.

Взаимодействие урана с 1-(2-пиридилазо)-резорцином происходит при pH 3-10. Комплекс максимально поглощает при 510 нм. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций урана 0.08-16 мкг/мл.

В табл.7.26. приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения урана с некоторыми уже известными. Сравнение экстракционно-спектрофотометрических методик определений с широкоприменяемыми, показывает преимущество предложенных методов по воспроизводимости, чувствительности и избирательности.

### **7.8. Спектрофотометрическое определение марганца(II)**

Определение тяжелых металлов представляет собой актуальную аналитическую задачу, поскольку постоянно возникает необходимость в создании новых методов анализа природных и промышленных объектов.

Контроль за содержанием тяжелых металлов в природных и сточных водах на уровне их ПДК и ниже является важной экологической задачей. Поэтому возникает необходимость в разработке новых способов концентрирования тяжелых металлов с последующим определением различными методами. Определение микроколичеств марганца(II) в стандартных и природных объектах до сих пор представляет аналитический интерес и одним из перспективных методов является спектрофотометрический метод [180, с.54].



Таблица 7.26

Сравнение аналитических характеристик методик определения урана

Реагент	pH (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	Избирательность
8-Меркаптохинолин [276, с.404].	0.5-3.0 (изобутанол-хлороформ(1:1))	412	0.367	$\leq 4$	Не мешают: Cu, Co, Ni, Zn, Al, Mo, V
1-(2-пиридилазо)-резорцин [276, с.405].	3-10	510		0.08-16	
Арсеназо-I [193, с.527].	7.5-9.0	596	2.3	0.2-10	
Арсеназо-III [193, с.523].	2-3	655	6.1		Мешают: Th, Zr, V, Cr, PЗЭ
1-(2-пиридилазонафтол-2) [193, с.528].	Аммиачно-щелочная среда (хлороформ)	560	2.3		
1.8-диоксинафталин-6-сульфокислота [278, с.405].	>8.5	420	0.43		
8-Оксихинолин [260, с.127].	6-8 (хлороформ)	400			
ДТМФ+АФ <sub>1</sub>	5.2-6.2 (хлороформ)	430	3.40	0.4-21	См. табл. 7.25
ДТЭФ-ДФГ	4.3-6.8 (хлороформ)	470	3.45	0.4-20	См. табл. 7.25
ДТЭФ-АФ <sub>3</sub>	5.2-6.6 (хлороформ)	438	3.82	0.6-18	См. табл. 7.25
ДТБФ+дАн	4.5-5.8 (хлороформ)	492	3.65	0.05-3.2	См. табл. 7.25
ДТБФ-ДФГ	4.6-7.0 (хлороформ)	478	3.61	0.4-22	См. табл. 7.25
ДТБФ-БА	4.2-6.8 (хлороформ)	455	3.58	0.4-22	См. табл. 7.25

**Построение градуировочных графиков.** В делительные воронки с притертыми пробками вводили 1-120 мкг марганца, 2.0-2.4 мл 0.01М раствора ДФ и 2.0-2.2 мл 0.01 М раствора Ам. Оптимальное значение рН создавали добавлением 1М раствора НСl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общей фазы-до 20 мл дистиллированной водой. Через 3 минут органическую фазу отделяли от водной и измеряли его светопоглощения при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм. Градуировочные графики определения марганца(II) с ДФ и аминами представлены на рис.7.10.

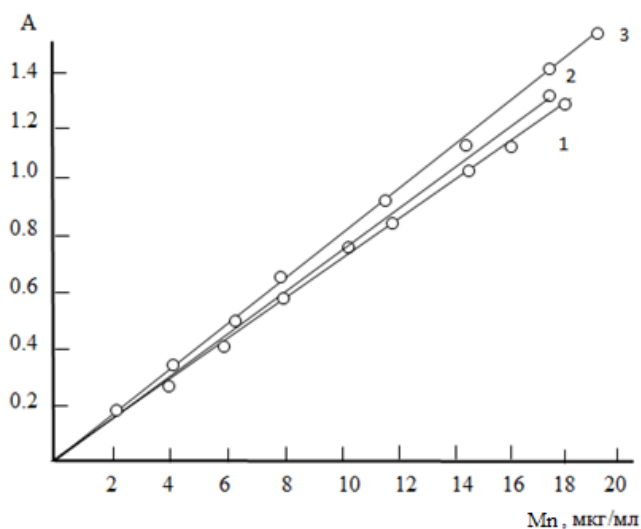


Рис.7.10. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации марганца(II)

1 – Mn(II)-ДТПФ -АФ<sub>1</sub>, 2 – Mn(II)-ДТПФ -АФ<sub>2</sub>, 3- Mn(II)-ДТПФ-АФ<sub>3</sub>.

$C_{Mn(II)} = 3.63 \times 10^{-5}$  М,  $C_{ДТПФ} = C_{АФ} = 8.0 \times 10^{-4}$  М, КФК-2,  $l = 0.5$  см

Уравнение градуировочных графиков приведены в табл.7.27. На основании уравнений градуировочных зависимостей вычисляли предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения марганца в виде РЛК. Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то среди дитиолфенолятно-аминных комплексов Mn(II) наиболее чувствительными являются комплексы  $[Mn(ДТМФ)_2](АФ_1Н)_2$ ,  $[Mn(ДТМФ)_2](АФ_2Н)_2$ ,  $[Mn(ДТМФ)_2](АФ_5Н_2)$ ,  $[Mn(ДТЭФ)_2](АФ_3Н)_2$ ,  $[Mn(ДТПФ)_2](АФ_2Н)_2$ ,  $[Mn(ДТПФ)_2](АФ_3Н)_2$ ,  $[Mn(ДТФ)_2](АФ_2Н)_2$ .

Таблица 7.27

## Аналитические характеристики РЛК Mn(II) с ДФ и Ам

Соединение	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков	ПО, нг/см <sup>3</sup>	ПКО, нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>
[Mn(ДФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	0.8-14	0.061+0.041x	11	36	2.11
[Mn(ДФ)(Бфен) <sub>2</sub> ]	0.8-15	0.072+0.046x	10	34	1.88
[Mn(ДФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	1.0-14	0.074+0.037x	11	34	2.24
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	0.5-18	0.088+0.052x	9	28	1.64
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	0.5-18	0.062+0.056x	9	30	1.60
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	0.4-16	0.021 + 0.061x	11	36	1.68
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-16	0.011+0.058x	9	30	1.69
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> H) <sub>2</sub>	0.4-18	0.012 + 0.059x	8.5	26	1.61
[Mn(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-17	0.075+0.054x	9	30	1.61
[Mn(ДТМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	0.2-14.5	0.069+0.043x	11	36	2.00
[Mn(ДТМФ)(Бфен) <sub>2</sub> ]	0.2-16	0.077+0.048x	10	34	1.84
[Mn(ДТМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	0.2-15	0.068+0.039x	11	36	2.17
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	0.4-16	0.019+0.0612x	8	26	1.58
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-19	0.021+0.0620x	9	30	1.55
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	0.4-18	0.009+0.0622x	10	33	1.63
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>	0.5-17	0.052+0.056x	9	30	1.64
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-16	0.021 + 0.060x	7.8	25	1.45
[Mn(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-17.5	0.045+0.059x	9.2	30	1.57
[Mn(ДМЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-18	0.032+0.061x	8	27	1.54
[Mn(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-18	0.034+0.062x	8	27	1.53
[Mn(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-18	0.018+0.064x	8	27	1.51
[Mn(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>	0.4-19	0.014+0.065x	8.3	27	1.50
[Mn(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	0.4-18.5	0.082+0.059x	8	27	1.49
[Mn(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	0.2-20	0.083+0.061x	8	27	1.47

**Влияние посторонних ионов.** Избирательность фотометрического определения Mn(II) при помощи ДФ и Ам представлена в табл. 7.28 и 7.29. Большие количества щелочных, щелочно-земельных металлов и РЗЭ не мешают определению марганца. Влияние большинства катионов сопровождается усилением окраска комплекса. Мешающее влияние Fe(III), Zr(IV), Nb(V) и Ta(V) устраняли фторидом натрия. Ионы Ti(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДТМФ и Ам образуют окрашенные соединения в более кислой среде. Мешающее влияние Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Co(II) устраняли добавлением цианида натрия. Определению также мешают ионы  $C_2O_4^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$ ; лимонная, янтарная и аскорбиновая кислоты.

**Сопоставление методов определения Mn(II) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Для фотометрического определения марганца в различных объектах в основном используют формальдоксим, 1-

(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)резорцин, 8-меркаптохинолин, 8-гидроксихинолин, дитизон и другие органические реагенты.

**Таблица 7.28**

Допускаемые концентрации посторонних ионов при определении марганца(II) в виде РЛК с ДФ и АФ (взято 30 мкг Mn)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг ( $S_r$ )		
			ДФ и АФ <sub>2</sub>	ДТМФ и АФ <sub>2</sub>	ДТПФ+АФ <sub>3</sub>
Co(II)	200	NaCN	29.8(0.057)	30.2(0.038)	30.5(0.053)
Ni(II)	200		29.8(0.041)	30.2(0.039)	30.2(0.028)
Al(III)	200		30.2(0.043)	29.8(0.057)	30.2(0.060)
Fe(II)	60		30.2(0.038)	29.8(0.041)	30.5(0.053)
Fe(III)	80	NaF	30.2(0.039)	30.2(0.043)	29.8(0.057)
Cd(II)	210		29.8(0.057)	30.2(0.032)	29.8(0.041)
Zr(IV)	75	NaF	30.2(0.038)	30.5(0.051)	30,2(0.043)
Cu(II)	75	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30.2(0.039)	29.7(0.052)	29.8(0.057)
Ti(IV)	50	Аскорбиновая кислота	29.8(0.057)	29.6(0.050)	29.8(0.041)
W(VI)	25		29.8(0.057)	29.8(0.048)	30.2(0.043)
Mo(VI)	5		30.5(0.053)	30.5(0.053)	29.8(0.057)
Cr(III)	350		29.8(0.057)	30.2(0.028)	30.2(0.038)
Nb(V)	25	NaF	30.5(0.053)	30.2(0.060)	30.2(0.039)
Ta(V)	25		30.2(0.028)	30.2(0.052)	29.8(0.057)
Лимонная кислота	100		29.8(0.057)	29.8(0.057)	30.2(0.038)
Янтарная кислота	120		30.5(0.053)	29.8(0.041)	30.5(0.053)
Аскорбиновая кислота	90		30.2(0.028)	30.5(0.051)	30.2(0.028)

Марганец(II) взаимодействует с формальдоксимом при pH 10-13. Формальдоксимный комплекс максимально поглощает при 455 нм ( $\epsilon=1.12 \times 10^4$ ). Комплекс достаточно устойчив к повышенным температурам. Определению мешают: Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III). Если анализируемый раствор содержит железа больше, чем марганца, железо предварительно удаляют либо экстракцией, либо осаждением. Применением маскирующих агентов повышается селективность определения. Однако чувствительность этого метода невысока.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол взаимодействует с Mn(II) при pH 8-10. Методика высокочувствительна ( $\epsilon=5.85 \times 10^4$  при 564 нм), но малоселективна. Селек-

тивность повышается, если в качестве маскирующего агента использовать тар-  
траты и цианиды.

**Таблица 7.29**

Допускаемые концентрации посторонних ионов при определении марганца(II) в  
виде РЛК с ДТМФ и БФен (взято 50 мкг Mn)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг		Относитель- ная ошибка	S <sub>r</sub>
			мкг	%		
Co(II)	25	Аскорбиновая кислота	50.0	100.0	-	0.044
Ni(II)	25		49.8	99.6	-0.4	0.022
Cd(II)	190		49.5	99.0	-1.0	0.041
Bi(III)	200		50.0	100.0	-	0.023
Cu(II)	25	Тиомочевина	49.2	98.4	-1.6	0.035
Zr(IV)	50		49.8	99.6	-0.4	0.038
W(VI)	20	Щавелевая кислота	49.6	99.2	-0.8	0.050
Hg(II)	40	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.3	100.6	+0.6	0.045
Ti(IV)	40		49.8	99.6	-0.4	0.055
V(IV)	50	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50.6	101.2	+1.2	0.043
Mo(VI)	15	Фторид натрия	49.4	98.8	-1.2	0.062
Fe(II)	50		50.4	100.8	+0.8	
Cr(III)	40	Триэтаноламин	49.5	99.0	-1.0	0.042
Nb(V)	50	Фторид натрия	50.0	100.0	-	0.064
Ta(V)	50		49.6	99.2	-0.8	0.048
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50	Ацетилацетон	49.2	98.4	-1.6	0.033
Ag(I)	25	Бромид натрия	49.8	99.6	-0.4	0.036
Аммоний(I)	1000		50.6	101.2	+1.2	0.038
Ацетат	100		49.4	98.8	-1.2	0.047
Тартрат	300		49.8	99.6	-0.4	0.038
Сульфат	130		50.3	100.6	+0.6	0.028
Тиомочевина	25		50.4	100.8	+0.8	0.044
Фторид	110		49.8	99.6	-0.4	0.054
Тиосульфат	36		49.6	99.2	-0.8	0.036
Оксалат	50		50.2	100.4	+0.4	0.033
Тиоцианат	50		49.2	98.4	-1.6	0.028
Иодид	100		49.8	99.6	-0.4	0.054
Аскорбиновая кислота	400		49.6	99.2	-0.8	0.044
Нитрат	800		50.2	100.4	+0.4	0.038
Цианид	100		49.2	98.4	-1.6	0.029
Цитрат	50		49.7	99.4	-0.6	0.023
EDTA	110		50.0	100.0	-	0.046
Салициловая кислота	50		50.5	101.0	+1.0	0.035

В табл.7.30. приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения марганца с некоторыми уже известными [180, с.61, с.65-66; 253, с.106; 480, с.275] методиками. Предлагаемые нами экстракционно-спектрофотометрические методики определения Mn(II) с ДФ и гидрофобными аминами свободны от упомянутых недостатков. Методы достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества марганца и получить воспроизводимые результаты.

### **7.9. Спектрофотометрическое определение железа(II)**

Железо участвует в процессах кроветворения, внутриклеточного обмена и регулирования окислительно-восстановительных процессов, и относится к числу эссенциальных для человека микроэлементов. Поэтому необходимо обеспечить поступление этого элемента в организм человека и с использованием комплексных препаратов поливитаминов с микроэлементами (здоровому человеку необходимо 11-30 мг Fe в день). Кроме того, имеется ряд продуктов лечебного и лечебно-профилактического назначения, в состав которых входят различные добавки, содержащие железо.

Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения железа с ДФ в присутствии ДФг, Ан, Ру, ТБА, Фен, Бфен, Дип и АФ.

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводят раствор, содержащий 1-120 мкг Fe(II), 2.2-2.5 мл 0.01М раствора ДФ и 2.0-2.2 мл 0.01М раствора Ам. Необходимое значение рН устанавливают добавлением 0.1М раствора NaOH. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а общей фазы - до 25 мл дистиллированной водой. Спустя 3 минуты органический слой отделяют от водной и измеряют его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 590 нм.

Таблица 7.30

Сравнение аналитических характеристик методик определения марганца(II)

Реагент	pH(растворитель)	$\lambda$ , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бе-ра, мкг/мл	Избирательность
Формальдоксим [180, с.61]	10-13	455	1.12		Мешают: Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III)
8-меркаптохинолин [180, с.66]	6.0-6.5 (хлороформ)	413	0.7		Не мешают: Li, Na, K, PЗЭ, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca, Ba, Sr, In(II). Мешает: Hg(II)
8-гидроксихинолин [180, с. 65]	11.0-12.4 (хлороформ)	395	0.85		Не мешают: Li, Na, K, PЗЭ, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca, Ba, Sr, In(II) .Мешает: Hg(II)
1,10-фенантролин + о-нитробензолазосалициловая кислота [480, с.275]	10 (хлороформ)	370	1.36	1.0 – 22.5	Не мешают: Li(I), Na(I), K(I), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cd(II), Al (III), Ti(IV), Zn(II), V(V), Cr(III), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), As(V), Mg(II), Bi (III), In(III), Ge(IV). Мешают: Co(II), Zn(II), Ag(I)
Дипиридил+2,4-динитробензолазосалициловая кислота [253, 106-107]	7.4	380	1.33		Мешают: Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)
Дипиридил+n-нитробензолазосалициловая кислота [253, с.106-107]	8.8	360	1.15		Мешают: Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)
4,7-дифенил-1,10-фенантролин + 2,4-динитробензолазосалициловая кислота [253, с.107]	6.7 (хлороформ)	390	2.85	0.05-22.5	Мешают: Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)
4-(2-пиридилазо)резорцин [180, с.62]	10	490	3.83		Мешают: Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)
Ксиленоловый оранжевый [180, с.69]	6.6	582	2.26		
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	5.6-6.7 (хлороформ)	462	3.43	0.2-19	См. табл. 7.28
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	6.0-7.3 (хлороформ)	470	3.54	0.5-17	См. табл. 7.28
ДТМФ+АФ <sub>6</sub>	5.5-6.8 (хлороформ)	462	3.50	0.2-17.5	См. табл. 7.28

Градуировочные графики определения Fe(II) с ДФ и аминами представлены на рис.7.11. Основной закон светопоглощения соблюдается при концентрации Fe(II) 0.3-22 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.248]. Уравнение градуировочных зависимостей приведены в табл.7.31. На основании уравнений градуировочных зависимостей вычисляли предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения железа в виде РЛК.

Экстракционно-фотометрические методы, основанные на введении в раствор тяжелых органических катионов, компенсирующих отрицательный заряд анионного комплекса и уменьшающих его гидрофильность, позволяют существенно повысить избирательность и часто, за счет концентрирования, несколько повысить чувствительность определения элементов.

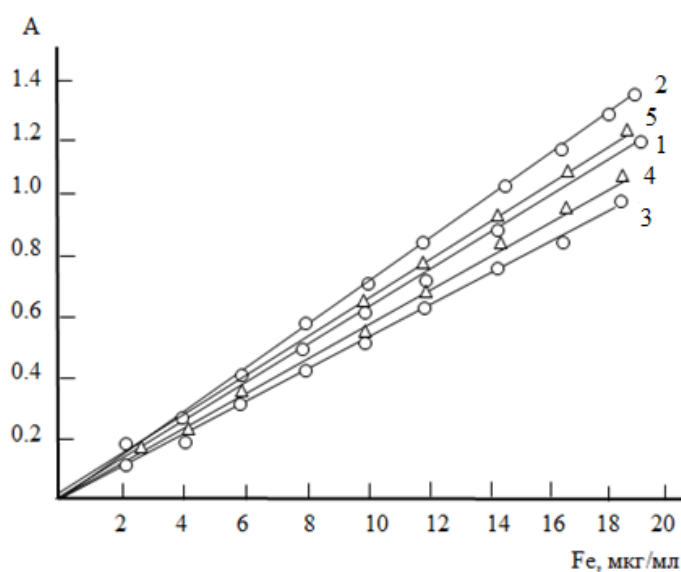


Рис.7.11. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации железа

1 - Fe(II)-ДТМФ-Фен, 2 - Fe(II)-ДТМФ-БФен, 3 - Fe(II)-ДТМФ-Дип, 4 - Fe(II)-ДТМФ -ДФГ, 5- Fe(II)-ДТБФ-ДФГ

$C_{Fe(II)} = 3.57 \times 10^{-5}$  М,  $C_{ДТМФ} = (8.0-9.6) \times 10^{-4}$  М,  $C_{Ам} = (7.2-8.8) \times 10^{-4}$  М, КФК-2,  $l = 0.5$  см

Сравнение аналитических возможностей исследованных ДФ и Ам показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ДТБФ-ДТПФ-ДТЭФ-ДТМФ-ДФ. Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то среди дитиолфенолят-



но-аминных комплексов Fe(II) наиболее чувствительными являются комплексы  $[\text{Fe}(\text{ДТМФ})(\text{БФен})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_2\text{Н})_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТЭФ})(\text{БФен})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТБФ})(\text{БФен})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТБФ})(\text{Фен})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{ДФГН})_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$  и  $[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_8\text{Н})_2$ .

**Таблица 7.31**

Аналитические характеристики тройных комплексов железа(II) с ДФ и Ам

Комплексы	ПрО нг/см <sup>3</sup>	ПрКО нг/см <sup>3</sup>	Чувстви- тельность, нг/см <sup>2</sup>	Область подчи- нения закону Бера, мкг/мл	Уравнение градуировоч- ных графиков
$[\text{Fe}(\text{ДТФ})_2](\text{АНН})_2$	12	39	1.83	0.5-18	$0.045+0.050x$
$[\text{Fe}(\text{ДТФ})(\text{Фен})_2]$	11	36	1.72	0.4-18	$0.049+0.053x$
$[\text{Fe}(\text{ДТФ})(\text{БФен})_2]$	10	33	1.38	0.4 -20	$0.055+0.0668x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{АНН})_2$	12	39	1.79	0.5-20	$0.056+0.0502x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{манН})_2$	11	36	1.72	0.5-20	$0.059+0.052x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})(\text{Фен})_2]$	10	33	1.64	0.3-20	$0.037+0.0572x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})(\text{БФен})_2]$	9	30	1.32	0.3-21	$0.045+0.0708x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})(\text{Дип})_2]$	11	36	1.77	0.5-18	$0.025+0.053x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{ДФГН})_2$	10	34	1.74	0.4-18	$0.021+0.0554x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$	11	36	1.71	0.5-12	$0.029+0.0542x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_2\text{Н})_2$	10	34	1.46	0.5-14	$0.064+0.062x$
$[\text{Fe}(\text{ДТМФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$	10	34	1.43	0.7-14	$0.051+0.064x$
$[\text{Fe}(\text{ДТЭФ})_2](\text{АНН})_2$	11	37	1.76	0.7-18	$0.034+0.0534x$
$[\text{Fe}(\text{ДТЭФ})(\text{Фен})_2]$	10	33	1.55	0.4-19	$0.045+0.0596x$
$[\text{Fe}(\text{ДТЭФ})(\text{БФен})_2]$	9	30	1.29	0.5-21	$0.071+0.0702x$
$[\text{Fe}(\text{ДТЭФ})(\text{Дип})_2]$	10	33	1.72	0.4-18	$0.063+0.052x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{АНН})_2$	10	33	1.71	0.5-20	$0.055+0.0528x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{манН})_2$	10	33	1.67	0.5-18	$0.066+0.0532x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{данН})_2$	10	33	1.57	0.4-22	$0.029+0.0608x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})(\text{Фен})_2]$	10	34	1.43	0.4-22	$0.045+0.0652x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})(\text{БФен})_2]$	9	27	1.27	0.4-22	$0.059+0.0726x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})(\text{Дип})_2]$	10	34	1.58	0.5-20	$0.065+0.057x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{ДФГН})_2$	11	36	1.62	0.6-18	$0.045+0.0572x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$	9	31	1.31	0.6-20	$0.026+0.0738x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_7\text{Н})_2$	10	33	1.33	0.5-20	$0.075+0.0701x$
$[\text{Fe}(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_8\text{Н})_2$	9	27	1.30	0.5-22	$0.078+0.0694x$

**Влияние посторонних ионов.** Изучение влияния посторонних ионов на фотометрическое определение железа показало, что в присутствии гидрофобных аминов значительно увеличивается избирательность реакции (табл. 7.32). При определении железа с ДФ и гетероциклическими диаминами мешающее влияние Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) устраняли осаждением Fe(III) аммиаком.

Мешают анионы-окислители ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и т.д.) и лиганды, образующие с железом прочные комплексы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Sal}^-$ ,  $\text{SalSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , комплексон III).

Таблица 7.32

Допускаемые концентрации посторонних ионов при определении железа с ДФ и Ам.  $n=6$ ,  $P=0.95$  (взято 50 мкг Fe(II))

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг ( $S_r$ )		
			ДФ+Дип	ДТМФ+Бфен	ДФЭФ+Бфен
Co(II)	25	Аскорбиновая кислота	49.8(0.02)	50.0(0.04)	49.8(0.04)
Ni(II)	25		49.5(0.04)	49.8(0.02)	49.8(0.02)
Cd(II)	190		50.2(0.02)	49.5(0.04)	49.5(0.04)
Bi(III)	200		49.2(0.04)	50.2(0.02)	50.3(0.02)
Cu(II)	20	Тиомочевина	49.8(0.03)	49.2(0.04)	49.2(0.04)
Zr(IV)	50		49.6(0.05)	49.8(0.03)	49.8(0.03)
W(VI)	20	Щавелевая кислота	49.8(0.02)	49.6(0.05)	49.6(0.05)
Zn(II)	35		49.7(0.04)	49.5(0.05)	49.7(0.05)
Hg(II)	40	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	49.5(0.04)	50.3(0.05)	50.5(0.05)
Ti(IV)	30		50.2(0.02)	49.8(0.03)	49.7(0.03)
V(IV)	50	$\text{H}_2\text{O}_2$	49.2(0.04)	50.6(0.03)	50.4(0.03)
Mo(VI)	15	Фторид натрия	49.8(0.03)	49.4(0.04)	49.4(0.04)
Mn(II)	50		49.6(0.05)	50.5(0.04)	49.6(0.05)
Cr(III)	40	Триэтаноламин	49.8(0.02)	49.5(0.06)	49.6(0.05)
Nb(V)	50	Фторид натрия	49.5(0.04)	50.2(0.04)	50.2(0.04)
Ta(V)	50	Фторид натрия	49.8(0.03)	49.6(0.06)	49.6(0.06)
$\text{UO}_2^{2+}$	50	Ацетилацетон	50.6(0.03)	49.2(0.03)	49.2(0.03)
Ag(I)	25	Бромид натрия	49.4(0.04)	49.8(0.03)	49.5(0.04)
Аммоний(I)	1000		49.5(0.06)	50.6(0.03)	49.2(0.03)
Ацетат	100		50.2(0.04)	49.4(0.04)	50.5(0.06)
Тартрат	300		49.6(0.06)	49.8(0.03)	50.3(0.05)
Сульфат	130		49.2(0.03)	50.2(0.02)	49.8(0.02)
Тиомочевина	25		50.3(0.05)	49.2(0.04)	49.7(0.05)
Фторид	110		49.8(0.03)	49.8(0.03)	50.3(0.06)
Тиосульфат	36		50.6(0.03)	49.6(0.05)	49.8(0.06)
Оксалат	50		49.8(0.03)	50.2(0.02)	49.8(0.04)
Тиоцианат	50		50.6(0.03)	49.2(0.04)	49.6(0.05)
Иодид	100		50.6(0.03)	49.8(0.03)	50.4(0.05)
Аскорбиновая кислота	400		49.4(0.04)	49.6(0.05)	49.9(0.03)
Нитрат	800		49.5(0.06)	50.2(0.02)	50.6(0.04)
Цианид	100		50.2(0.04)	49.2(0.04)	49.8(0.03)
Цитрат	50		50.6(0.03)	49.8(0.03)	50.6(0.05)
EDTA	110		49.4(0.04)	49.8(0.03)	50.3(0.05)
Салициловая кислота	50		49.5(0.06)	50.6(0.03)	49.6(0.05)

Установлено, что цинк в десятикратном количестве мешает определению железа. Мешающее влияние Zn слабо маскируется небольшим количеством ЭДТА. В присутствии гетероциклических диаминов, помехи со стороны цинка удается полностью устранить, увеличив количество амина.

**Сопоставление методов определения железа с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов.** Предлагаемые методы определения железа в виде комплексов Fe-ДТБФ-Ан, Fe-ДТБФ-мАн, Fe-ДТБФ-дАн и ДТБФ+БФен сопоставлены с некоторыми уже известными методиками.

В практике специализированных аналитических лабораторий для определения железа наибольшее распространение получили роданидный и сульфосалицилатный методы. Роданидные комплексы Fe(III) не очень устойчивы и образуются только при относительно высоких концентрациях роданид иона [193, с.179]. 5-сульфосалициловая кислота образует с Fe(III) в кислой среде комплекс красного цвета, окраска которого с изменением концентрации ионов водорода меняется на желтую и при pH 7.9 становится чисто желтой. Интенсивность окраски также сильно зависит от pH. Для определения железа с сульфосалициловой кислотой рекомендуют различные области pH и разные длины волн измерения [193, с.187; 276, с.294].

В табл. 7.33 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения железа. Предлагаемые нами экстракционно-спектрофотометрические методики определения Fe(III) с ДФ и Ам свободны от упомянутых недостатков. Методы достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества железа и получить воспроизводимые результаты.

#### **7.10. Спектрофотометрическое определение кобальта(II) и никеля (II)**

Кобальт и никель являются биологически активными металлами. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений этих металлов в организм оказывает токсичное действие на метаболизм. Избыток солей кобальта и никеля вызывает морфологические изменения в клетке и тем самым

оказывает канцерогенное действие на нее [262, с.146]. Они играют большую роль в биологических процессах, протекающих в организме, и являются индикаторами некоторых заболеваний. В то же время переходные металлы являются токсичными элементами и их присутствие в воздухе и природных водах регламентируется на уровне ПДК. Соли Ni(II) находят широкое применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства.

Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения кобальта(II) с ДФ в присутствииДФГ, Ан, Ру, ТБА, Фен, БФен, Дип и АФ. Для экстракционно-фотометрического определения Ni(II) из Ам использованыДФГ, Ан, Ру, ТБА, Фен, БФен, Дип и АФ. Использование РЛК часто приводит к увеличению контрастности реакций, избирательности, улучшению экстракционных и других свойств. Введение второго реагента во многих случаях приводит к улучшению экстракционных свойств РЛК и снижению предела обнаружения. Так, дитизонат никеля очень плохо экстрагируется неводными растворителями. Для полной его экстракции четыреххлористым углеродом требуется ~ 24 ч. С введением третьего компонента (1,10-фенантролина или 2,2<sup>1</sup>-дипиридила) комплекс экстрагируется очень быстро, а предел обнаружения никеля снижается в пять раз [234, с.399]

**Построение градуировочных графиков.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводят 0.1-1.0 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора кобальта или никеля, 1.8-2.4 мл 0.01М раствораДФ и 2.0-2.4 мл 0.01 М раствора Ам. Необходимое значение рН устанавливали добавлением 0.1 М раствора HCl. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а водной фазы - до 20 мл дистиллированной водой. Через 3 минуты органический слой отделяют и измеряют его светопоглощения при температуре 20±1° на КФК-2 при 540 нм. Градуировочные графики определения Co(II) и Ni(II) сДФ и аминами представлены на рис.7.12.

Таблица 7.33

## Сравнение аналитических характеристик методик определения железа

Степень окисления железа	Реагент	pH (растворитель)	$\lambda$ , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние посторонних ионов
+3	Галловая кислота+анилин [276, с.294]	4-5 (н-амиловый спирт)	560	0.44		Мешают Ti(IV), V(IV), U(VI), Mo(VI), Nb(V)
+2	Батофенантролин [193, с.182]	4-7 (хлороформ-этанол)	533	2,24		
+3	Тиосалициловая кислота + фенантролин [247, с.704]	5-6 (хлороформ)	570	1.2	0.5-20	Pt, Pd, Hg, Pb, Mn, Ti
+3	1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллолом в присутствии 1,10-фенантролина [206, с.107]	2.8-3.2	470	1.05	0.22-6.72	Не мешают более чем 5000-кратные количества щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов; 3000-кратные - In(II), Cd(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), U(VI) и Mn(II); 1500-кратные - Cu(II), Pb(II), Cr(III) и Th(IV); 1000-кратные - Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III), Zr(IV), Hf(IV), F <sup>-</sup> и HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; 240-кратные- Ti(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и W(VI).
+3	1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллолом в присутствии и $\alpha, \alpha'$ -дипиридила [206, с.107]	3.6-4.1	451	0.73	0.45-8.96	
+3	4-нитрокатехин+2,3,5-трифенил-2Н-тетразолий хлорид [374, с.642]	4.1 - 6.1	435	2.7	0-2	
+3	Дипиридил + о-НБАСК [256, с.3-8]	5.5	400	1.1		Не мешают: Al(III), Ga(III), Tl(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), V(V), Mo(VI), Re(VII), W(VI), Hg(II), цитрат- ион, Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мешают: Fe (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag(I)
+3	Дипиридил +м-НБАСК [256, с.3-8]	5.5	490	1.0		
+3	Фенантролин +дНБАСК [256, с.3-8]	6 – 11	520	3.13	0.5 – 20	
+3	Батофенантролин+ дНБАСК [256, с.3-8]	4.2-6.0	540	3.85	0.5 – 12	
+2, +3	ДТБФ+Ан	4.2-5.1 (хлороформ)	568	3.25		См. табл. 7.32
+2, +3	ДТБФ+мАн	4.4-5.2 (хлороформ)	572	3.35		См. табл. 7.32
+2, +3	ДТБФ+дАн	4.6-5.4 (хлороформ)	575	3.57		См. табл. 7.32
+2, +3	ДТБФ+БФен	6.0-7.5 (хлороформ)	582	4.33		См. табл. 7.32

\* о-НБАСК - 2-нитробензол-1-азо-1'-(3'-карбокситетрагидроксибензол)орто-нитробензоласалициловая кислота, м-НБАСК - 2-нитробензол-1-азо-1'-(3'-карбокситетрагидроксибензол)мета-нитробензоласалициловая кислота, дНБАСК-2,4-динитробензол-1-азо-1'-(3'-карбокситетрагидроксибензол)динитробензоласалициловая кислота

Экстракты РЛК кобальта и никеля подчиняются основному закону светопоглощения при содержании 0.2-18 и 0.2-19 мкг/мл соответственно. Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.248]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл.7.34. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали ПрО и ПрКО никеля в виде РЛК. Видно, что с возрастанием угла наклона ( $a$ ) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов, соответственно увеличивается отрезок оси ординат ( $b$ ), т. е., снижается предел обнаружения  $M(II)$  по реакции комплексообразования с ДФ и Ам.

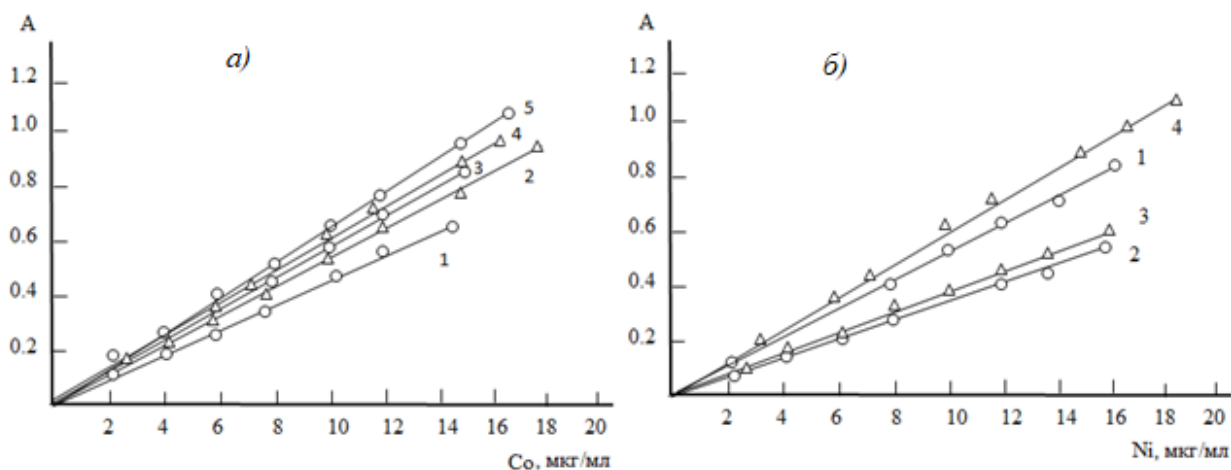


Рис.7.12. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК от концентрации кобальта(II) и никеля(II)

а) 1 -  $Co(II)$ -ДТМФ –о-ФДА, 2 -  $Co(II)$ -ДТМФ –о-АмРy, 3-  $Co(II)$ -ДТБФ-АФ<sub>8</sub>, 4-  $Co(II)$ -ДТБФ –АФ<sub>10</sub>, 5-  $Co(II)$ -ДТБФ –АФ<sub>13</sub>.

б) 1 -  $Ni(II)$ -ДФ-ДФГ, 2 -  $Ni(II)$ -ДФЭФ-о-АмРy, 3-  $Ni(II)$ -ДФЭФ-о-ФДА, 4-  $Ni(II)$ -ДФБФ -ДФГ

$C_{Co(II)} = 2.035 \times 10^{-5} M$ ,  $C_{Ni(II)} = 2.044 \times 10^{-5} M$ ,  $C_{ДФ} = (7.2-8.8) \times 10^{-4} M$ ,  $C_{Ам} = (8.0-9.6) \times 10^{-4} M$ , КФК-2,  $l = 0,5$  см

Если использовать в качестве критерия чувствительности реакции наклон градуировочных графиков, то среди дитиофенолятно-аминных комплексов  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  наиболее чувствительными являются комплексы  $[Co(ДФ)_2]$  (АФ<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>),  $[Co(ДФМФ)_2](ДФГН)_2$ ,  $[Co(ДФМФ)(о-АмРy)_2]$ ,  $[Co(ДФМФ)(о-ФДА)_2]$ ,  $[Co(ДФМФ)_2](АФ_2Н)_2$ ,  $[Co(ДФМФ)_2](АФ_3Н)_2$ ,  $[Co(ДФПФ)(о-АмРy)_2]$ ,  $[Co(ДФПФ)_2]$  (АФ<sub>3</sub>Н)<sub>2</sub>,  $[Co(ДФБФ)_2](АнН)_2$ ,  $[Co(ДФБФ)_2](ДФГН)_2$ ,  $[Co(ДФБФ)(Дип)_2]$ ,  $[Co(ДФБФ)$

(БФен)<sub>2</sub>], [Co(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>13</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ni(ДТФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>7</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ni(ДТФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>8</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ni(ДТМФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>1</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ni(ДТМФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>2</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ni(ДТМФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>3</sub>Н)<sub>2</sub>, [Ni(ДТМФ)<sub>2</sub>](БФен)<sub>2</sub>], [Ni(ДТЭФ)<sub>2</sub>](АнН)<sub>2</sub>, [Ni(ДТБФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>, [Ni(ДТБФ)<sub>2</sub>](АнН)<sub>2</sub>, [Ni(ДТБФ)<sub>2</sub>](АнН)<sub>2</sub>, [Ni(ДТБФ)<sub>2</sub>](дАнН)<sub>2</sub> и [Ni(ДТБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>13</sub>Н)<sub>2</sub>.

**Таблица 7.34**

Аналитические характеристики тройных комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ДФ и Ам

Комплексы	ПрО нг/ см <sup>3</sup>	ПрКО нг/см <sup>3</sup>	Чувстви- тельность, нг/ см <sup>2</sup>	Область подчи- нения закону Бэра, мкг/ мл	Уравнение градуировоч- ных графиков
1	2	3	4	5	6
[Co(ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	15	53	2.30	0.5-14	0.045+0.0220x
[Co(ДТФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	14	46	2.22	0.4-16	0.056+0.0214x
[Co(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	11	36	2.05	0.5-18	0.039+0.0254x
[Co(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>	10	34	1.88	0.5-18	0.062+0.0143x
[Co(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>	11	35	2.06	0.5-18	0.038+0.0254x
[Co(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	13	42	2.17	0.5-16	0.069+0.0206x
[Co(ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10	34	1.89	0.5-18	0.041+0.0276x
[Co(ДТМФ) <sub>2</sub> ](о-ФДА) <sub>2</sub> ]	10	34	1.90	0.5-18	0.048+0.0252x
[Co(ДТМФ)](о-АмРу) <sub>2</sub> ]	14	45	2.14	0.5-14	0.043+0.0238x
[Co(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	10	34	1.82	0.3-18	0.053+0.0276x
[Co(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	9	29	1.76	0.3-18	0.064+0.0278x
[Co(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	9	30	1.69	0.5-18	0.066+0.0280x
[Co(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	10	34	1.95	0.5-14	0.045+0.0262x
[Co(ДТПФ) <sub>2</sub> ](о-АмРу) <sub>2</sub> ]	10	34	1.90	0.5-14	0.055+0.0260x
[Co(ДТПФ) <sub>2</sub> ](Фен) <sub>2</sub> ]	10	34	1.93	0.5-14	0.028+0.0282x
[Co(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	9	30	1.62	0.5-14	0.039+0.0332x
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	12	39	1.87	0.5-14	0.054+0.0266x
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	11	36	1.83	0.5-16	0.054+0.0274x
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	13	43	1.93	0.5-16	0.028+0.0284x
[Co(ДТБФ)(ДАМ)]	18	60	3.07	0.5-14	0.039+0.0156x
[Co(ДТБФ)(ДАПМ)]	16	54	2.74	0.5-14	0.025+0.0194x
[Co(ДТБФ)(ДАФМ)]	15	52	2.66	0.5-14	0.028+0.0196x
[Co(ДТБФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	10	34	1.86	0.5-16	0.051+0.0270x
[Co(ДТБФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	10	34	1.81	0.5-16	0.016+0.0320x
[Co(ДТБФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	9	32	1.57	0.2-18	0.050+0.0332x
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	10	33	1.87	0.4-14	0.043+0.0278x
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> Н) <sub>2</sub>	9	30	1.68	0.2-16	0.056+0.0301x
[Co(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>12</sub> Н) <sub>2</sub>	9	30	1.71	0.2-16	0.063+0.0286x
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	11	36	2.03	0.4-15	0.058+0.0234x
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](БаН) <sub>2</sub>	10	34	1.96	0.5-16	0.043+0.0258x
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	10	34	1.84	0.4-16	0.036+0.0285x
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>7</sub> Н) <sub>2</sub>	8	27	1.56	0.4-15	0.064+0.0318x
[Ni(ДТФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	8	27	1.51	0.2-18	0.057+0.0326x
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	10	34	1.87	0.5-15	0.062+0.0254x
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	9	29	1.73	0.4-16	0.045+0.0264x
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	8	27	1.52	0.5-15	0.064+0.0247x

1	2	3	4	5	6
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	11	36	1.47	0.5-16	0.063+0.0279x
[Ni(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	12	40	1.51	0.4-18	0.054+0.0306x
[Ni(ДТМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	16	51	3.31	0.5-15	0.047+0.0124x
[Ni(ДТМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	15	48	2.98	0.5-15	0.025+0.0156x
[Ni(ДТМФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	14	45	2.92	0.2-18	0.078+0.0178x
[Ni(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	9	29	1.74	0.4-18	0.065+0.0284x
[Ni(ДТЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	12	38	2.69	0.4-16	0.026+0.0188x
[Ni(ДТЭФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	11	35	2.05	0.4-18	0.037+0.0252x
[Ni(ДТЭФ)(о-АмРy) <sub>2</sub> ]	12	40	3.18	0.4-16	0.034+0.0158x
[Ni(ДТЭФ)(о-ФДА) <sub>2</sub> ]	12	40	3.00	0.6-16	0.029+0.0175x
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	11	36	1.72	0.2-19	0.054+0.0292x
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	11	36	1.69	0.2-16	0.062+0.0284x
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	10	34	1.67	0.2-16	0.049+0.0297x
[Ni(ДТБФ)(о-ФДА) <sub>2</sub> ]	12	39	2.68	0.5-15	0.032+0.0190x
[Ni(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>12</sub> Н) <sub>2</sub>	11	34	1.62	0.2-16	0.052+0.0312x

**Определение допускаемых концентраций посторонних ионов.** Для оценки применимости экстрактов РЛК при разделении и определении Со(II) и Ni(II) исследовано мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения Со(II) и Ni(II) в виде изученных комплексов представлена в табл.7.35-7.37. В качестве маскирующих агентов для снижения влияния мешающих элементов исследованы сульфосалициловая, винная, лимонная, щавелевая кислоты, NH<sub>2</sub>ОН, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (до 0,2 г в 25 мл фотометрируемого раствора), аскорбиновая кислота и тиомочевина (до 2г в 25 мл). Мешающее влияние Nb(V), Та(V), Ti(IV) устранено повышением рН и с помощью фторид-иона. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой, Ti(IV)- аскорбиновой кислотой, Cu(II)-тиомочевинной, а Мо(VI) и Nb(V)-оксалат-ионом. При применении в качестве маскирующего реагента 0.01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Та(V), Мо(VI), Fe(III) и Ni(II). В аммиачно-ацетатном буфере Mn(II) более прочно связывается с ЭДТА, чем с фенантролином, что и используется для его маскировки при определении Со и Ni. При определении кобальта мешающее влияние никеля устраняли оксалат-ионом.

При определении Ni(II) с ДФ и Ам Zn(II), Cd(II), Pd(II), Со(II) и Cu(II) маскированы 1.0 мл 0.5% -ным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а Fe(II) и Fe(III) 1.0 мл 3% -ным раствором NaF. Большие количества фторид-, оксалат-, тиосульфат-, бро-



мид-, хлорид-, тартрат-, сульфат-, ацетат- и цитрат ионов не мешают определению. Тиоцианат, тиомочевина и фосфат-ион мешают, даже когда присутствуют в малых количествах, ЭДТА маскирует Ni(II) полностью. РЛК Ni(II) с ДФ и некоторыми аминами образуются и экстрагируются при высоких значениях pH, где комплексы Cu, Fe либо не образуются, либо не экстрагируются хлороформом, что позволяет определять никель в присутствии указанных металлов.

**Таблица 7.35**

Допускаемые концентрации посторонних ионов при определении кобальта(II) с ДФ и Ам (введено 30 мкг Co(II),  $n=3$ ,  $P=0.95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг ( $S_r$ )		
			ДФ+Ан	ДФЭФ-о-АмРу	ДФЭФ-о-ФДА
Ni(II)	50	ЭДТА	29.8 (0.05)	29.5 (0.03)	29.8 (0.02)
Fe(II)	200		29.8 (0.04)	29.7 (0.05)	29.8 (0.06)
Cd(II)	200		30.3 (0.03)	29.6 (0.04)	30.6 (0.02)
Al(III)	180		29.6 (0.03)	29.8 (0.05)	29.6 (0.04)
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30.2 (0.05)	30.3 (0.02)	30.5 (0.06)
Zr(IV)	50		29.8 (0.03)	29.8 (0.04)	29.8 (0.03)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30.1 (0.05)	30.1 (0.05)	30.1 (0.02)
Hg(II)	40		30.2 (0.04)	30.2 (0.05)	30.2 (0.05)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29.8 (0.04)	30.3 (0.02)	29.8 (0.04)
V(IV)	20		29.6 (0.03)	29.5 (0.02)	29.6 (0.02)
Mo(VI)	10	ЭДТА	30.4 (0.05)	30.1 (0.03)	30.4 (0.03)
W(VI)			29.7 (0.06)		
Cr(III)	120		29.8 (0.03)	29.8 (0.02)	29.8 (0.03)
Nb(V)	50	$C_2O_4^{2-}$	29.8 (0.05)	29.9 (0.02)	29.8 (0.02)
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	29.7 (0.04)	29.8 (0.05)	29.7 (0.03)
$UO_2^{2+}$	50		30.2 (0.04)	30.5 (0.03)	30.2 (0.04)
Салициловая кислота	25		30.4 (0.03)	29.5 (0.02)	30.4 (0.03)
Сульфосалициловая кислота	30		29.8 (0.06)	30.1 (0.03)	29.8 (0.02)
Аскорбиновая кислота	120		30.0 (0.03)	29.8 (0.03)	29.9 (0.02)
Винная кислота	120		30.2 (0.05)	29.8 (0.02)	30.3 (0.02)
Оксалат	28		30.7 (0.04)	30.3 (0.02)	30.4 (0.03)
Фторид	15		29.6 (0.04)	29.7 (0.03)	30.4 (0.03)
$H_3PO_4$	30		30.3 (0.03)	30.4 (0.03)	29.7 (0.03)
Тиомочевина	20		31.2 (0.06)	29.5 (0.02)	30.3 (0.02)

**Сопоставление методов определения Co(II) и Ni(II) с известными реагентами и дитиолфенолами в присутствии аминов. Для фотометрического**

определения Co(II) наиболее подходящими являются реагенты, содержащие нитрозо-гидроксильные группировки, например, нитрозо R-соль. Значительно чаще применяют о-нитрозофтаолы и их кислоты (1-нитрозофтаол-2, и 2-нитрозофтаол-1). Для фотометрического определения Ni(II) наиболее часто применяют диоксимы (наибольшее значение имеет диметилглиоксим), оксиазосоединения и тиокарбоновые кислоты.

**Таблица 7.36**

Допускаемые концентрации посторонних ионов при определении кобальта (II) с ДФ и гетероциклическими диаминами (введено 30 мкг Co(II),  $n=3$ ,  $P=0.95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг ( $S_f$ )		
			ДТПФ+Фен	ДТБФ+БФен	ДТБФ+Дип
Ni(II)	30	ЭДТА	29.8(0.05)	29.5(0.03)	29.8(0.02)
Fe(II)	90		29.8(0.04)	29.7(0.05)	29.8(0.06)
Cd(II)	100		30.3(0.03)	29.6(0.04)	30.6(0.02)
Al(III)	180		29.6(0.03)	29.8(0.05)	29.6(0.04)
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30.2(0.05)	30.3(0.02)	30.5(0.06)
Zn(II)	20		29.3(0.04)	29.8(0.03)	30.6(0.02)
Zr(IV)	50		29.8(0.03)	29.8(0.04)	29.8(0.03)
Cu(II)	20	Тиомочевина	30.1(0.05)	30.1(0.05)	30.1(0.02)
Hg(II)	30		30.2(0.04)	30.2(0.05)	30.2(0.05)
Ag(I)	25		30.5(0.05)	29.6(0.04)	30.5(0.05)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29.8(0.04)	30.3(0.02)	29.8(0.04)
V(IV)	20		29.6(0.03)	29.5(0.02)	29.6(0.02)
Mo(VI)	15	ЭДТА	30.4(0.05)	30.1(0.03)	30.4(0.03)
W(VI)			29.8(0.03)	29.8(0.03)	30.5(0.06)
Cr(III)	120		29.8(0.03)	29.8(0.02)	30.4(0.03)
Nb(V)	50	$C_2O_4^{2-}$	30.5(0.06)	29.9(0.02)	29.8(0.02)
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	29.7(0.04)	29.8(0.05)	29.7(0.03)
$UO_2^{2+}$	50		30.2(0.04)	30.5(0.08)	30.2(0.04)
Салициловая кислота	25		30.4(0.03)	30.3(0.02)	30.4(0.03)
Сульфосалициловая кислота	30		29.8(0.06)	29.5(0.02)	29.8(0.02)
Аскорбиновая кислота	120		30.0(0.03)	29.8(0.03)	29.9(0.02)
Винная кислота	120		30.2(0.05)	29.8(0.02)	30.4(0.03)
Оксалат	30		30.7(0.04)	30.4(0.03)	29.7(0.03)
Фторид	15		29.6(0.04)	29.8(0.03)	29.7(0.03)
$H_3PO_4$	30		30.3(0.03)	29.8(0.02)	30.3(0.02)
Тиомочевина	50		31.2(0.06)	29.7(0.03)	29.5(0.02)

В табл.7.38. и 7.39 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик опреде-

ления кобальта(II) и никеля(II) с некоторыми уже известными методиками. Как видно из таблиц, предложенные нами методики достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества указанных металлов и получить воспроизводимые результаты.

**Таблица 7.37**

Влияние посторонних ионов на определение никеля(II) с ДФ и Ам (взято 30 мкг Ni(II),  $n=3$ ,  $P=0.95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующее вещество	Найдено, мкг ( $S_r$ )		
			ДТМФ+ДФГ	ДТБФ+Ан	ДТБФ+дАн
Co(II)	50	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.2(0.02)	30.2(0.02)	30.2(0.02)
Fe(II)	190		29.7(0.04)	29.8(0.03)	29.7(0.04)
Cd(II)	210		30.5(0.04)	30.3(0.04)	30.4(0.04)
Al(III)	190		29.8(0.05)	29.6(0.03)	29.7(0.03)
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30.2(0.05)	30.2(0.05)	30.1(0.04)
Zr(IV)	50		29.8(0.03)	29.8(0.03)	29.7(0.05)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30.2(0.05)	30.1(0.05)	30.3(0.06)
Hg(II)	40		30.2(0.05)	30.(0.05)	30.1(0.04)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29.8(0.04)	29.7(0.04)	29.9(0.03)
V(IV)	25		29.5(0.05)	29.6(0.03)	29.6(0.03)
Mo(VI)	12	ЭДТА	30.4(0.04)	30.4(0.04)	30.4(0.04)
W(VI)	50		29.8(0.04)	29.4(0.05)	30.5(0.04)
Cr(III)	120		29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Nb(V)	60	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	29.8(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Ta(V)	50		29.7(0.05)	29.7(0.05)	29.7(0.05)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50		30.2(0.04)	30.2(0.04)	30.2(0.04)
Салициловая кислота	25		30.4(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.04)
Сульфосалициловая кислота	30		29.8(0.05)	30.1(0.05)	30.1(0.05)
Аскорбиновая кислота	120		30.0(0.03)	29.6(0.03)	30.1(0.04)
Винная кислота	120		30.2(0.06)	30.2(0.05)	30.2(0.02)
Оксалат	40		30.7(0.05)	29.8(0.03)	29.8(0.03)
Фторид	35		29.6(0.07)	30.2(0.03)	29.6(0.03)
Ортофосфорная кислота	30		30.3(0.03)	29.8(0.03)	30.4(0.04)
Тиомочевина	20		31.2(0.05)	29.6(0.03)	30.1(0.05)

Таблица 7.38

## Сравнение аналитических характеристик методик определения кобальта(II)

Реагент	pH	Растворитель	$\lambda$ , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бэра, мкг/мл	Избирательность
1-нитрознафтол-2 [276, с.178]	pH $\geq$ 3	Хлороформ	415	2.9		Мешают: Mn(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), Ti(IV)
Нитрозо R-соль [193, с.238]	Слабокислая		500	1.5		Мешают: Cu(II), Fe(II), Ni(II), V(IV), Cr(III), Cr(VI)
1-окси-2-нафтойная кислота+анилин [265, с.184]	6-8	Хлороформ	575	1.08	0.0125-5.5	Не мешают: Al(800), Mn(200), Cu(II)(40), Ce(IV) (40), V(IV)(50), Nb(V)(30), Ta(V)(110), Ti(IV) (25), PЗЭ(250), Zr(IV)(150), Mo(VI)(20), W(VI) (40)
Бромпирогаллолкрасный [495, с.444]	2.0		575	1.08	0.25-110	Не мешают: Al(III) 800, Mn(II) 200, W(VI), Cu(II), Ce(IV) (40), V(IV) 50, Nb(V) 30, Ta(V) 110, Ti(IV) 25, PЗЭ 250, Zr 150, Mo(VI) 20
1,10-фенантролин+n-нитробензолазосалициловая кислота [10, с.61]	8.3-9.5	Хлороформ	480	4.2	0.25-8.0	Мешают: Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Fe(II), Ag(I)
2-гидрокси-3-нафтойная кислота+о-фенилендиамин [11, с.68]	10-12	Хлороформ	560	4.4		Мешают: Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Fe(II), Ti(IV)
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	4.8-5.9	Хлороформ	535	3.35	0.3-20	См. табл. 7.35
ДТБФ+ДФГ	5.0-6.6		540	3.23	0.5-16	
ДТБФ+ТФГ	5.3-6.3		530	3.05	0.5-16	
ДТБФ+БФен	5.6-7.9		520	3.75	0.2-18	См. табл. 7.36

Таблица 7.39

## Сравнение аналитических характеристик методик определения никеля(II)

Реагент	pH	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Избирательность
Диметилглиоксим [531, с.40]	12	470		0.26-2.1	
2-(1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азо-4)-Нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатрий+ТФГ [7, с.71]	2.0	525	1.25	01-1.87	Mg <sup>2+</sup> (248), Ca <sup>2+</sup> (690), Ba <sup>2+</sup> (2362), Zn(II)(224),Cd(II)286, Mn(II)(948), Cu(II)(2), Co(II)(102), V(V)(18), Mo(VI)(33), W(VI)(65), C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (43), ЭДТА (1223), тиомочевина (1310), лимонная кислота (924), винная кислота(552), F <sup>-</sup> (6379)
N-этил-3-карбазолекарбоксалдегид-3-тиосемикарбазон [462, с.729]	6.0	400	1.114	1.2-5.6	Мешают: Co(II), Cu(II), Fe(II), Hg(II), Cr(III), Pt(II), Pb(II)
7-метил-2-хлорохинолин-3-карбальдегид тиосемикарбазон [390, с.287]	6.0	410	0.0167	0-4.0	Мешают: Ce(III), Al(III) и Ga(III) .Чувствительность мала.
Тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон [449, с.549]	8.7 -9.5	522	7.17	0-0.7	Ag(I), Tl(I), Ba(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Pb(II),Sr(II), La(III), Sm(III), Pt(IV), Se(IV), As(V), V(V), Cr(VI), Mo(VI)-140; Ir(III), U(VI)-70, Pd(II), Pt(II), Au(III), Ga(III), W(VI), Os(VIII)-30; Al(III), In(III), Th(IV)-7; Cr(III), Ti(IV), Zr(IV)-3; Hg(II), Zn(II), Bi(III), Ru(III) -1
Пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазон [486, с.285]	4-6	430	1.92	0.5-5	Не мешают: Al(III), In(III), U(VI), Os(III) 5000, Bi(III), Mn(II), Pt(IV), Rh(III), Tl(I), Cr(III), V(V), Pb(II), W(VI) 2500, Hg(II), Mo(VI) и Ag(I) 2500; Zn(II), Cd(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Pd(II) 100. Co(II) и Cu(II) маскирован 1.0 мл 0.2% раствором оксалата. Fe(II) и Fe(III) 1.0 мл 3% раствором NaF, Zn(II), Cd(II) и Pd(II) 1.0 мл 0.5% раствором тиосульфата. Фторид-, оксалат- и тиосульфат-ионы 5000. Бромид-, хлорид, тартрат, сульфат, ацетат- и цитрат ионы 2000. Тиоцианат, тиомочевина, фосфат и ЭДТА мешают, даже когда присутствуют в малых количествах
4-гидрокси бензальдегид-4-бромфенилгидразин [476, с.373]	4	497	12.85	0.01-0.1	Мешают:Mn <sup>2+</sup> , Ce(IV), Fe <sup>3+</sup> , Mo(VI), Br <sup>-</sup> Ti(IV), Bi(III), V(V), Cr(VI), Ba <sup>2+</sup> , W(VI), U(IV) Cd <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> Cl <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zr(IV), Bi(III), Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Th(IV), Sn(IV), Pd <sup>2+</sup> , Se(IV), Te(IV), Au <sup>3+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup>
2-[(2-меркаптофенилиминометил)] фенол [492, с.323]	pH>10	421	24.1	0.011-0.30	Мешают: Co(II), Cu(II), Fe(II), Hg(II), Cr(III), Pt(II), Pb(II)
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	5.5-6.3	530	3.35	0.5-15	См.табл. 7.37
ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	4.6-5.8	525	3.53	0.4-18	
ДТБФ+ДФГ	6.2-7.7	520	3.36	0.2-19	

## Обзор главы VII

Исследование РЛК металлов и изучение их свойств является весьма актуальной задачей и намечает новые пути к решению теоретических и практических проблем аналитической химии. Хорошая экстрагируемость различными органическими растворителями, а также высокий молярный коэффициент поглощения этих комплексов позволяет широко использовать их для разработки как чувствительных, так и избирательных фотометрических методов.

Изучение комплексообразования Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с органическими реагентами, имеющими близкую структуру с различными заместителями представляет большой интерес, что позволяет выяснить механизм комплексообразования, строения комплексов, зависимости спектрофотометрических комплексов от их строения и т. д.

Данные, полученные для построения градуировочных графиков были обработаны методом наименьших квадратов [111, с.248]. Используя уравнений градуировочных зависимостей вычисляли предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения металлов в виде РЛК.

Сравнение экстракционно-спектрофотометрических методик определений с широкоприменяемыми, показывает преимущество предложенных методов по воспроизводимости, чувствительности а также по избирательности. Разработанные методики с ДФ и Ам статистически охарактеризованы и обеспечивают точные, надежные результаты спектрофотометрического определения металлов в различных природных и промышленных материалах, что подтверждается сравнением результатов анализа стандартных образцов сталей с данными, полученными ГОСТовскими и широкоприменяемыми фотометрическими методами.

Установлено, что экстракционно-спектрофотометрические методики определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) и Ni(II) высоко избирательны, отличаются точностью, простотой, экспрессностью и могут применяться в лабораториях химического анализа для определения содержания изученных элементов в различных объектах.

## ГЛАВА 8

### **ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ К АНАЛИЗУ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Результаты исследований образования и экстракции РЛК Cu, Hg, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, U, Fe, Co и Ni с ДФ и Ам, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения указанных элементов в различных природных и промышленных материалах. В присутствии третьего компонента значительно увеличивается избирательность реакции. Благодаря избирательности разработанных экстракционно-фотометрических методов определения Cu, Hg, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, U, Fe, Co и Ni определены во всех объектах без предварительного отделения от сопутствующих элементов, что сокращает время анализа и делает его экспрессным. Относительное стандартное отклонение результатов для экстракционно-фотометрического варианта меньше, чем для водных растворов.

#### **8.1. Определение меди в природных и промышленных материалах**

В организме медь содержится в виде белковых комплексов. Изучены и выделены такие комплексные соединения меди с белками, как купропротеин молока, церулоплазмин, гепатокупреин, плацентокупреин, гемокупреин и основной дыхательный пигмент крови некоторых организмов - гемоцианин, который представляет собой аналог железосодержащего пигмента [192, с.49]. В организме концентрация меди регулируется гомеостазом, За сутки человек в среднем получает до 3 мг меди. При таком уровне в здоровом организме не происходит заметного накопления меди и обеспечивается гомеостатическое равновесие [61, с.64; 251, с.79]. Источниками техногенного поступления меди в природные воды являются сточные воды производства печатных плат, металлургической и химической промышленности, а также шахтные воды. Соединения Cu(II) ис-

пользуются в производстве стекла, красок, эмалей, в гальванотехнике. Целый ряд соединений меди представляют собой пестициды или удобрения.

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения Cu(II) с ДФ и Ам проверены при определении ее в сталях различной марки, сплавах, растениях, пищевых продуктах, нефти, апатитной муке, фармацевтических образцах и природных водах. Для метрологической оценки разработанных методик Cu(II) в стандартных растворах с ДФ и Ам выполнена серия определений по каждой методике при  $n = 5$ . Полученные результаты обработаны методами математической статистики [63, с.225; 111, с.200] и представлены в табл. 8.1. Сопоставление данных по спектрофотометрическим характеристикам разработанных нами методик определения Cu(II) и результатов статистической обработки позволяют сделать вывод, что комплексы [Cu(ДФ)БФен], [Cu(ДФМФ)БФен], [Cu(ДФЭФ)БФен], [Cu(ДФБФ)<sub>2</sub>](ДФГН)<sub>2</sub>, [Cu(ДФБФ)(дАн)<sub>2</sub>](дАнН)<sub>2</sub>, [Cu(ДФБФ)<sub>2</sub>](БАН)<sub>2</sub>, [Cu(ДФБФ)Фен], [Cu(ДФБФ)БФен] и [Cu(ДФБФ)<sub>2</sub>](АФ<sub>3</sub>Н)<sub>2</sub>, имеют преимущество перед остальными по точности, избирательности и чувствительности их определения.

**Определение меди в сплавах и сталях.** Навеску стали или сплава (1 г) растворяют в 10 мл смеси конц. кислот HCl и HNO<sub>3</sub> в соотношении 3:1. После полного растворения добавляют 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и полученный раствор выпаривают до прекращения выделения паров SO<sub>3</sub>. Прибавляют 2-3 мл 30 % раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. Нерастворимый осадок отфильтровывают через сухой бумажный фильтр, осадок промывают дважды дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и после охлаждения разбавляют дистиллированной водой до метки. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку, добавляют 1 М КОН до получения pH 5 и 2.2 мл 0.01 М ДФ. После тщательного перемешивания прибавляют 1.8 мл 0.01 М Ам. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а водной фазы-до 20 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивают 5 мин. После разделения фаз светопоглощение экстрактов измеряют на КФК-2 при 490 нм в



кювете с толщиной поглощающего слоя 0.5 см. Количество меди находят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях. Результаты опытов представлены в табл.8.2.

**Таблица 8.1**

Метрологическая характеристика экстракционно-фотометрических определений меди(II) с ДФ и Ам в стандартных растворах (введено 30 мкг Cu(II),  $V_B=20$  мл,  $V_0=5$  мл,  $n=6$ ;  $p=0,95$ ).

Медь определена в виде	Метрологическая характеристика					
	$\bar{X}$ , мкг	$S^2$	S	$S_r$	$\epsilon$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
[Cu(ДФ)(БФен)]	29.8	0.54	0.73	0.024	0.76	29.8±0.76
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н <sub>2</sub> )	30.4	0.67	0.82	0.027	0.32	30.4±0.86
[Cu(ДФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н <sub>2</sub> )	30.5	0.45	0.67	0.022	0.70	30.5±0.70
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	29.7	0.48	0.69	0.023	0.72	29.7±0.72
[Cu(ДТМФ)(Фен)]	29.8	0.55	0.74	0.025	0.78	29.8±0.78
[Cu(ДТМФ)(Дип)]	29.8	0.76	0.87	0.029	0.90	29.8±0.90
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	30.6	0.72	0.85	0.028	0.88	30.6±0.88
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	29.9	0.39	0.62	0.021	0.65	29.9±0.65
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н) <sub>2</sub>	29.4	0.43	0.65	0.022	0.69	29.4±0.69
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>5</sub> Н) <sub>2</sub>	29.7	0.49	0.70	0.023	0.73	29.7±0.73
[Cu(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>6</sub> Н) <sub>2</sub>	30.1	0.82	0.90	0.030	0.95	29.9±0.95
[Cu(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](дАн) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	30.2	0.75	0.87	0.029	0.91	30.2±0.91
[Cu(ДТЭФ)Фен]	29.8	0.60	0.77	0.026	0.81	29.8±0.81
[Cu(ДТЭФ)БФен]	29.5	0.68	0.82	0.028	0.86	29.5±0.86
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](Ан) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	29.8	0.33	0.57	0.019	0.60	29.8±0.60
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАн) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	30.4	0.67	0.82	0.027	0.32	30.4±0.86
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БаН) <sub>2</sub>	29.7	0.49	0.70	0.023	0.73	29.7±0.73
[Cu(ДТБФ)Фен]	30.6	0.72	0.85	0.028	0.88	30.6±0.88
[Cu(ДТБФ)(БФен)]	29.8	0.33	0.57	0.019	0.60	29.8±0.60
[Cu(ДТБФ)(Дип)]	29.7	0.49	0.70	0.023	0.73	29.7±0.73
[Cu(ДТБФ)(Ру) <sub>2</sub> ]	29.4	0.49	0.70	0.023	0.73	29.4±0.73
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	30.4	0.67	0.82	0.027	0.32	30.4±0.86
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	29.8	0.33	0.57	0.019	0.60	29.8±0.60
[Cu(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	30.6	0.72	0.85	0.028	0.88	30.6±0.88

**Определение меди в сплавах на алюминиевой основе.** 1 г сплава растворяли в чашке из стеклоуглерода в смеси 2 мл конц. HF + 6 мл конц. HCl + 2 мл конц. HNO<sub>3</sub> + 10 мл H<sub>2</sub>O. Полученную массу обрабатывают три раза 3-4 мл HNO<sub>3</sub> при 60-70 °С до полного выделения HF. Осадок растворяют в воде, отфильтровывают, переносят в колбу емкостью 50 мл и разводят водой до метки.

Аликвотную часть раствора вводят в колбу вместимостью 25 мл и определяют содержание меди по разработанным методикам (табл.8.2).

**Таблица 8.2**

Правильность и воспроизводимость определений меди в стандартных образцах (n=6, P=0.95)

Анализируемый объект	Метод	X <sup>-</sup> , %	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Сталь с16 <sup>о</sup> (Cu-0.219 %)	Диэтилдитиокарбаминат	0.214	0.0064	0.030	0.214±0.007
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	0.216	0.0045	0.021	0.216±0.005
	ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	0.220	0.0050	0.023	0.220±0.006
Сталь с19 <sup>о</sup> (Cu-0.176 %)	Диэтилдитиокарбаминат	0.179	0.0063	0,035	0.179±0.0066
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	0.175	0.0044	0.025	0.175±0.0046
	ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	0.174	0.0038	0.022	0.174±0.0040
А-127	Диэтилдитиокарбаминат	0.792	0.0396	0.050	0.792±0.041
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	0.785	0.0345	0,044	0.785±0.036
	ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	0.779	0.0257	0,033	0.779±0.028
Сплав 69 <sup>о</sup>	Диэтилдитиокарбаминат	4.234	0.1609	0.038	4.234±0.178
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	4.248	0.1359	0.032	4.248±0.141
	ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	4.225	0.1816	0.043	4.225±0.202
Сплав 69 <sup>в</sup>	Диэтилдитиокарбаминат	4.432	0.204	0,046	4.432±0.210
	ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	4.424	0.146	0.033	4.424±0.154
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	4.413	0.172	0.039	4.413±0.180
	ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	4.435	0.213	0.048	4.435±0.219
А 195-3	ДТБФ+Фен	0.143	0.0041	0.029	0.143±0.0042
А 195-4	ДТБФ+БФен	0.114	0.0047	0.043	0.114±0.0050
А 195-5	ДТБФ+Дип	0.042	0.0014	0.036	0.042±0.0015

Состав сплава с 16<sup>о</sup>(%) Cu-0.219, Ni-0.258, Mo-0.193, V-0.639, Cr-0.732, Mn-0.324, C-0.752, Si-0.257, ост. Fe; с 19<sup>о</sup>(%), Cu-0.176, Ni-3.38, V-0.053, Mn-0.495, Cr-1.87, C-0.132, Si-0.273, ост. Fe; 69<sup>о</sup> (%) Cu-4.23, Cr-12.51, Mn-0.90, Ni-11.90, Co-9.70, W-3.03, V-0.16, Mo-2.09, Ti-0.09, ост. Fe; 69<sup>в</sup> (%) Cu-4.43, Cr-12,71, Mn-0.39, Ni-8.05, V-1.51, Mo-1.15, Ti-0.07, ост. Fe; Станд. о. молибденового концентрата. А-127 (%) Cu-0.789, Mo-42.2, Zn-0.12, Pb-0.059, Fe-1.89, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,8, K-0.29, Na-0.14, Bi-0.03, TiO<sub>2</sub>-0.66, P-0.011, SiO<sub>2</sub>-11.93, S-29.5; 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.

**Определение меди в растениях.** Навеску растений (10 г фасоли или 20 г картофеля) измельчают и сушат в фарфоровой чашке прежде всего при 60-70 °С, далее при температуре 105 °С. Остаток озоляют в муфельной печи при 500 °С. Зола растворяют в разбавленной (1:1) HNO<sub>3</sub> и выпаривают до влажных солей. Далее растворяют в воде, отфильтровывают в мерную колбу на 100 мл и разводят дистиллированной водой до метки. В аликвотной части содержание

меди определяют с ДФ и Ам, а также с диэтилдитиокарбаминатом [240, с.36]. Результаты определения приведены в табл.8.3.

**Определение меди в желатине.** 5 г желатина в фарфоровой чашке размягчают в 50 мл дистиллированной воды в течение 2-3 часов. К распухшему желатину прибавляют 25 мл (1:1)  $\text{HNO}_3$  и подогревают на кипящей водяной бане в течение 2-х часов. Раствор отфильтровывают и нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1), переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки. В аликвотной части содержание меди определяют с ДФ и Ам, а также с рубеоановой кислотой. Количество меди находят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях. Результаты представлены в табл. 8.3.

**Определение меди в пшеничных отрубях.** Навеску пшеничных отрубей (5г) просушивают в сушильном шкафу в фарфоровых чашках при температуре 110 °С до воздушно-сухого состояния. Чашку ставят на асбестовой пластинке, содержимое сжигают на открытом огне. Обугленный остаток вместе с чашкой переводят в муфельную печь и прокаливают при температуре 800°С. Минерализованный остаток растворяют в 0.1N  $\text{HNO}_3$  и отфильтровывают через фильтр средней плотности в колбу емкостью 100 мл. В аликвотной части количество меди определяют с ДФ и Ам, а также с рубеоановой кислотой. Результаты приведены в табл. 8.3.

**Определение меди в нефти.** Для определения концентрации меди в нефти в фарфоровой чашке с диаметром 90 мм навеску 40 г испытуемого топлива с точностью 0.001 г сжигают в соответствии ГОСТ 1461-75. Затем фарфоровую чашку с золой помещают в муфель при температуре  $550 \pm 20$  °С и продержали при этой температуре 1 час. После охлаждения в чашку прибавляют 5 мл  $\text{HCl}$  (1:1), кипятят ее содержимое до объема 2 мл. Добавляют к нему 0.5 г безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; затем чашку помещают на 2-3 минуты в муфель, раскаленный до 800 °С. После охлаждения остаток в чашке растворяют в 5 мл дистиллированной воды, дважды отфильтровывают через один и тот же фильтр в мерную колбу с емкостью 50 мл, промывают осадок 2-3 раза дистиллированной водой, про-

мывные воды присоединяют к фильтрату и подогревают до объема около 25 мл, переводят в колбу емкостью 25 мл, подкисляют добавлением 1-2 мл конц. НСІ и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотные части и добавляют к ним известное количество меди. Содержание меди находят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях.

**Таблица 8.3**

Результаты определения меди в растениях и пищевых продуктах.  $n=6, P=0.95$

Анализируемый объект	Метод	$\bar{X}$ мг/кг	S	S <sub>r</sub>	ε	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Фасоль	Рубеановая кислота	6.08	0.274	0.045	0.29	6.08±0.29
	8-Меркаптохинолин	5.75	0.161	0.028	0.17	5.75±0.17
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	5.82	0.151	0.026	0.16	5.82±0.16
	ДТМФ+БФен	5.82	0,186	0.032	0.19	5.82±0.19
Картофель	Рубеановая кислота	1.443	0.060	0.042	0.063	1.443±0.063
	8-Меркаптохинолин	1.424	0.051	0.035	0.052	1.424±0.052
	ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	1.382	0.066	0.048	0.070	1.382±0.070
Желатин	Рубеановая кислота	12.15	0.474	0.039	0.50	12.15±0.50
	ДТФ+АФ <sub>3</sub>	11.80	0.295	0.025	0.31	11.80±0.31
	ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	11.76	0.282	0.024	0.30	11.76±0.30
	ДТМФ+Фен	11.80	0.295	0.025	0.31	11.80±0.31
	ДТМФ+Дип	11.74	0.305	0.026	0.32	11.74±0.32
Отруби пшеничные	Рубеановая кислота	5.65	0.198	0.035	0.21	5.65±0.21
	ДТФ+АФ <sub>3</sub>	5.25	0.147	0.028	0.15	5.25±0.15
	ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	5.22	0.135	0.026	0.14	5.22±0.14
	ДТМФ+Дип	5,35	0,165	0,031	0,17	5.35±0.17
	ДТМФ+БФен	5,28	0.137	0,026	0.15	5.28±0.15
Вишня	ДТМФ+АФ <sub>5</sub>	1.03	0.027	0.026	0.028	1.02±0.028
	ДТБФ+АФ <sub>6</sub>	0.95	0.030	0.032	0.031	0.95±0.031
Рожь	Рубеановая кислота	4.30	0.189	0.044	0.198	4.30±0.198
	ДТФ+Фен	4.15	0.162	0.039	0.170	4.15±0.170
	ДТФ+БФен	4.24	0.119	0.028	0.124	4.25±0.124
	ДТМР+БФен	4.15	0.162	0.039	0.170	4.15±0.170
Ячмень	ПАР	0.48	0.013	0.028	0.014	0.48±0.014
	ДТФ+Дип	0.47	0.011	0.024	0.012	0.47±0.012
Гречиха (гречка)	8-Меркаптохинолин	11.05	0.376	0.034	0.39	11.05±0.39
	ДТЭФ+БФен	10.86	0.423	0.039	0.44	10.86±0.44
	ДТБФ+ДФГ	10.88	0.430	0.039	0.45	10.88±0.45
Овес	Рубеановая кислота	5.02	0.147	0.028	0.17	5.02±0.17
	ДТБФ+ДФГ	5.06	0.177	0.035	0.19	5.06±0.19
Лист клевера	Рубеановая кислота	6.72	0.215	0.032	0.22	6.72±0.22
	ДТМФ +БФен	6.67	0.233	0.035	0.26	6.67±0.26
Лист кукурузы	ДТБФ +Фен	8.56	0.265	0.032	0.28	8.56±0.28
	ДТБФ +АФ <sub>3</sub>	8.64	0.302	0.035	0.32	8.64±0.32

Предложенные методики определения меди контролировали известными фотометрическими методами. Результаты определения меди в нефти показаны в табл.8.4.

Проверку правильности результатов, полученных по предложенным методикам, проводили на модельных растворах по методу «введено-найдено». Результаты проверки приведены в табл.8.5.

**Таблица 8.4**

Правильность и воспроизводимость определений меди в нефти (n=6, P=0.95)

Метод	X <sup>-</sup> , %	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Калмас СК № 416				
Рубеановая кислота	$1.12 \cdot 10^{-2}$	0.000392	0.034	$(1.12 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	$1.14 \cdot 10^{-2}$	0.000296	0.026	$(1.14 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	$1.15 \cdot 10^{-2}$	0.000378	0.032	$(1.15 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
Грязевая сопка СК № 416				
Рубеановая кислота	$1.16 \cdot 10^{-2}$	0.00045	0.039	$(1.16 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	$1.18 \cdot 10^{-2}$	0.00033	0.028	$(1.18 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	$1.19 \cdot 10^{-2}$	0.00045	0.024	$(1.19 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
НГД СК № 318				
Рубеановая кислота	$1.47 \cdot 10^{-2}$	0.00058	0.037	$(1.47 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	$1.45 \cdot 10^{-2}$	0.00056	0.038	$(1.45 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$
ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	$1.49 \cdot 10^{-2}$	0.00054	0.043	$(1.49 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
СК № 129				
Рубеановая кислота	$1.25 \cdot 10^{-2}$	0.00062	0.048	$(1.25 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$
ДТБФ+АФ <sub>5</sub>	$1.27 \cdot 10^{-2}$	0.00049	0.039	$(1.27 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
ДТБФ+АФ <sub>6</sub>	$1.29 \cdot 10^{-2}$	0.00057	0.044	$(1.29 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$

**Таблица 8.5**

Проверка правильности результатов фотометрического определения ионов меди(II) с ДФ и Ам в модельных растворах (n=5, P=0.95)

Реагенты	C, мг/л		S	S <sub>r</sub>	ε	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
	введено	найдено				
ДТМФ+Ан	1.42	1.43±0.02	0.003	0.019	0.02	1.43±0.02
ДТЭФ+Ан	1.48	1.49±0.01	0.005	0.023	0.01	1.49±0.01
ДТБФ+мАн	1.54	1.53±0.01	0.004	0.032	0.01	1.53±0.01
ДТБФ+дАн	1.60	1.60±0.02	0.005	0.043	0.02	1.60±0.02

**Определение меди в фармацевтических образцах.** 0.5 г образцов лекарственных средств растворяют в 10 мл царской водке. Раствор выпаривают до суха и остаток растворяют в 10 мл 1 М НСl. В случае необходимости отфильтровывают и полученный раствор разбавляют до 100 мл дважды дистиллиро-

ванной водой. Содержание меди находят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях (табл.8.6).

**Определение меди в природных водах.** В сточных водах промышленных предприятий медь содержится в количествах 1 мкг/л-1 г/л [192, с.22] и редко находится в виде ионов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  а также в виде комплексов с органическими лигандами. Пробы воды (речной, колодезной, озерной) отстаивают в течение двух суток. Пробу объемом 1 л подкисляют 3.0 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и концентрируют упариванием до 20 мл. Добавляют смесь 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и выпаривают почти досуха. После охлаждения добавляют 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и нагревают до плотного белого дыма, или до тех пор, пока раствор станет бесцветным. Затем раствор охлаждают и нейтрализуют раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . После охлаждения отфильтровывают в колбу емк. 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть этого раствора в делительную воронку и в присутствии 1-2 мл 0.01% раствора тартрата определяют содержание меди по разработанным методикам. Результаты определения приведены в табл.8.7.

**Таблица 8.6**

Результаты определения Cu(II) в фармацевтических образцах (n=5, P=0.95)

Образец	Метод	$\bar{X}$ (мг/таблет)	RSD (%)	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Zincovit (Апекс)	Диэтилдитиокарбамат	0.52	1.23	0.52±0.0067
	ДТМФ+БФен	0.51	1.21	0.51±0.0065
Multi vitamin capsule (A-Z)	Диэтилдитиокарбамат	0.88	0.95	0.89±0.0090
	ДТМФ+Фен	0.91	0.79	0.91±0.0072
Revital (Ranbaxy)	Диэтилдитиокарбамат	0.48	1.27	0.49±0.0064
	ДТМФ+БФен	0.52	1.17	0.51±0.0063
Supradyn	Диэтилдитиокарбамат	0.98	0.97	0.98±0.0098
	ДТМФ +Фен	1.02	0.85	1.01±0.0091
	ДТМФ +Дип	0.99	0.95	0.99±0.0090

**Supradyn:** Ca(фосфат пантотенат) 51.3 мг, Mg (фосфат, стеарат, оксид) 21.2 мг, Fe(карбонат, сульфат) 10 мг, Mn (сульфат) 0.5 мг, P (фосфат) 23.8 мг, Cu (сульфат) 1 мг, Zn (сульфат) 0.5 мг, 0.1 мг Mo.

**Multi vitamin capsule A to Z ns (alkem):** Cu- 0.9 мг, Mn-2 мг, Se- 55 мкг, Zn-10 мг.

**Revital(Ranbaxy):** Zn - 10 мг, фумарат Fe - 17 мг, I – 0.1 мг, Mg - 3 мг, Mn – 0.5 мг, Ca - 75 мг, Cu – 0.5 мг, K - 2 мг.

**Zincovit (Апекс):** Se (50 мкг), Mn (0.9 мг), Zn (22 мг), Cu (0.5 мг), Cr (25 мкг), Mo (25 мкг).

**Определение меди(II) в почвах.** Медь представляет собой биологически активным элементом. Ее соединения влияют на жизнедеятельность раститель-

ных и животных организмов. В связи с этим необходимо контролировать, чтобы в объектах окружающей среды содержание ионов  $\text{Cu(II)}$  пролежало в пределах допустимой концентрации [142, с.29].  $\text{Cu(II)}$  относится к II классу опасности. Повышает клеточную проницаемость, ингибирует глутатионредуктазу, нарушает метаболизм, взаимодействуя с  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и  $\text{COOH}$ - группами. Основными антропогенными источниками поступления меди в окружающую среду являются предприятия цветной металлургии, транспорт, медьсодержащие удобрения и пестициды, процессы сварки, сжигание углеродных топлив. ДФ образуют окрашенные комплексы не только с медью, но и с рядом других элементов, поэтому, чтобы определение было селективным, необходимо строгое соблюдение pH.

Для извлечения меди из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяли 1 М  $\text{HCl}$  или 1 М  $\text{HNO}_3$ . Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивании в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывали. 20-50 мл исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляли 2 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Содержимое упаривают на водяной бане до получения влажных солей. Обработку остатка повторяли 2-3 раза. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной  $\text{HCl}$ , раствор переносят в делительную воронку, вводят 5 мл 1М раствор  $\text{KF}$  и в аликвотных частях определяют содержание меди по предложенным методикам (табл. 8.8).

**Определение меди в апатитной муке.** Навеску апатитной муки (1 г) растворяют при нагревании в 10 мл кислоты (5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HCl}$  или конц.  $\text{HNO}_3$ ). Осадок отфильтровывают, фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емк. 50 мл и разбавляли дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть (5-10 мл) раствора переводят в делительную воронку, создают оптимальный pH 5 раствором 1М  $\text{NaOH}$  Разработанные методики определения меди контролируют методом добавок. Найдено, что содержание меди в апатитной муке составляет  $(2.91 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \%$ .

Таблица 8.7

Результаты определения Cu(II) в воде ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )

Образец	Метод	Найдено Cu мг/л		$S_r$
		Добавлено	Найдено	
Дистиллированная вода	ДТМФ+БФен	0.480	0.475	0.053
	ДТБФ+БА	0.640	0.641	0.044
Речная вода	ДТМФ+БФен	0.480	0.790	0.051
	ДТБФ+БА	0.640	0.960	0.035
Озерная вода	ДТМФ+БФен	0.480	0.815	0.050
	ДТБФ+БА	0.640	0.975	0.025
Колодезная вода	ДТМФ+БФен	0.480	0.723	0.035
	ДТБФ+БА	0.640	0.878	0.044

Таблица 8.8

Результаты определения меди в почвах.  $n=6$ ,  $P=0.95$ 

Почва	Реагент	$\bar{X}$ , мг/кг	$S(10^{-3})$	RSD(%)	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Рубеановая кислота	8.14	0.317	3.9	8.14±0.33
	ДТМФ-Фен	8.20	0.311	3.8	8.20±0.34
	ДТМФ-БФен	8.25	0.290	3.5	8.25±0.30
	ДТМФ-Дип	8.24	0.231	2.8	8.24±0.25
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Рубеановая кислота	15.45	0.540	3.5	15.45±0.56
	ДТМФ-Фен	15.48	0.650	4.2	15.48±0.68
Серые лесные	Рубеановая кислота	18.89	0.566	3.0	18.89±0.59
	ДТЭФ+Фен	18.96	0.549	2.9	18.96±0.58
Черноземы	Рубеановая кислота	25.12	0.830	3.3	25.12±0.87
	ДТФ+Фен	25.08	0.802	3.2	25.08±0.84
Каштановые	Рубеановая кислота	19.34	0.831	4.3	19.34±0.87
	ДТМФ-БФен	19.42	0.796	4.1	19.42±0.84
	ДТЭФ+Фен	19.45	0.814	4.2	19.45±0.85

## 8.2. Определение ртути в природных и промышленных объектах

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения Hg(II) с ДФ и Ам проверены при определении его в почвах, морской воде, крови, пшенице, сыре, говяжьей печени, мясе и рыбе. Проведена оценка правильности определения Hg(II) дитизиновым методом, методом «введено-найде-но» и при анализе реальных объектов методом добавок. Для метрологической оценки разработанных методик ртути в стандартных растворах с ДФ и аминами выполнена серия определений по каждой методике при  $n=5$ . Полученные результаты обработаны методами математической статистики и характеризуются удовлетворительной прецизионностью ( $S_r$  не превышает 0,04).



**Определение ртути(II) в морской воде.** Проба воды отобрана в районе сброса сточных вод очистных сооружений канализаций г. Хачмас, Сиязан и Ленкоран. Пробу отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды объемом 5 л помещают в плоскодонную колбу, приливали 200 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и несколько капель раствора  $\text{KMnO}_4$ , присоединяют ее к обратному холодильнику и кипятят в течение 10 мин. Если при этом раствор обесцвечивается, добавляют 2-3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$  (розовая окраска должна сохраняться в течение 15 мин). Большой избыток  $\text{KMnO}_4$  мешает определению. После охлаждения обратный холодильник ополаскивают небольшим количеством бидистиллированной воды в колбу, отсоединяют ее и по каплям добавляли раствор солянокислого гидросиламина до полного обесцвечивания раствора. Раствор выпаривали досуха. Остаток растворяют в смеси конц. кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении 3:1. Избыток кислоты нейтрализовали 10 %-ным раствором аммиака до рН 3.0-3.5 и определяли ртуть по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл.8.9.

**Таблица 8.9**

Результаты определения  $\text{Hg}(\text{II})$  в водах Каспийского моря ( $n = 6, P=0.95$ )

Вода	Методика	Введено	Найдено, $\text{Hg}$ мкг/мл	Содержание в образце	$S_r$
Хачмас	ДТФ+Ан	10	14.65	$0.093 \pm 0.009$	0.05
	ДТМФ+мАн	10	14.45	$0.088 \pm 0.011$	0.04
Сиязан	ДТМФ+Ан	20	25.60	$0.112 \pm 0.007$	0.06
	ДТЭФ+мАн	20	25.35	$0.104 \pm 0.011$	0.03
Ленкоран	ДТЭФ+дАн	20	24.25	$0.085 \pm 0.012$	0.04
	ДТБФ+дАн	20	24.80	$0.094 \pm 0.013$	0.05

**Определение ртути в биологических материалах.** Ртуть и ее соединения высокотоксичны. Необходимость определения малых количеств ртути в биологических материалах в основном связана с установлением степени зараженности различных пищевых продуктов ртутью. Определение малых количеств ртути в биологических материалах - трудная аналитическая задача. Определению ртути в биологических материалах, растениях, пищевых продуктах предшествует разрушение этих объектов анализа различными окислителями при выделении ртути методами восстановления [143, с.14; 370, с.1].

*Определение ртути в крови.* 1 л крови помещают в плоскодонную колбу, приливали 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , добавляют небольшое количество  $\text{KMnO}_4$ , присоединяли ее к обратному холодильнику и кипятили в течение 15 мин. После охлаждения избыток кислоты нейтрализуют раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Избыток  $\text{KMnO}_4$  и оксидов марганца удаляют прибавлением 3 %-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят водой до метки. Отбирают аликвотную часть (15 мл) и по разработанным методикам определяют ртуть. Результаты определения представлены в табл.8.10

*Определение ртути в пшенице.* В фарфоровой чашке 50 г пшеницы очищают и сушат при  $105\text{ }^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу. Высушенный образец измельчают до порошкообразного состояния. Помещают в плоскодонную колбу, приливают 30 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , присоединяют ее к обратному холодильнику и кипятят в течение 20 мин. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Затем фильтруют с помощью фильтровальной бумаги. Аликвотную часть помещают в делительную воронку и по разработанным методикам определяют ртуть. Результаты определения представлены в табл. 8.10.

*Определение ртути в сыре.* Сушили 40 г сыра при  $70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ . Высушенный образец измельчают до порошкообразного состояния. Сухой остаток растворяют в 10 мл конц. азотной кислоты, переводят в делительную воронку и определяют ртуть по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл.8.10.

*Определение ртути в говяжьей печени и мясе.* 50 г говяжьей печени (в случае мяса 100 г) помещают в химический стакан емкостью 250 мл. Добавляют 6 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и осторожно нагревают в течение получаса. После исчезновения пены, добавляют 6 мл смеси конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  (1:1) до тех пор, пока раствор становится бесцветным. Кислый раствор выпаривают досуха и полученный белый остаток растворяют в минимальном объеме 1 М  $\text{HNO}_3$ . Раствор переносят в мерную колбу с емкостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях содержание ртути определяют разработанными

ными экстракционно-фотометрическими методиками. Результаты определения представлены в табл.8.10.

*Определение ртути в рыбе (R. Rutilus caspius (вобла)).* С дорзальной части тела ниже спинного плавника отделяют 15 г мышечной ткани и сушили в сушильном шкафу в фарфоровой чашке до прекращения выделения паров. Затем сухой остаток помещают в химический стакан емкостью 100 мл. Добавляют 6 мл конц. HNO<sub>3</sub> и осторожно нагревают в течение получаса. После исчезновения пени, добавляют 6 мл смеси конц. HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> (1: 1) до тех пор, пока раствор становится бесцветным. Кислый раствор выпаривают досуха и полученный остаток растворяют в минимальном объеме 1 М HNO<sub>3</sub>. Раствор переносят в мерную колбу с емкостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Избыток кислоты нейтрализуют 0.1 М раствором NaOH. Отбирают аликвотные части и определяют содержание ртути с ДФ и Ам. Результаты определения ртути в рыбе показаны в табл.8.10.

**Таблица 8.10**

Результаты определения Hg(II) в биологических материалах (n=6, P=0,95)

Ртуть определена в виде	Анализируемый объект	Введено	Найдено	Содержание в образце, мкг/кг	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
ДТФ+дАн	кровь	20	22.05	6.85	0.05	6.85±0.37
ДТЭФ+дАн		10	11.10	6.90	0.05	6.90±0.39
ДТПФ+Ан		20	22.32	7.72	0.04	7.72±0.45
ДТМФ+мАн	говяжья	20	22.90	57.0	0.04	57.0±0.25
Дитизон	печень	20	23.50	57.8	0.04	57.8±0.34
ДТМФ+мАн	пшеница	20	23.20	64.0	0.05	64.0±3.36
ДТБФ+дАн	сыр	10	13.20	80.3	0.03	80.3±2.60
ДТПФ+Ан		10	13.00	75.3	0.05	75.3±0.37
ДТБФ+дАн	рыба	20	24.45	89.2	0.04	89.2±3.60
Дитизон		20	24.50	90.4	0.05	90.4±4.65
ДТЭФ+дАн	говяжье	10	12.50	25.2	0.04	25.2±1.23
ДТЭФ+дАн	мясо	20	22.30	23.1	0.05	23.1±1.21

**Определение ртути в почвах.** Ртуть, как один из сильнейших токсикантов, относится к элементам, подлежащим постоянному контролю. Содержание ртути нормируется во всех пищевых продуктах и продовольственном сырье. Низкие ПДК и сложная матрица представляют серьезную аналитическую проблему при количественном определении ртути.

Навеску почвы (20 г) разлагают в конической колбе снабженной обратным холодильником 5-7 мл конц.  $H_2SO_4$  и избытком мелкокристаллического  $KMnO_4$ , который добавляют малыми порциями при перемешивании. Колбу нагревают до выделения паров  $SO_3$ . По охлаждению подливают через холодильник 25 мл воды. Избыток  $KMnO_4$  и окислов марганца удаляют прибавлением 3 % - ного  $H_2O_2$ . Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят водой до метки. Аликвотную часть (1 мл) помещают в делительную воронку и по разработанным методикам определяют ртуть. Разработанные методики контролируют дитизоновым методом (табл.8.11).

**Таблица 8.11**

Результаты определения ртути в почвах.  $n=6$ ,  $P=0.95$

Почва	Метод	$\bar{X}$ , мг/кг	$S(10^{-3})$	RSD(%)	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Дитизон	0.065	0.00273	4.2	0.065±0.003
	ДТФ+дАн	0.063	0.00220	3.5	0.063±0.002
	ДТБФ+мАн	0.066	0.00244	3.7	0.066±0.003
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Дитизон	0.132	0.00462	3.5	0.132±0.005
	ДТМФ+мАн	0.135	0.00535	4.0	0.135±0.006
Серые лесные	Дитизон	0.172	0.00516	3.0	0.172±0.005
	ДТБФ+мАн	0.167	0.00467	2.8	0.167±0.005
Черноземы	Дитизон	0.225	0.00742	3.3	0.225±0.008
	ДТФ+дАн	0.221	0.00685	3.1	0.221±0.007
Каштановые	Дитизон	0.172	0.00653	3.8	0.172±0.007
	ДТМФ+мАн	0.164	0.00607	3.7	0.164±0.006
	ДТБФ+мАн	0.171	0.00615	3.6	0.171±0.006

### 8.3. Спектрофотометрическое определение титана в природных и промышленных материалах

Полученные результаты использованы для разработки экстракционно-фотометрических методик определения титана. в стали различной марки, металлическом алюминии, сточной и морской водах, ферротитане, искусственной смеси и металлическом ниобии.

**Определение титана в сточной и морской водах.** Для анализа были взяты четыре разных образца воды: два образца сточной (Азернефтяг НПЗ) и два морской (г.Баку, Каспийское море) воды. Пробы сточной (0.5 и 1.0 л) и мор-

ской (1.5 и 2.0 л) вод испаряют, полученный твердый ос-таток растворяют в во-де, обрабатывают 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и подогревают при 60-70 °С до полной от-гонки  $\text{HNO}_3$ . После этого смесь отфильтровывают и пе-реводят в колбы ем-костью 25; 50; 100 и 200 мл соответственно. Аликвотную часть (15 мл) помеща-ют в делительную воронку, создают оптимальный рН (рН 3), прибавляют 2.5 мл 0,01 М раствора ДТБФ и 1.2-1.6 мл Ам и по предложен-ным методикам опре-деляют титан. Результаты определения представлены в табл.8.12. Правильность определения установлена методом добавок.

**Таблица 8.12**

Результаты определения титана с ДТБФ и АФ<sub>3</sub> в сточной и морской водах (n=6; P=0.95).

Образец	Фотометрический метод				Метод добавок			
	$\bar{x}, \%$ $10^{-6}$	S $10^{-7}$	$s_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$ $10^{-6}$	$\bar{x}, \%$ $10^{-6}$	S $10^{-7}$	$s_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$ $10^{-6}$
Сточная вода 1	3.28	1.74	0.053	(3.28±0.18)	3.33	1.49	0.045	(3.33±0.15)
Сточная вода 2	3.30	1.68	0.051	(3.30±0.18)	3.35	1.40	0.042	(3.35±0.15)
Морская вода 1	3.35	1.54	0,046	(3.35±0.16)	3.44	0,10	0.030	(3.44±0.10)
Морская вода 2	3,36	1.41	0.042	(3.36±0.15)	3.42	0.08	0.025	(3.42±0.09)

**Определение титана в металлическом алюминии № 74.** 1 г металличе-ского алюминия растворяют при нагревании в 20 мл HCl (1:1). Раствор перено-сят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят объем до метки дистилли-рованной водой. Аликвотную часть (1мл) помещают в делительную воронку и определяют титан по предложенным нами методикам. Результаты определения представлены в табл.8.13. Как видно из таблицы, результаты определения ти-тана в сточной и морской водах дают основание утверждать, что предлагаемые методики обладают достаточную надежность.

**Определение титана в сталях.** Навеску образца (1г) переводят в стакан емкостью 100 мл и растворяют в 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Прибавляют 3 мл пергид-роля, разбавляют дистиллированной водой до 40 мл и кипятят в течение 25 ми-нут. Содержимое стакана переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть (1мл) помещают в дели-

тельную воронку, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и определяют  $\text{Ti(IV)}$  по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл.8.13.

**Определение титана в ферротитане.** Образец растворяли в 60 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), окисляли конц.  $\text{HNO}_3$  и кипятят до полного удаления окислов азота. Отфильтровывают кремниевую кислоту из горячего раствора, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят дистиллированной водой до метки и в аликвотных частях определяют  $\text{Ti(IV)}$  по разработанным методикам (табл. 8.13).

**Определение титана в металлическом ниобии.** Навеску металлического ниобия 0.1-0.5 г сплавляют с 3-6 г пиросульфата калия в кварцевом тигле при 550-600 °С до получения прозрачного плава. После охлаждения плава выщелачивают 10-20 мл винной кислоты (15 %-ный) в стаканчике емкостью 100 мл при нагревании. Переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл. В аликвотной части раствора содержание титана определяют разработанными экстракционно-фотометрическими методами, по прописи, описанной при построении градуировочных графиков. Содержание титана в металлическом ниобии определяют также тайрон - трибутиламинным методом. Результаты определения и статистические обработки полученных данных приведены в табл. 8.13.

**Определение титана в искусственной смеси, содержащей титан, ванадий, алюминий и железо (0.5% Ti).** К раствору, содержащему 0.02 мг титана, по 1 мг ванадия и железа и 2 мг алюминия прибавляли 2.5 мл 0,01 М раствора ДТБФ и по каплям вводили  $\text{HCl}$  (1:1) до разрушения комплексов железа и ванадия с ДТБФ (исчезновение сине-фиолетовой окраски) добавляли 1.2-1.8 мл Ам и определяли титан по разработанным методикам. Разработанные методики определения содержания титана в металлическом алюминии и искусственной смеси контролировали тайрон-трибутиламинным методом [228, с.219]. Результаты определения представлены в табл. 8.13.

Таблица 8.13

Результаты определения титана(IV) в стандартных образцах (n=6; P=0.95)

Образец	Метод	$\bar{x}, \%$	S	$s_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Стал С 127 <sup>а</sup>	Тайрон+трибутиламин	0.092	0.0026	0.028	0.092±0.0030
	ДТБФ+Ан	0.089	0.0019	0.022	0.089±0.0021
	ДТБФ+мАн	0.091	0.0017	0.019	0.091±0.0019
	ДТБФ+дАн	0.089	0.0022	0.025	0.089±0.0024
СП-1	Тайрон+трибутиламин	0.474	0.018	0.038	0.474±0.020
	ДТФ+Ан	0.483	0.015	0.031	0.483±0.016
	ДТМФ+Ан	0.442	0.011	0.025	0.442±0.012
	ДТЭФ+Ан	0.450	0.015	0.034	0.450±0.016
Ферротитан	Хромотроповая кислота	65.2	0.978	0.015	65.2±1.027
	ДТФ+Ан	65.3	0.718	0.011	65.3±0.754
	ДТМФ+Ан	65.1	0.846	0.013	65.1±0.888
	ДТЭФ+Ан	65.2	0.782	0.012	65.2±0.821
Металлический ниобий	Хромотроповая кислота	0.0049	0.00017	0.035	0.0049±0.00018
	ДТФ+Ан	0.0050	0.00015	0.029	0.0050±0.00016
	ДТМФ+Ан	0.0048	0.00012	0.025	0.0048±0.00013
	ДТЭФ+Ан	0.0047	0.00014	0.030	0.0047±0.00015
Металлический алюминий	Тайрон+трибутиламин	0.0236	0.0012	0.05	0.0236±0.0013
	Хромотроповая кислота+трибутиламин	0.0238	0.0012	0.05	0.0238±0.0013
	ДТБФ+Ан	0.0245	0.00075	0.03	0.0245±0.0008
	ДТБФ+мАн	0.0244	0.00100	0.04	0.0244±0.0010
	ДТБФ+дАн	0.0236	0.00094	0.04	0.0236±0.0010
Искусственная смесь	Хромотроповая кислота	0.53	0.00848	0.016	0.53±0.0089
	ДТЭФ+Ан	0.52	0.00624	0.012	0.52±0.0066
	ДТБФ+мАн	0.52	0.00936	0.018	0.52±0.0098
	ДТБФ+дАн	0.51	0.00867	0.017	0.51±0.0091

с 127<sup>а</sup> (состав, % : Ti -0,09; Mn -1.58; Cr -1.72; Ni – 0.12; СП-1 содержится (%): SiO<sub>2</sub>-69.53; TiO<sub>2</sub>-0.75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10.37; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.81; MnO-0.077; MgO-1.02; CaO-1.63.

Металлический алюминий (%) : Ti -2.4×10<sup>-2</sup>, Zr-1.5×10<sup>-2</sup>, Cu-2.9×10<sup>-2</sup>, Pb-3.7×10<sup>-2</sup>, As – 4.9×10<sup>-3</sup>, Si – 0.19, Fe – 0.31, Zn – 6.5×10<sup>-2</sup>, Ni – 9.1×10<sup>-3</sup>, Mg -2.2×10<sup>-3</sup>, Mn -1.3×10<sup>-2</sup>.

Ферротитан Фти70С05: (%) Ti-60-75; Al-5; Si-0.5; C-0.2; P-0.5; S-0.05; Cu-0.2; V- 0.6; Mo-0.6; Zr-0.6.

#### 8.4. Определение ванадия в природных и промышленных материалах

Многообразие ионных форм и степеней окисления ванадия определяют его высокую подвижность в земной коре и значительную рассеянность в природе. В связи с этим большое внимание уделяется разработке и использованию методов определения ванадия. В микроорганизмах ванадий участвует в регулировании углеводородного обмена, сердечно-сосудистой деятельности, стимули-

рует рост и репродукцию клеток. Ванадий и его соединения токсичны при избыточном поступлении в организм. Ванадий относится к III классу опасности и его содержание подлежит контролю при оценке качества пищевых продуктов, сырья и питьевой воды. Эти свойства обуславливают необходимость мониторинга соединений ванадия в объектах окружающей среды. Поэтому разработка новых чувствительных, селективных и доступных методик определения микроколичеств ванадия в разных объектах является актуальной задачей.

Предложенные экстракционно-фотометрические методики определения ванадия с ДФ и Ам проверены при определении его в почвах, растениях, стали различной марки, сплавах, алуните, нефти и продуктах ее переработки. Для метрологической оценки разработанных методик определения ванадия в стандартных растворах с ДФ и Ам выполнена серия определений по каждой методике ( $n = 6$ ). Полученные результаты обработаны методами математической статистики и представлены в табл. 8.14.

**Определение ванадия в почвах.** Тонко растертую в агатовой ступке навеску (0.5 г) прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч. По охлаждении плав растворяют в графитовой чашке при температуре 50-60 °С, обрабатывая смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO<sub>3</sub> и 15 мл конц. HCl. Для удаления избытка HF 3 раза в раствор добавляют по 8 мл конц. HNO<sub>3</sub> и упаривают каждый раз до 5-6 мл. Раствор переводят в мерную колбу емк. 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях 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 тиосульфата. Разработанные методики определения содержания ванадия в почвах контролируют 8-гидроксихинолиновым и формальдоксимным методами [193, с.142]. Результаты определения представлены в табл. 8.15.



**Таблица 8.14**

Метрологическая характеристика экстракционно-фотометрических определений ванадия в стандартных растворах с использованием изученных систем (взято 30 мкг V,  $V_B = 20$  мл,  $V_0 = 5$ мл).  $n = 6$ ,  $p = 0.95$

Ванадий определен в виде	Метрологическая характеристика					
	$\bar{X}$ , мкг	$S^2$	S	$S_r$	$\epsilon$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
[VO(ДТФ)(Фен)]	29.83	0.47	0.685	0.023	0.71	29.83±0.71
[VO(ДТФ)(АнН) <sub>2</sub> ]	29.66	0.48	0.693	0.023	0.72	29.66±0.72
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ]( <i>n</i> -ТолН) <sub>2</sub>	29.68	0.64	0.801	0.027	0.84	29.68±0.84
[VVO(ДТМФ)(Фен)]	29.85	0.59	0.768	0.026	0.80	29.85±0.80
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )	29.83	0.63	0.794	0.027	0.84	29.83±0.84
[VO(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>10</sub> Н) <sub>2</sub>	29.67	0.74	0.860	0.030	0.89	29.67±0.89
[VO(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	29.78	0.46	0.678	0.023	0.70	29.78±0.70
[VO(ДТЭФ)(Бфен)]	29.80	0.38	0.616	0.021	0.65	29.80±0.65
[VO(ДТЭФ)(Дип)]	29.80	0.65	0.806	0.029	0.81	29.80±0.81
[VO(ДТЭФ)(о-АмРy)]	29.51	0.72	0.848	0.028	0.86	29.51±0.86
[VO(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	29.88	0.58	0.716	0.025	0.75	29.88±0.75
[VO(ДТПФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	29.80	0.48	0.693	0.023	0.72	29.80±0.72
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	29.65	0.63	0.795	0.025	0.84	29.65±0.83
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ТБАН) <sub>2</sub>	29.62	0.43	0.666	0.023	0.69	29.62±0.69
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	29.85	0.59	0.768	0.026	0.80	29.85±0.80
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	29.78	0.46	0.678	0.023	0.70	29.78±0.70
[VO(ДТБФ)(ДАПМ)]	29.85	0.59	0.768	0.026	0.80	29.85±0.80
[VO(ДТБФ)(ДАГМ)]	29.83	0.63	0.794	0.027	0.84	29.83±0.84
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	29.83	0.63	0.794	0.027	0.84	29.83±0.84
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>7</sub> Н) <sub>2</sub>	29.85	0.59	0.768	0.026	0.80	29.85±0.80
[VO(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	29.83	0.63	0.794	0.027	0.84	29.83±0.84

**Таблица 8.15**

Результаты определения ванадия в почвах (глубина разреза 10 - 20 см) ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ )

Почва	Методики	$\bar{X}$ , %	S	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Морская	8-Гидроксихиолин	$1.12 \cdot 10^{-2}$	0.000448	0.042	$(1.12 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
	Формальдоксим	$1.14 \cdot 10^{-2}$	0.000581	0.051	$(1.14 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТЭФ)(Бфен)]	$1.15 \cdot 10^{-2}$	0.000391	0.034	$(1.15 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТЭФ)(Дип)]	$1.12 \cdot 10^{-2}$	0.000358	0.032	$(1.12 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТБФ)(Фен)]	$1.13 \cdot 10^{-2}$	0.000429	0.038	$(1.12 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
Плодородная	8-Гидроксихиолин	$1.59 \cdot 10^{-2}$	0.000715	0.045	$(1.59 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТЭФ)(Бфен)]	$1.64 \cdot 10^{-2}$	0.000787	0.048	$(1.64 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТБФ)(Фен)]	$1.63 \cdot 10^{-2}$	0.000717	0.044	$(1.63 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
Промышленная	8-Гидроксихиолин	$2.39 \cdot 10^{-2}$	0.000884	0.037	$(2.39 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТЭФ)(Бфен)]	$2.42 \cdot 10^{-2}$	0.000847	0.035	$(2.42 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТБФ)(Фен)]	$2.38 \cdot 10^{-2}$	0.000998	0.042	$(2.38 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$
Речная почва (почвы речных пойм)	8-Гидроксихиолин	$1.43 \cdot 10^{-2}$	0.000758	0.053	$(1.43 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТЭФ)(Бфен)]	$1.45 \cdot 10^{-2}$	0.000565	0.039	$(1.45 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
	[VO(ДТБФ)(Фен)]	$1.39 \cdot 10^{-2}$	0.000583	0.042	$(1.39 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$

**Определение ванадия в растениях.** К числу продуктов, которые содержат ванадий, относят: картофель, ячмень, рис, фасоль, гречиху, зеленый салат и др. Способ сухой минерализации основан на полном разрушении органических веществ путем сжигания проб растений (масса пробы  $m = 10$  г) в муфельной печи при контролируемом температурном режиме [241, с.452]. Охлажденную золу смачивают по каплям  $\text{HNO}_3$  (1:1), упаривают на водяной бане, помещают в муфельную печь, доводят ее температуру до  $300^\circ\text{C}$  и придерживают 30 мин. Золу в тигле осторожно смачивают 1М  $\text{HCl}$ , затем приливают 3 мл этого раствора. Мешающее влияние  $\text{Fe(III)}$  устраняют добавлением ортофосфат иона,  $\text{Cu(II)}$ -добавлением  $\text{KI}$ . а  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  - добавлением комплексона III. Создают оптимальный рН и ванадий определяют по разработанным методикам. Правильность результатов по методике проверена методом добавок (табл. 8.16).

**Таблица 8.16**

Результаты определения ванадия в растениях ( $n=6, p=0.95$ )

	Методики	$\bar{X}, \text{мг/кг}$	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Рис	8-Гидроксихинолин	1.12	0.048	0.043	$1.12 \pm 0.05$
	Формальдоксим	1.14	0.068	0.060	$1.14 \pm 0.07$
	ДТПФ+Ан	1.15	0.044	0.038	$1.15 \pm 0.05$
	ДТПФ+мАн	1.12	0.050	0.045	$1.12 \pm 0.05$
	ДТФ+АФ <sub>3</sub>	1.12	0.054	0.048	$1.12 \pm 0.06$
Картофель	8-Гидроксихинолин	6.14	0.304	0.051	$6.14 \pm 0.32$
	Формальдоксим	6.10	0.244	0.040	$6.10 \pm 0.25$
	Фосфорновольфрамный	6.15	0.234	0.038	$6.15 \pm 0.24$
	ДТПФ+Ан	6.11	0.180	0.029	$6.11 \pm 0.19$
	ДТПФ+мАн	6.13	0.272	0.045	$6.13 \pm 0.29$
	ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	6.05	0.220	0.036	$6.05 \pm 0.23$
Морковь	ДТБФ+Ан	6.10	0.150	0.025	$6.10 \pm 0.16$
	8-Гидроксихинолин	1.00	0.033	0.033	$1.00 \pm 0.034$
	ДТПФ+Ан	0.98	0.041	0.042	$0.98 \pm 0.043$
Фасоль	ДТПФ+мАн	1.02	0.042	0.042	$1.02 \pm 0.044$
	8-Гидроксихинолин	1.82	0.071	0.039	$1.82 \pm 0.075$
Ячмень	ДТБФ+Ан	1.85	0.068	0.037	$1.82 \pm 0.072$
	8-Гидроксихинолин	1.69	0.046	0.027	$1.69 \pm 0.048$
	ДТБФ+Ан	1.71	0.055	0.032	$1.71 \pm 0.063$

**Определение ванадия в алуните.** Навеску тонко измельченного алунита (3 г) помещали в термостойкий стакан, добавляют 40 мл 5%-ного раствора  $\text{NaOH}$  и 1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагревали до кипения и кипятят еще 10 минут до

полного удаления избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор отфильтровывали в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 20 мл конц.  $\text{HCl}$  и по охлаждению объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В аликвотной части раствора содержание ванадия находят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях. Содержание ванадия в алуните определяли также 8-гидроксихинолиновым и формальдоксимным методами (табл. 8.17)

**Определение ванадия в нефти и продуктах ее переработки.** Неорганические элементы содержатся в сырой нефти в микроколичествах, в основном в виде органических комплексных соединений. Содержания некоторых металлов являются показателями качества и эксплуатационных характеристик нефти. Информация о содержании металлов в нефти и нефтепродуктах очень важна не только для нефтепереработки, но и для экологического мониторинга и геологических исследований [270, с.137]. Для определения содержания ванадия в нефти и продуктах его переработки (мазут и гудрон) в фарфоровую чашку с диаметром 90 мм берут навеску 40 г испытуемого топлива (в случае мазута 20 г, а в случае гудрона 10 г) и сжигают в соответствии ГОСТ 1461-75. После обработки золы отбирают аликвотные части и прибавляют к ним одинаковые объемы сульфата ванадила (30 мкг  $\text{V(IV)}$ ). Содержание ванадия определяют по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях. Разработанные методики определения ванадия контролируют формальдоксимным и 8-гидроксихинолиновым методами. Правильность и воспроизводимость определения ванадия в нефти и продуктах ее переработки показана в табл. 8.17.

**Определение ванадия в сталях.** Навеску стали (около 1г) при нагревании растворяют в 10 мл смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  в соотношении 3:1. После полного растворения добавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и полученный раствор выпаривают до прекращения выделения паров  $\text{SO}_3$ . Прибавляют 20-30 мл воды, 2-3 капли 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и подогревают до кипения. Нерастворимый осадок отфильтровывают через сухой бумажный фильтр, осадок промывают дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл и после охлаждения разбавляют дистиллиро-

ванной водой до метки. Аликвотную часть полученного раствора переводят в делительную воронку и содержание ванадия определяют по разработанным экстракционно-спектрофотометрическим методам. Результаты определения ванадия в сталях и статистическая обработка полученных данных представлены в табл.8.17.

**Определение ванадия в сплавах.** Навеску сплава (0.2 г) растворяют в 10 мл конц.  $H_2SO_4$  при нагревании в мерной колбе емкостью 25 мл. В раствор по каплям добавляют конц.  $HNO_3$  до исчезновения фиолетовой окраски. Нагревают до прекращения выделения  $SO_3$ . После охлаждения раствор разбавляют дистиллированной водой до метки. В аликвотной части определяют содержание ванадия. Результаты определения ванадия в сплавах и статистическая обработка полученных данных представлены в табл.8.17.

**Таблица 8.17**

Результаты определения ванадия в различных объектах ( $n=6, p=0.95$ )

Методики	$\bar{X}, \%$	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	2	3	4	5
<i>Нефть (грязевая сонка СК № 416)</i>				
8-Гидроксихинолин	$6.30 \cdot 10^{-5}$	0.000001575	0.025	$(6.30 \pm 0.165) \cdot 10^{-5}$
Формальдоксим	$6.28 \cdot 10^{-5}$	0.000002763	0.044	$(6.28 \pm 0.290) \cdot 10^{-5}$
ДТБФ+Фен	$6.35 \cdot 10^{-5}$	0.000002095	0.033	$(6.35 \pm 0.220) \cdot 10^{-5}$
ДТМФ+АФ <sub>1</sub>	$6.35 \cdot 10^{-5}$	0.000001778	0.028	$(6.35 \pm 0.186) \cdot 10^{-5}$
ДТЭФ+АФ <sub>2</sub>	$6.24 \cdot 10^{-5}$	0.000001809	0.029	$(6.24 \pm 0.190) \cdot 10^{-5}$
ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	$6.18 \cdot 10^{-5}$	0.000002904	0.047	$(6.18 \pm 0.220) \cdot 10^{-5}$
ДТБФ+Ан	$6.15 \cdot 10^{-5}$	0.000002398	0.039	$(6.15 \pm 0.252) \cdot 10^{-5}$
<i>Мазут</i>				
8-Гидроксихинолин	$2.51 \cdot 10^{-3}$	0.0000452	0.018	$(2.51 \pm 0.047) \cdot 10^{-3}$
Формальдоксим	$2.48 \cdot 10^{-3}$	0.000050	0.020	$(2.48 \pm 0.052) \cdot 10^{-3}$
ДТЭФ+АФ <sub>1</sub>	$2.48 \cdot 10^{-3}$	0.000057	0,023	$(2.48 \pm 0,061) \cdot 10^{-3}$
ДТБФ+АФ <sub>2</sub>	$2.43 \cdot 10^{-3}$	0.000078	0,032	$(2.43 \pm 0,081) \cdot 10^{-2}$
ДТБФ+АФ <sub>3</sub>	$2.38 \cdot 10^{-3}$	0.000056	0,025	$(2.38 \pm 0,062) \cdot 10^{-2}$
<i>Гудрон</i>				
8-Гидроксихинолин	$4.25 \cdot 10^{-2}$	0.00119	0.028	$(4.25 \pm 0.125) \cdot 10^{-2}$
Формальдоксим	$4.18 \cdot 10^{-2}$	0.00163	0.039	$(4.18 \pm 0.171) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+АФ <sub>1</sub>	$4.27 \cdot 10^{-2}$	0.00120	0.029	$(4.27 \pm 0.125) \cdot 10^{-2}$
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	$4.18 \cdot 10^{-2}$	0.00146	0.035	$(4.18 \pm 0.153) \cdot 10^{-2}$
ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	$4.25 \cdot 10^{-2}$	0.00178	0.042	$(4.25 \pm 0.187) \cdot 10^{-2}$

1	2	3	4	5
<i>Алунит</i>				
8-Гидроксихинолин	0.031	0.00081	0.026	0.031±0.00084
Формальдоксим	0.032	0.00109	0.034	0.032±0.00114
ДТФ+АФ <sub>1</sub>	0.029	0.00072	0.025	0.029±0.00076
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	0.030	0.00087	0.029	0.030±0.00090
ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	0.033	0.00112	0.034	0.033±0.00120
<i>Сталь-246 (0.17%)</i>				
8-Гидроксихинолин	0.15	0.00525	0.035	0.15±0.0055
Формальдоксим	0.19	0.00722	0.038	0.19±0.0076
ДТПФ+Ан	0.17	0.00578	0.034	0.17±0.0060
ДТПФ+мАн	0.16	0.00464	0.029	0.16±0.0048
ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	0.18	0.00666	0.037	0.18±0.0070
<i>Сталь-218 (0.49%)</i>				
8-Гидроксихинолин	0.47	0.01739	0.037	0.47±0.019
Формальдоксим	0.48	0.01728	0.036	0.48±0.018
ДТПФ+Ан	0.49	0.01715	0.035	0.49±0.018
ДТПФ+мАн	0.48	0.01344	0.028	0.48±0.014
ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	0.47	0.01081	0.023	0.47±0.011
<i>Сплав-СО-Н-10 (1.61%)</i>				
8-Гидроксихинолин	1.59	0.0509	0.032	1.59±0.053
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	1.62	0.0680	0.042	1.62±0.071
ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	1.61	0.0499	0.031	1.61±0.052
ДТБФ+АФ <sub>8</sub>	1.58	0.0379	0.024	1.58±0.0398
<i>Сплав С-34<sup>а</sup> (0.56%)</i>				
8-Гидроксихинолин	0.60	0.029	0.048	0.60±0.03
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	0.58	0.021	0.036	0.58±0.022
ДТЭФ+БФен	0.56	0.022	0.039	0.56±0.023
ДТБФ+ДФГ	0.57	0.024	0.042	0.57±0.025
ДТБФ+АФ <sub>8</sub>	0.59	0.0171	0.029	0.57±0.018

**Определение ванадия в воде.** В природных водах ванадий находится в неактивной комплексной форме. Его определение возможно только после полного кислотного разложения проб с окислением имеющихся в них органических соединений. Водопроводную воду отстаивают в течение двух суток. Пробу объемом 1 л подкисляют 3.0 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и концентрировали упариванием до 20 мл. После охлаждения отфильтровывают в колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть этого раствора в делительную воронку и определяют содержание ванадия. Результаты определения приведены в табл. 8.18.

Таблица 8.18

Результаты определения ванадия в воде ( $n=6, p=0,95$ )

Добавлено V, (мкг/мл)	Найдено V, (мкг/мл)		S	S <sub>r</sub>
	Известный метод	Предложенный метод		
1.0	1.05	1.06±0.031	0.03	0.028
2.0	2.06	2.07 ± 0.08	0.08	0.037
3.0	3.05	3.09 ±0.09	0.09	0.029

**Определение V(II) и V(IV) при их совместном присутствии.** Как указали ранее, окраски РЛК V(II) и V(IV) развиваются неодинаково. В случае V(II) в оптимальных условиях равновесие в системе достигается за 20 минут после смешивания реагентов, тогда как РЛК V(IV) образуются сразу после одноминутного интенсивного встряхивания. Для достижения максимальной оптической плотности достаточно 2 минуты. Кроме того РЛК V(II) образуются в более кислой среде, чем V(IV). На этой основе разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения V(II) и V(IV) при их совместном присутствии. С этой целью готовили смесь кислых растворов V(II) и V(IV) в среде CO<sub>2</sub>. Отбирали аликвотную часть в пробирки с притертыми пробками, в которых находились необходимые количества ДТМФ и Ан. После тщательного встряхивания сразу экстрагировали образующийся комплекс V(IV). Далее измеряли оптическую плотность экстракта. К водной фазе добавляли необходимые количества ДТМФ и Ан, создавали оптимальный pH и экстрагировали в отдельности комплекс V(II). Результаты представлены в табл. 8.19.

Таблица 8.19

Определение V(II) и V(IV) при их совместном присутствии

Взято, в мкг		Найдено			
V(II)	V(IV)	V(II)		V(IV)	
		мкг	%	мкг	%
20	30	20.5	102.5	30,8	102.7
20	30	19.6	98.0	29.5	98.3
20	30	20.8	104.0	29.2	97.3
20	30	20.5	102.5	30.5	102
20	30	19.8	99.0	29.3	97.7

## 8.5. Определение ниобия и тантала в природных и промышленных материалах

Исследование образования и экстракции РЛК Nb(V) и Ta(V), а также установление физико-химических и аналитических характеристик этих соединений составили основу для разработки новых эффективных методик экстракционно-спектрофотометрического определения. Предложенные методики определения Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам проверены при определении их в стали различной марки и при их совместном присутствии.

**Определение ниобия(V) в сталях.** Навеску стали 0.2 г растворяют в 20 мл  $H_2SO_4$  (1:1), окисляют несколькими каплями конц.  $HNO_3$  и дважды упаривали до выделения паров  $SO_3$ . Выпавшие соли растворяют в 20 мл 15%-ной винной кислоты при нагревании, раствор охлаждают, доводят водой до 100 мл в мерной колбе, перемешивают и отфильтровывают. Аликвотную часть 5 мл помещали в делительную воронку, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора гидроксиламина, 1мл 3%-ной аскорбиновой кислоты и по разработанным методикам определяли ниобий. Содержание ниобия определяли также бромпирогаллоловым красным. Результаты определения представлены в табл. 8.20.

**Определение тантала(V) в сталях.** Навеску стали 0.1 г растворяют в 20 мл смеси конц.  $HCl$  и  $HNO_3$  (1:3) и нагревают раствор досуха. Остаток растворяли в 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и нагревают до прекращения выделения  $SO_3$ . После охлаждения раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Отбирают аликвотную часть, добавляют 2 мл 0.5 %-ного раствора комплексона III и 1мл 10%-ного раствора  $NH_4F$  для устранения влияния мешающих ионов. Содержание тантала определяют по прописи построения градуировочного графика. Разработанные методики определения тантала контролировали фотометрическими методами с применением 4-(2-пиридилазо)-резорцина и пирогаллола. Результаты определения представлены в табл. 8.20.

Таблица 8.20

Результаты определения ниобия и тантала в сталях ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

Марка стали	Методика	$\bar{X}$ , %	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_P \cdot S}{\sqrt{n}}$
СВТ-2(0,012%Nb)	Бромпирогаллол красный	$1.29 \cdot 10^{-2}$	0.025	$(1.29 \pm 0.034) \cdot 10^{-2}$
	Роданид	$1.28 \cdot 10^{-2}$	0.027	$(1.28 \pm 0.029) \cdot 10^{-2}$
	ДТФ+Ан	$1.24 \cdot 10^{-2}$	0.023	$(1.24 \pm 0.028) \cdot 10^{-2}$
	ДТФ+мАн	$1.23 \cdot 10^{-2}$	0.022	$(1.23 \pm 0.031) \cdot 10^{-2}$
	ДТФ+дАн	$1.24 \cdot 10^{-2}$	0.023	$(1.24 \pm 0.037) \cdot 10^{-2}$
СВТ-3(0,029%Nb)	Бромпирогаллол красный	$3.14 \cdot 10^{-2}$	0.028	$(3.14 \pm 0.30) \cdot 10^{-2}$
	Роданид	$3.10 \cdot 10^{-2}$	0.027	$(3.10 \pm 0.27) \cdot 10^{-2}$
	ДТФ+Ан	$2.84 \cdot 10^{-2}$	0.028	$(2.84 \pm 0.080) \cdot 10^{-2}$
	ДТФ+мАн	$2.85 \cdot 10^{-2}$	0.019	$(2.85 \pm 0.057) \cdot 10^{-2}$
	ДТЭФ+ДФГ	$2.79 \cdot 10^{-2}$	0.030	$(2.79 \pm 0.087) \cdot 10^{-2}$
	ДТПФ+ДФГ	$2.98 \cdot 10^{-2}$	0.035	$(2.98 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$
СО№231(0.37% Nb)	Бромпирогаллол красный	0.362	0.042	$0.362 \pm 0.016$
	Роданид	0.380	0.037	$0.380 \pm 0.015$
	ДТФ+Ан	0.358	0.036	$0.362 \pm 0.013$
	ДТФ+мАн	0.365	0.029	$0.380 \pm 0.011$
	ДТЭФ+АФ <sub>3</sub>	0.372	0.032	$0.372 \pm 0.012$
СО№231 <sup>о</sup> (0.37% Nb)	Бромпирогаллол красный	0.365	0.029	$0.380 \pm 0.011$
	Роданид	0.372	0.032	$0.372 \pm 0.012$
	ДТБФ+мАн	0.380	0.037	$0.380 \pm 0.015$
	ДТБФ+дАн	0.358	0.036	$0.362 \pm 0.013$
СО№160-б(0.99% Ta)	Бромпирогаллол красный	1.03	0.045	$1.03 \pm 0.05$
	Роданид	1.07	0.042	$1.07 \pm 0.05$
	ДТФ+Ан	1.05	0.033	$1.05 \pm 0.04$
	ДТФ+мАн	0.97	0.037	$0.97 \pm 0.04$
СВТ-1(0.017%Ta)	Пирогаллол	0.017	0.029	$(0.017 \pm 0.052) \cdot 10^{-2}$
	Бромпирогаллол красный	0.018	0.031	$(0.018 \pm 0.059) \cdot 10^{-2}$
	ДТМФ+Ан	0.016	0.018	$(0.016 \pm 0.031) \cdot 10^{-2}$
	ДТБФ+дАн	0.018	0.019	$(0.018 \pm 0.035) \cdot 10^{-2}$
СВТ-1(0.147%Ta)	Пирогаллол	0.145	0.025	$0.146 \pm 0.0031$
	ДТПФ+дАн	0.145	0.023	$0.145 \pm 0.0027$

СО№ 160-б: С-0.090%, Si-0.610%, Mn-1.08%, S-0.008, P-0.020%, Cr-18.490%, Ni-13.070%, Nb-0.99%.

**Определение ниобия и тантала при их совместном присутствии.** К анализируемому раствору, содержащему ниобий и тантал, прибавляют 4-6 мл 2%-ного тартрата аммония (в зависимости от содержания тантала), разбавляют водой до 15 мл и нагревали до кипения. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, вводят 1 мл ацетатного буферного раствора (рН 4), 2 мл 0.01 М ДТФ, 2 мл 0.01 М Ам, 1мл хлороформ, разбавляют до метки водой и через 10 мин. измеряют светопоглощения при 490 нм. Содержание ниобия на-



ходят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях. При определении тантала в присутствии ниобия в качестве маскирующего реагента используют 3-5 мл 3 %-ного раствора лимоннокислого натрия (в зависимости от содержания ниобия). Результаты определения приведены в табл. 8.21.

**Таблица 8.21**

Результаты определения ниобия(V) и тантала(V) при их совместном присутствии ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

Методика определения	Взято, в мкг		Мольное отношение Nb: Ta	Найдено Nb, мкг	$S_r$
	Nb	Ta			
ДТФ+мАн	50	490	1:5	49.1	0.035
ДТМФ+Ан	50	490	1:5	51.0	0.026
ДТЭФ+Ан	30	580	1:10	30.3	0.035
ДТЭФ+АФ <sub>3</sub>	30	875	1:15	30.2	0.039
ДТБФ+Ан	20	780	1:20	20.5	0.048
ДТБФ+о-АмРу	20	980	1:25	19.8	0.025

### **8.6. Определение молибдена и вольфрама в природных и промышленных материалах**

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методики определения молибдена и вольфрама с ДФ и Ам проверены при определении их в сталях различных марок, растениях, почвах и питьевой воде. Разработана методика определения вольфрама в присутствии молибдена. Для метрологической оценки разработанных методик молибдена в стандартных растворах с ДФ и Ам выполнена серия определений по каждой методике при  $n=5$ . Полученные результаты обработаны методами математической статистики [63, с.225] и представлены в табл. 8.22.

**Определение молибдена и вольфрама в растениях.** Молибден один из десяти биологически активных химических элементов. Он принимает участие в азотном обмене, стимулирует биосинтез нуклеиновых кислот и белков, увеличивает содержание хлорофилла и витаминов в растительных организмах и необходим им в течение всей жизни. Отсутствие в рационе питания молибдена отрицательно сказывается на росте домашнего скота. Нарушение баланса молибдена в организме человека приводит к заболеваниям обмена веществ и гор-

мональным расстройством. Вольфрам способен замещать молибден как у животных, так и у растений, а также в составе бактерий. При избыточном поступлении вольфрама в растениях развиваются симптомы молибденовой недостаточности: накапливается большое количество нитратов, развивается хлороз (вначале по краям листьев, затем - между жилок, что сопровождается коричневым некрозом; при этом закручиваются кончики листьев, а черешки изгибаются). Поэтому актуальна задача определения молибдена и вольфрама.

**Таблица 8.22**

Метрологическая характеристика экстракционно-фотометрических определений молибдена(VI) с ДФ и Ам в стандартных растворах (взято 30 мкг Мо(VI),  $V_B = 20$  мл,  $V_0 = 5$  мл,  $n=6$ ;  $P = 0.95$ ).

Молибден определен в виде	Метрологическая характеристика					
	$\bar{X}$ , мкг	$S^2$	S	$S_r$	$\epsilon$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](мАнН) <sub>2</sub>	19.3	0.025	0.16	0.008	0.17	19,3±0.17
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	19.8	0.018	0.13	0.007	0.14	19.8±0.14
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](о-толН) <sub>2</sub>	20.4	0.078	0.28	0.013	0.30	20.4±0.30
[MoO(OH)(ДФ) <sub>2</sub> ](п-толН) <sub>2</sub>	20.0	0.017	0.13	0.006	0.14	20.0±0.14
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	19.4	0.048	0.22	0.011	0.23	19.4±0.23
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	20.3	0.056	0.23	0.011	0.24	20.3±0.24
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](п-толН) <sub>2</sub>	20.6	0.038	0.19	0.009	0.20	20.6±0.20
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	19.2	0.078	0.28	0.014	0.29	19.2±0.29
[MoO(OH)(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )	19.8	0,014	0.12	0.006	0.13	19.8±0.13
[MoO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	19.6	0.039	0.20	0.010	0.21	19.6±0.21
[MoO(OH)(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](о-толН) <sub>2</sub>	19.7	0.085	0.29	0.015	0.30	19.7±0.30
[MoO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	20.0	0.047	0.22	0.011	0.22	20.0±0.22
[MoO(OH)(ДТПФ) <sub>2</sub> ](п-ФДАН) <sub>2</sub>	19.5	0.057	0.24	0.012	0.25	19.5±0.25
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	19.3	0.029	0.17	0.008	0.18	19.3±0.18
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](о-толН) <sub>2</sub>	19.4	0.018	0.13	0.007	0.14	19.4±0.14
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](п-толН) <sub>2</sub>	19.5	0.051	0.23	0.012	0.24	19.5±0.24
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	19.6	0.019	0.14	0.007	0.20	19.6±0.20
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](БАН) <sub>2</sub>	19.5	0.048	0.22	0.011	0.23	19.5±0.23
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>4</sub> Н <sub>2</sub> )	19.7	0.041	0.20	0.010	0.21	19.7±0.21
[MoO(OH)(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	20.2	0.016	0.13	0.006	0.14	20.2±0.14

К 20 г высушенного при 100 °С навеску растительного происхождения в фарфоровой чашке прибавляют 5 мл этанола и поджигали. Полученный остаток растворяют в 10 мл 1М раствора HNO<sub>3</sub> и нагревают до прекращения выделения оксидов азота. Затем чашку нагревают 2-5 мин в муфельной печи при 450-500 °С. Полученную золу растворяют в 10 мл 0.1 М раствора HCl, отфильтровывают в мерную колбу на 50 мл и разводят до метки дистиллированной водой. В

аликвотных частях определяют содержание молибдена и вольфрама. Результаты определения приведены в табл. 8.23.

**Таблица 8.23**

Результаты определений молибдена и вольфрама в растениях.  $n=5$ ,  $P=0.95$

Растение	Метод	Найдено Mo(W), мг/кг	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Результаты определений молибдена					
Ячмень	Толуол-3,4-дитиол	0.139	0.00611	0.044	0.139±0.007
	8-Меркаптохинолин	0.141	0.00677	0.048	0.141±0.008
	ДТМФ+Ан	0.140	0.00462	0.033	0.140±0.0053
	ДТБФ+мАн	0.134	0.00335	0.025	0.134±0.0038
	ДТБФ+дАн	0.142	0.00596	0.042	0.142±0.0068
Пшеница	Толуол-3,4-дитиол	0.238	0.00666	0.028	0.238±0.0077
	8-меркаптохинолин	0.239	0.01075	0.045	0.239±0.0124
	ДТМФ+Ан	0.238	0.007854	0.033	0.238±0.0090
	ДТБФ+мАн	0.241	0.008435	0.035	0.241±0.0097
	ДТБФ+дАн	0.237	0.009954	0.042	0.237±0.0114
Горох	Толуол-3,4-дитиол	0.84	0.02436	0.029	0.84±0.0280
	8-меркаптохинолин	0.85	0.0306	0.036	0.85±0.0352
	ДТМФ+Ан	0.86	0.0301	0.035	0.86±0.0346
	ДТБФ+мАн	0.82	0.02296	0.028	0.82±0.0264
	ДТБФ+дАн	0.86	0.0275	0.032	0.86±0.0316
Рись	Толуол-3,4-дитиол	0.26	0.00806	0.031	0.26±0.0092
	8-меркаптохинолин	0.28	0.00728	0.026	0.28±0.0084
	ДТМФ+Ан	0.26	0.00962	0.037	0.26±0.0101
	ДТБФ+мАн	0.28	0.01288	0.046	0.28±0.0148
	ДТБФ+дАн	0.29	0.0116	0.040	0.29±0.0133
Фасоль	Толуол-3,4-дитиол	0.39	0.0104	0.026	0.39±0.0116
	ДТМФ+Ан	0.37	0.0103	0.028	0.37±0.0119
	ДТМФ+Ан	0.40	0.0116	0.029	0.40±0.0133
Результаты определений вольфрама					
Капуста белокочанная	Толуол-3,4-дитиол	0.139	0.0061	0.044	0.139±0.0064
	8-меркаптохинолин	0.141	0.0070	0.050	0.141±0.0074
	ДТМФ+Ан	0.140	0.0046	0.033	0.140±0.0048
	ДТБФ+мАн	0.134	0.0033	0.025	0.134±0.0033
	ДТБФ+дАн	0.142	0.0060	0.042	0.142±0.0063
Капуста красная	Толуол-3,4-дитиол	0.84	0.047	0.056	0.84±0.05
	8-меркаптохинолин	0.85	0.038	0.045	0.85±0.04
	ДТМФ+Ан	0.86	0.030	0.035	0.86±0.031
	ДТБФ+мАн	0.82	0.023	0.028	0.82±0.024
	ДТБФ+дАн	0.86	0.027	0.032	0.86±0.029

**Определение молибдена и вольфрама в почвах.** Тонко измельченную в агатовой ступке 0.5 г навеску почвы (светло-каштанового цвета), взятой из прикаспийской зоны прокаливают в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения навеску обрабатывают и растворяют в графитовой чашке при темпера-

туре 50-60 °С смесью 16 мл конц HF, 5 мл конц HNO<sub>3</sub> и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка фтороводорода в раствор 3 раза прибавляют по 8 мл конц. HNO<sub>3</sub> и каждый раз упаривают до 5-6 мл. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и объем доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переводят в делительную воронку и определяют содержание молибдена и вольфрама. Разработанные методики определения молибдена и вольфрама в почвах контролируют 8-оксихинолиновым и 8-меркаптохинолиновым методами. Результаты определения представлены в табл. 8.24. При определении молибдена мешающее влияние вольфрама устраняли лимонной кислотой, а при определении вольфрама мешающее влияние молибдена - оксалат ионом.

**Таблица 8.24**

Результаты определения молибдена и вольфрама в почвах (глубина разреза 10-20 см, n=6, P=95)

Метод	$\bar{X}$ , %	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
<i>Результаты определения молибдена</i>				
<i>образец 1</i>				
8-Меркаптохинолин	0.46	0.028	0.061	0.46±0.030
8-Оксихинолин	0.46	0.023	0.050	0.46±0.025
ДТМФ+мАн	0.43	0.013	0.030	0.43±0.014
ДТМФ+дАн	0.44	0.018	0.041	0.44±0.018
<i>образец 2</i>				
8-Меркаптохинолин	0.53	0.026	0.049	0.53±0.028
8-Оксихинолин	0.52	0.031	0.059	0.52±0.033
ДТМФ+мАн	0.46	0.014	0.030	0.46±0.015
ДТМФ+дАн	0.47	0.010	0.021	0.47±0.011
<i>Результаты определения вольфрама</i>				
<i>образец 1</i>				
8-Меркаптохинолин	0.46	0.028	0.06	0.46±0.030
8-Оксихинолин	0.46	0.023	0.05	0.46±0.025
ДТМФ+мАн	0.43	0.013	0.03	0.43±0.014
ДТМФ+дАн	0.44	0.018	0.04	0.44±0.018
<i>образец 2</i>				
8-Меркаптохинолин	0.53	0.026	0.05	0.53±0.028
8-Оксихинолин	0.52	0.031	0,06	0.52±0.033
ДТМФ+мАн	0.46	0.014	0,03	0.46±0.015
ДТМФ+дАн	0.47	0.010	0,02	0.47±0.011

**Определение вольфрама в присутствии молибдена.** К анализируемому раствору, содержащему вольфрам и молибден, прибавляли 0.1-0.5 мл 0.1 М рас-

твора ЭДТА (в зависимости от содержания молибдена), 1 мл 2.5 М  $H_2SO_4$ , 0.02-0.05 г  $N_2H_4 \cdot 2HCl$ , разбавляют водой до 15 мл и нагревали до кипения. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, вводят 1 мл ацетатного буферного раствора (рН 5), 2 мл 0.01М ДФ, 2 мл 0.01М Ам, 0.25-1.0 мл 0.01 М  $ZnSO_4$  (для связывания избытка ЭДТА), 1 мл хлороформа, разбавляют до метки водой и через 10 мин. измеряют оптическую плотность при 490 нм. Содержание вольфрама находят по градуировочному графику. Результаты опытов приведены в табл. 8.25.

**Таблица 8.25**

Определение вольфрама в присутствии молибдена (n=6, p=0.95)

Методика определения	Взято, в мкг		Молярное отношение W: Mo	Найдено W, мкг	$S_r$
	W	Mo			
ДФ+Ан	40	200	1:10	41.0	0.028
ДФ+дАн	40	400	1:15	39.0	0.028
ДТМФ+Дип	20	500	1:25	20.2	0.035
ДТМФ+Фен	20	600	1:30	20.5	0.019
ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	20	800	1:40	19.6	0.018

**Определение молибдена в сталях.** Навеску стали (0.1г) растворяют при нагревании в 10 мл  $H_2SO_4$  (1:4). Добавляют 2 мл смеси конц.  $HCl$  и  $HNO_3$  (1:3) и нагревают до прекращения выделения окислов азота. Отфильтровывают нерастворимый осадок и фильтрат переводят в мерную колбу емк. 50 мл. После охлаждения раствор разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку, добавляют 1 М  $HCl$  до получения рН 4 и 2.0 мл 0.01 М ДТМФ. После тщательного перемешивания прибавляют 2.2 мл 0.01 М Ам. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, водной фазы - до 20 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивают в течение 2 мин. Через 5 минут органическую фазу отделяют от водной и измеряют светопоглощение при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм. Результаты экспериментов представлены в табл. 8.26.

**Определение вольфрама в сталях.** 1 г стали растворяют в  $HCl$  (1:1). Добавляют несколько капель конц.  $HNO_3$ . После растворения добавляют 60 мл горячей воды, 5 мл  $HCl$  (1:1) и кипятят в течение 5 мин. Полученный осадок  $H_2WO_4$  отфильтровывают через фильтровальную бумагу с синей лентой. Оса-

док промывают дистиллированной водой до удаления  $\text{Cl}^-$ -ионов.  $\text{H}_2\text{WO}_4$  растворяют в растворе 0.5 М NaOH. После охлаждения раствор переносят в колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. В аликвотной части содержание  $\text{W(V)}$  определяют по разработанным экстракционно-спектрофотометрическим методикам по прописи, описанной при построении градуировочных зависимостей. Результаты экспериментов представлены в табл. 8.26. Полученные результаты определения вольфрама в сталях подтверждают высокую надежность разработанных методик.

**Таблица 8.26**

Результаты определений молибдена и вольфрама в сталях.  $n=5$ ,  $P=0.95$ .

Метод	Анализируемый объект	Найдено Mo, %	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	2	3	4	5	6
Результаты определений молибдена					
Толуол-3,4-дитиол	Сталь ЭИ-69	0.410	0.014	0.034	0.410±0.016
	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.193	0.008	0.041	0.193±0.009
	Сталь ЭИ-415	0.542	0.016	0.029	0.542±0.019
	69 <sup>б</sup>	2.093	0.056	0.027	2.093±0.065
	69 <sup>в</sup>	1.16	0.038	0.033	1.16±0.044
ДТМФ+АФ <sub>1</sub>	Сталь ЭИ-69	0.40	0.010	0.025	0.40±0.0115
	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.192	0.0054	0.028	0.192±0.006
	Сталь ЭИ-415	0.535	0.0187	0.035	0.535±0.021
	69 <sup>б</sup>	2.125	0.0913	0.043	2.125±0.105
	69 <sup>в</sup>	1.18	0.0429	0.039	1.18±0.049
ДТМФ+Дип	Сталь ЭИ-69	0.39	0.0117	0.043	0.39±0,020
	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.191	0.0051	0.027	0.191±0.006
	Сталь ЭИ-415	0.561	0.018	0.032	0.561±0.02
	69 <sup>б</sup>	2.114	0.055	0.026	2.114±0.063
	69 <sup>в</sup>	1.16	0.0406	0.035	1.16±0.047
ДТЭФ+ДФГ	Сталь ЭИ-69	0.41	0.012	0.029	0.41±0.014
	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.192	0.007	0.037	0.192±0.008
	Сталь ЭИ-415	0.543	0.0184	0.034	0.543±0.021
	69 <sup>б</sup>	2.095	0.084	0.040	2.095±0.096
	69 <sup>в</sup>	1.17	0.028	0.024	1.17±0.032
ДТПФ+n-ФДА	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.192	0.0069	0.036	0.192±0.008
	Сталь ЭИ-415	0.552	0.0149	0.027	0.552±0.017
	69 <sup>б</sup>	2.087	0.0584	0.028	2.087±0.067
	69 <sup>в</sup>	1.15	0.0471	0.041	1.15±0.0542
ДТБФ+АФ <sub>4</sub>	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.194	0.0087	0.045	0.194±0.010
	Сталь ЭИ-415	0.552	0.0143	0.026	0.552±0.0165
ДТБФ+АФ <sub>8</sub>	Сталь 8хф(С 16 <sup>б</sup> )	0.190	0.0055	0.029	0.190±0.0063

1	2	3	4	5	6
Результаты определений вольфрама					
Толуол-3,4-дитиол	Сталь 339, W-0,183%	0.186	0.011	0.06	0.186±0.012
ДТБФ+мАн	Сталь 339, W-0,183%	0.182	0.009	0.05	0.182±0.009
ДТБФ+дАн	Сталь 339, W-0,183%	0.181	0.007	0.04	0.181±0.008
Состав стали, %: ЭИ-69, 0.5 С, 0.6 Мн, 0.8 Si, 17 Cr, 14 Ni, 2.5 W, 0.4 Мо, ост. Fe; ЭИ-415, 0.24 С, 0.6 Мн, 0.3 Si, 3.3 Cr, 0.5 Ni, 0.5 W, 0.55 Мо, 0.3 V, ост. Fe; С 16 <sup>б</sup> , 0.752 С, 0.324 Мн, 0.732 Cr, 0.01 P, 0.257 Si, 0.258 Ni, 9.70 Со, 0.639 V, 0.193 Мо, 0.0053 S, 0.0176 В, 0.219 Cu, ост. Fe; 69 <sup>б</sup> , 0.90 Мн, 12.51 Cr, 11.90 Ni, 9.70 Со, 3.03 W, 0.16 V, 2.09 Мо, 0.09 Ti, 4.23 Cu, ост. Fe; 69 <sup>в</sup> , 0.39 Мн, 12.71 Cr, 8.05 Ni, 1.51 V, 1.15 Мо, 0.07 Ti, 4.43 Cu, ост. Fe.					

**Определение молибдена в питьевой воде.** Водопроводную воду отстаивают в течение двух суток. Пробу объемом 1 л подкисляют 3.0 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и концентрируют упариванием до 20 мл. После охлаждения отфильтровывают в колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть этого раствора в делительную воронку и определяют содержание молибдена. Результаты определения приведены в табл. 8.27.

**Таблица 8.27**

Результаты определения молибдена в питьевой воде.  $n=5$ ,  $P=0.95$ .

Метод	Введено, мкг	Найдено, мкг	Найдено в образце, мг/л	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
ДТМФ+дАн	10	13.36	0.084	0.060	0.084±0.072
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	15	18.34	0.083	0.035	0.083±0.044
ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	20	23.20	0.080	0.043	0.080±0.053

### 8.7. Спектрофотометрическое определение урана в природных и промышленных материалах

С увеличением промышленного производства, ростом темпов развития всех отраслей промышленности, предприятия которые являются потенциально опасными объектами для экологической среды, вопросы экологической безопасности на сегодняшний день стоят крайне остро. Особенно опасны для экологии химические предприятия, производящие и использующие различные вредные вещества. Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения урана с ДФ в присутствии ДФГ, Ан, Ру, ТБА, АФ. Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения урана с ДФ и Ам проверены при определении его в стандартных образцах, почве, глине и морской воде и в водах, полученных при выкачивании нефти.

**Определение урана в стандартных образцах.** Навеску 1.0 г образца (содержит 0.0063 %U) растворяют в графитовой чаше в смеси HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:1) при нагревании до прекращения выделения SO<sub>3</sub>. Далее 3-4 раза промывают дистиллированной водой. Добавляют HCl (1:1), переводят в мерную колбу емкостью 50 мл и разводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть раствора (1мл) в делительную воронку и определяют содержание урана. Результаты определения представлены в табл. 8.28.

**Определение урана(VI) в почвах, взятой из промысла и в глине.** Навеску тонко растертую в агатовой ступке (0.5 г почва или 5 г глина) прокаливают в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения навеску обрабатывают и растворяют в графитовой чашке при температуре 50-60 °С смесью 16 мл конц HF, 5 мл конц HNO<sub>3</sub> и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка фтороводорода в раствор 3 раза добавляют по 8 мл конц. HNO<sub>3</sub> и упаривают каждый раз до 5-6 мл. Раствор переводят в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводят до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть раствора помещают в колбу вместимостью 25 мл, добавляют 3 мл насыщенного раствора комплексона III и по разработанным методикам определяют содержание урана. Результаты приведены в табл.8.28.

**Определение урана(VI) в морской воде и в водах, полученных при выкачивании нефти.** Для анализа были взяты четыре разных образца воды: два образца сточной (Азернефтяг НПЗ) и два морской (Г.Баку, Каспийское море) воды. Пробы сточной (0.5 и 1 л) и морской (1.5 и 2 л) вод выпаривают, полученный твердый остаток растворяют в воде. Обрабатывают 2 мл конц. HNO<sub>3</sub>, нагревают при 60-70 °С до полной отгонки HNO<sub>3</sub>. Смесь отфильтровывают и переносят в колбы емкостью 25; 50; 100 и 200 мл соответственно. Растворы доводят до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть (15 мл) помещают в делительную воронку, создают оптимальный pH (pH 3) и по разработанным методикам определяют уран.



Таблица 8.28

Результаты определения урана в различных объектах.  $n=6, P=0.95$

Объект анализа	Метод	$\bar{X}, \%$	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
СГ-1А	1-(2-пиридилазо)-резорцин	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0,07	$(6.6 \pm 0.48) \cdot 10^{-3}$
	Арсеназо-III	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0,06	$(6.8 \pm 0.43) \cdot 10^{-3}$
	ДТФ+дАн	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0,04	$(6.1 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$
	ДТБФ+ДФГ	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0,05	$(6.2 \pm 0.32) \cdot 10^{-3}$
Почва	1-(2-пиридилазо)-резорцин	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0,06	$(9.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$
	Арсеназо-III	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	0,08	$(9.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$
	ДТМФ+дАн	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	0,05	$(9.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
	ДТЭФ+ДФГ	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0,06	$(9.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$
Глина	1-(2-пиридилазо)-резорцин	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0,07	$(5.0 \pm 0.37) \cdot 10^{-4}$
	Арсеназо-III	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0,06	$(4.8 \pm 0.31) \cdot 10^{-4}$
	ДТБФ+дАн	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0,04	$(4.9 \pm 0.20) \cdot 10^{-4}$
	ДТБФ+ДФГ	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0,05	$(4.8 \pm 0.25) \cdot 10^{-4}$

Стандартный образец СГ-1А (альбитизированный гранит 520-84 П) состава, %; 73.36 SiO<sub>2</sub>; 13.84 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.69 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1.41 FeO; 0.05 MgO; 0.14 CaO; 5.46 Na<sub>2</sub>O; 4.14 K<sub>2</sub>O; 0.072 TiO<sub>2</sub>; 0.20 MnO

Результаты определения представлены в табл.8.29. Правильность определения установлена методом добавок.

Таблица 8.29

Результаты определения урана с ДТЭФ и АФ<sub>3</sub> в сточной и морской водах ( $n=5; P=0,95$ ).

Анализируемый объект	Номер образца	Фотометрический метод				Метод добавок			
		$\bar{x}, \text{мг/л}$	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}, \text{мг/л}$	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Сточная вода	1	18.4	0.626	0.034	$18.4 \pm 0.66$	18.5	0.534	0.029	$18.5 \pm 0.56$
	2	17.9	0.698	0.039	$17.9 \pm 0.74$	17.7	0.425	0.024	$17.7 \pm 0.45$
Морская вода	1	6.02	0.230	0.038	$6.02 \pm 0.24$	6.14	0.208	0.034	$6.14 \pm 0.22$
	2	6.13	0.282	0.046	$6.13 \pm 0.29$	6.20	0.267	0.043	$6.20 \pm 0.28$

Разработанные методики определения урана применены к его определению в искусственных смесях, составы которых соответствуют минералам, указанных в табл. 8.30.

Проверку правильности результатов, полученных по предложенным методикам, проводили на модельных растворах по методу «введено-найдено». Результаты проверки приведены в табл. 8.31.

Таблица 8.30

Результаты определения урана в различных объектах.  $n=6, P=95$ 

Минерал	Содержание урана, %	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \%$				
		ДТФ+Ан	ДТЭФ+ДФГ	ДТЭФ+АФ <sub>3</sub>	ДТБФ+ДФГ	Арсеназо+ДФГ
Уранинит	72	71.8±0.28	71.9±0.27	72.5±0.31	71.7±0.28	72.4±0.28
Карнотит	48	48.2±0.23	48.3±0.25	47.9±0.29	48.3±0.23	48.2±0.23
Казолит	40	39.7±0.31	39.8±0.34	40.2±0.21	39.6±0.30	40.3±0.31
Тюямунит	52	51.8±0.29	51.7±0.39	52.2±0.29	51.9±0.23	51.8±0.40
Браннерит	40	40.2±0.24	40.4±0.34	40.3±0.34	39.8±0.24	40.0±0.29
Цейнерит	52	51.8±0.33	51.9±0.32	52.0±0.33	51.7±0.36	51.8±0.28
Отенит	50	49.9±0.28	49.7±0.25	50.2±0.24	50.3±0.28	40.9±0.34
Уранофан	57	57.2±0.35	57.6±0.37	57.3±0.36	57.2±0.40	57.4±0.35
Торбернит	50	49.7±0.29	50.1±0.23	49.8±0.27	49.9±0.29	50.4±0.25
Коффинит	50	50.3±0.21	50.2±0.24	49.1±0.28	50.4±0.21	50.3±0.31

Уранинит  $UO_2, UO_3$ , частично  $ThO_2, CeO_2$ ; карнотит  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot nH_2O$ ; казолит  $PbO \cdot UO_2 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ; тюямунит  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$ ; браннерит  $(U, Ca, Fe, Y, Th)_3Ti_5O_{16}$ ; цейнерит  $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot nH_2O$ ; отенит  $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ; уранофан  $CaO \cdot 2UO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ ; торбернит  $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ; коффинит  $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ .

Таблица 8.31

Результаты определения урана в модельных растворах ( $n=5; P=0,95$ ).

Введено, U мкг	Найдено, U мкг	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	Введено, U мкг	Найдено, U мкг	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
10.00	10.20	0.034	10.20±0.36	30.00	30.15	0.039	30.15±1.23
15.00	15.08	0.045	15.08±0.71	35.00	35.30	0.054	35.30±2.00
20.00	20.25	0.054	20.25±1.14	40.00	40.54	0.049	40.54±2.08
25.00	26.00	0.038	26.00±1.04	50.00	49.68	0.029	49.68±1.51

## 8.8. Определение марганца в природных и промышленных материалах

Содержание марганца является одним из основных показателей при химическом анализе природной воды. Повышенное содержание марганца ухудшает органолептические свойства воды и вредно сказывается на здоровье человека. Кроме того, он в виде ферромарганца применяется для «раскисления» стали при ее плавке. Марганец связывает серу, что также улучшает свойства сталей. Его вводят в бронзы и латуни. Все это обуславливает необходимость определения все меньших количеств марганца в различных объектах.

Как микроэлемент, марганец играет важную роль в жизни животных и растений. В виде микропримесей он содержится в особо чистых материалах.

Марганец и его соединения широко применяются в различных областях техники и медицины. В связи с этим разработана эффективных методов контроля содержания марганца в различных объектах является очень востребованной. Систематическое изучение условий комплексообразования Mn(II) с ДФ и Ам позволило применить данные реагенты для экстракционно-фотометрического определения его в металлическом никеле, водопроводной воде и растениях.

**Определение марганца в металлическом никеле.** Навеску образца (6 г) взвешенную с точностью 0.001 г, растворяют в 30 мл смеси (3:1) конц. соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, растворяют в воде и раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Отбирают аликвотную часть (10 мл), добавляют определенное количество марганца (30 мкг) и в оптимальных условиях экстракционно-фотометрически определяют марганец с ДТМФ и АФ. Результаты спектрофотометрического определения Mn(II) в металлическом никеле приведены в табл.8.32.

**Определение марганца в водопроводной воде.** В колбу заливали 2 л воды и упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в буферном растворе с pH 6 и путем фильтрации переносят в колбу емкостью 50 мл и доводят водой до метки. В аликвотной части (3 мл) в оптимальных условиях экстракционно-фотометрически определяют марганец с ДФ и АФ. Результаты определения Mn(II) в водопроводной воде приведены в табл. 8.32.

**Определение марганца(II) в растениях.** В фарфоровый тигель помещают измельченную навеску растительной пробы (15-25 г), взвешенную с точностью 0.001 г и ставят в холодную муфельную печь повышая ее температуру на 50 °С каждые полчаса, доводят температуру до 500 °С и продолжают минерализацию в течение 5 часов. Охлажденную до комнатной температуры золу смачивают дистиллированной водой, приливают 10 мл 5 М HCl, накрывают тигль часовым стеклом и выдерживают на электрической плитке до ~ 100 °С, в течение 40 мин. После охлаждения тигля нижнюю поверхность часового стекла обмывают над ним небольшим количеством воды. Полученный раствор переносят через воронку в мерную колбу объемом 25 мл. Тигель обмывали бидистилли-

рованной водой и доводят ее раствор до метки. В аликвотной части (10 мл) экстракционно-фотометрически определяют марганца с ДТМФ и АФ в оптимальных условиях. Содержание марганца в растениях вычисляли по формуле

$$Mn, \text{ мг/кг} = \frac{C \cdot V_1}{V_2 \cdot m}$$

где С-количество марганца, мкг, найденная по градуировочному графику;  $V_1$ -объем исходного анализируемого раствора, мл;  $V_2$  - объем аликвоты;  $m$ -навеска пробы растений, г.

**Таблица 8.32**

Результаты спектрофотометрического определения марганца(II) в различных объектах ( $n=6$ ;  $p=0.95$ ).

Анализируемый объект	Методики	Найдено Mn, % ( $10^{-5}$ ) $\bar{x}$	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Металлический никель марки (Н-0)	Формальдоксим	9.85	0.0000394	0.040	$(9.85 \pm 0.41) \cdot 10^{-4}$
	8-Меркаптохинолин	8.94	0.0000402	0.045	$(8.94 \pm 0.42) \cdot 10^{-4}$
	ДТМФ+АФ <sub>1</sub>	9.81	0.0000255	0.026	$(9.81 \pm 0.26) \cdot 10^{-4}$
	ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	9.78	0.0000244	0.025	$(9.78 \pm 0.25) \cdot 10^{-4}$
Водопродовная вода	Формальдоксим	0.020	0.00050	0.025	$0.020 \pm 0.00052$
	8-Меркаптохинолин	0.022	0.00044	0,020	$0.022 \pm 0.00046$
	ДТМФ+АФ <sub>1</sub>	0.0180	0.00023	0.013	$0.0180 \pm 0.00024$
	ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	0.0180	0.00029	0.016	$0.0180 \pm 0.00030$
	ДТМФ+АФ <sub>5</sub>	0.0182	0.00022	0.012	$0.0182 \pm 0.00020$
	ДТМФ+АФ <sub>6</sub>	0.0179	0.00027	0.015	$0.0179 \pm 0.00030$

Результаты спектрофотометрического определения Mn(II) в растениях приведены в табл. 8.33.

**Определение марганца в почвах.** Для извлечения кислоторастворимых форм марганца из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO<sub>3</sub>. Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Если исследуемая вытяжка исходно сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то в ней предварительно разрушали органические вещества. Для этого 20-50 мл исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла,

добавляют 3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и 3 мл конц.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Содержимое упаривают на водяной бане до получения влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1), раствор переносят в делительную воронку. Прибавляют 2-3 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (уд. вес 1.7) для связывания окрашенных ионов железа, а также для предупреждения гидролиза солей, образуемых ионами марганца высшей валентности и определяют содержания  $\text{Mn(II)}$  разработанными методиками (табл. 8.33).

### **8.9. Определение железа в природных и промышленных материалах**

Железо далеко превосходит все остальные переходные элементы по своему значению в биологических системах. Оно играет главную роль в процессах переноса кислорода, а также вместе с молибденом входит в структуру ферментов, катализирующих связывание молекулярного азота. В живых организмах железо является важным микроэлементом, катализирующим процессы обмена кислородом. Недостаток железа приводит к проявлению болезней в живых организмах - хлороз у растений и анемия у животных. Избыток соединения железа откладывается в тканях глаз и легких, вызывая их сидероз [268, с.132].

Железо является одним из важнейших микроэлементов, входящих в состав морской воды, и относится к биогенным элементам. Его повышенное содержание в отдельных акваториях служит показателем загрязненности вод за счет антропогенных факторов [219, с.5].

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения  $\text{Fe(II)}$  с ДФ и Ам проверены при определении его в различных природных и промышленных материалах (почвах, природных водах, мясе, крови, стандартных образцах, фруктах).

Для метрологической оценки разработанных методик железа в стандартных растворах с ДФ и аминами выполнена серия определений по каждой методике при  $n=5$ . Полученные результаты обработаны методами математической статистики [63, с.225] и представлены в табл. 8.34.

Таблица 8.33

Результаты определения марганца(II) в растениях и почвах ( $n = 6, P = 0.95$ )

Анализируемый объект	Методика	Найдено в образце, мг/кг	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Свекла	Формальдоксим	6.8	0.16	0.024	6.8 ± 0.168
	8-Меркаптохинолин	6.6	0.15	0.023	6.6 ± 0.160
	ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	6.51	0.09	0.014	6.51 ± 0.094
	ДТМФ+АФ <sub>6</sub>	6.40	0.10	0.016	6.40 ± 0.105
	ДТЕФ+АФ <sub>2</sub>	6.52	0.10	0.015	6.52 ± 0.10
	ДТЕФ+АФ <sub>3</sub>	6.44	0.11	0.017	6.44 ± 0.12
Баклажан	Формальдоксим	1.9	0.06	0.031	1.9 ± 0.063
	8-Меркаптохинолин	2.1	0.05	0.025	2.1 ± 0.052
	ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	2.2	0.03	0.015	2.2 ± 0.031
	ДТМФ+Фен	2.1	0.03	0.014	2.1 ± 0.031
	ДТМФ+АФ <sub>6</sub>	2,25	0.03	0.014	2.25 ± 0.03
	ДТМФ+БФен	2.05	0.03	0.015	2.05 ± 0.03
Редис	Формальдоксим	1.5	0.06	0.040	1.5 ± 0.063
	8-Меркаптохинолин	1.61	0.05	0.031	1.61 ± 0.052
	ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	1.5	0.037	0.025	1.5 ± 0.039
	ДТЕФ+АФ <sub>2</sub>	1.6	0.046	0.029	1.6 ± 0.048
Чеснок	Формальдоксим	8.02	0.288	0.036	8.02 ± 0.303
	ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	7.95	0.342	0.043	7.95 ± 0.358
Петрушка	8-Меркаптохинолин	1.50	0.052	0.035	1.50 ± 0.055
	ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	1.45	0.040	0.028	1.45 ± 0.043
Шпинат	Формальдоксим	8.77	0.359	0.041	8.77 ± 0.377
	8-Меркаптохинолин	8.86	0.230	0.026	8.86 ± 0.242
	ДТПФ+АФ <sub>2</sub>	8.65	0.406	0.047	8.65 ± 0.427
	ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	8.82	0.344	0.039	8.82 ± 0.361
Морская почва	8-меркаптохинолин	275	12.92	4.7	275 ± 14
	Mn-ДТПФ+АФ <sub>1</sub>	269	11.30	4.2	269 ± 12
	Mn-ДТПФ+АФ <sub>2</sub>	278	10.84	3.9	278 ± 11
	Mn-ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	276	10.21	3.7	276 ± 11
Плодородная почва	8-меркаптохинолин	393	13.75	3.5	393 ± 14
	Mn-ДТПФ+АФ <sub>2</sub>	398	15.92	4.0	398 ± 17
Промышленная почва	8-меркаптохинолин	528	21.12	4.0	528 ± 22
	Mn-ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	525	19.95	3.8	525 ± 21
Речная почва (почвы речных пойм)	8-меркаптохинолин	332	10.97	3.3	332 ± 12
	Mn-ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	328	11.48	3.5	328 ± 12

Таблица 8.34

Метрологическая характеристика экстракционно-фотометрических определений железа(II) с ДФ и Ам в стандартных растворах (взято 30 мкг Fe(II),  $V_B=20$  мл,  $V_0=5$  мл,  $n=6$ ;  $P=0,95$ ).

Железо(II) определен в виде	Метрологическая характеристика					
	$\bar{X}$ , мкг	$S^2$	S	$S_r$	$\epsilon$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
[Fe(ДФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	19.7	0.160	0.40	0.020	0.42	19.7±0.42
[Fe(ДФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	19.5	0.065	0.25	0.012	0.26	19.5±0.26
[Fe(ДФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	19.3	0.025	0.16	0.008	0.17	19.3±0.17
[Fe(ДТМФ) <sub>2</sub> ](МАНН) <sub>2</sub>	20.4	0.078	0.28	0.013	0.30	20.4±0.30
[Fe(ДТМФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	20.5	0.062	0.25	0.012	0.26	20.5±0.26
[Fe(ДТМФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	20.0	0.017	0.13	0.006	0.14	20.0±0.14
[Fe(ДТМФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	20.7	0.075	0.27	0.013	0.28	20.2±0.28
[Fe(ДТМФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	19.4	0.048	0.22	0.011	0.23	19.4±0.23
[Fe(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	20.4	0.032	0.18	0.009	0.19	20.4±0.19
[Fe(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>2</sub> Н) <sub>2</sub>	20.3	0.056	0.23	0.011	0.24	20.3±0.24
[Fe(ДТМФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>3</sub> Н) <sub>2</sub>	20.5	0.065	0.25	0.012	0.26	20.5±0.26
[Fe(ДТЭФ) <sub>2</sub> ](АнН) <sub>2</sub>	20.6	0.038	0.19	0.009	0.20	20.6±0.20
[Fe(ДТЭФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	19.3	0.093	0.31	0.016	0.33	19.2±0.33
[Fe(ДТЭФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	19.8	0.014	0.12	0.006	0.13	19.8±0.13
[Fe(ДТЭФ)(Дип) <sub>2</sub> ]	19.6	0.105	0.32	0.016	0.34	19.6±0.34
[Fe(ДТБФ) <sub>2</sub> ](дАнН) <sub>2</sub>	20.7	0.023	0.15	0.007	0.16	20.7±0.16
[Fe(ДТБФ)(Фен) <sub>2</sub> ]	20.4	0.019	0.14	0.007	0.15	20.4±0.15
[Fe(ДТБФ)(БФен) <sub>2</sub> ]	19.5	0.057	0.24	0.012	0.25	19.5±0.25
[Fe(ДТБФ) <sub>2</sub> ](ДФГН) <sub>2</sub>	19.8	0.018	0.13	0.007	0.14	19.8±0.14
[Fe(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>1</sub> Н) <sub>2</sub>	19.3	0.029	0.17	0.008	0.18	19.3±0.18
[Fe(ДТБФ) <sub>2</sub> ](АФ <sub>8</sub> Н) <sub>2</sub>	19.4	0.032	0.18	0.009	0.19	19.4±0.19

**Определение железа в почвах.** Навеску почвы(0.5 г), тонко измельченной в агатовой ступке прокаливают в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения полученную массу растворяют в графитовой чашке при температуре 50-60 °С смесью 16 мл конц HF, 5 мл конц. HNO<sub>3</sub> и 15 мл конц. HCl. Для удаления избытка фтороводорода, в раствор трижды добавляют по 8 мл конц. HNO<sub>3</sub> и упаривают каждый раз до 5-6 мл. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть, переводят в делительную воронку и по разработанным методикам находят содержание железа. Разработанные методики определения содержания железа в почвах контролируют широкоприменяемыми фотометрическими методами. Полученные результаты представлены в табл. 8.35.

Таблица 8.35

Результаты определения железа в почвах.  $n=6$ ,  $P=0.95$ 

Почвы	Метод	$\bar{X}$ , % ( $10^{-3}$ )	S ( $10^{-3}$ )	RSD (%)	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Морские	Сульфосалицилатный	2.72	0.106	3.9	$(2.72 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$
	Роданидный	2.70	0.113	4.2	$(2.70 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$
	ДТБФ+Фен	2.68	0,094	3.5	$(2.68 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$
	ДТБФ+Дип	2.69	0,073	2.7	$(2.69 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$
Плодородная	Сульфосалицилатный	3.68	0.128	3.5	$(3.68 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$
	ДТБФ+Фен	3.64	0.146	4.0	$(3.64 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
Промышленная	Сульфосалицилатный	5.10	0.153	3.0	$(5.10 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$
	ДТБФ+Дип	5.12	0.143	2.8	$(5.12 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
Речная (почвы речных пойм)	Сульфосалицилатный	3.25	0.107	3.3	$(3.25 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$
	ДТБФ+БФен	3.30	0.102	3.1	$(3.30 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$

**Определение железа в мясе.** Навеску (3 г) говяжьего мяса помещают в фарфоровый тигель и высушивают до удаления влаги, после чего озоляют в муфельной печи при  $500^\circ\text{C}$ . С целью ускорения озоления вынимают тигель из печи, охлаждают, содержимое тигля смачивают 3%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , высушивают на водяной бане и в сушильном шкафу и еще раз прокаливают до получения однородной массы бурого цвета. В охлажденную золу дважды прибавляют по 2 мл 2 М  $\text{HCl}$ , подогревают на водяной бане, перемешивая стеклянной палочкой. Фильтрат нагревают на водяной бане до  $60^\circ\text{C}$ , прибавляют 5 мл 1%-ного раствора алюмоаммонийных квасцов, 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и концентрированный  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Для коагуляции осадка гидроксида железа и алюминия раствор выдерживают при  $60^\circ\text{C}$ . стакан и осадок пять раз промывают горячей водой с добавлением нескольких капель  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок растворяют в 10 мл 2 М  $\text{HCl}$ , отфильтровывают в колбу вместимостью 100 мл и объем доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, добавляют 1-2 мл 0.01% раствор ЭДТА или тартрата и определяют содержание  $\text{Fe(II)}$  с ДФ и Ам. Результаты определения представлены в табл. 8.36.

**Определение железа в крови.** В фарфоровой чашке обугливают кровь массой 10 г. Затем прокаливают в муфельной печи при  $550 \pm 25^\circ\text{C}$ . Остаток растворяют в 10 мл конц. раствора  $\text{HNO}_3$ , переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, нейтрализуют разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии 1-2 мл



0.01% раствора тартрата или ЭДТА и доводят до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях (1-2 мл) определяют содержание железа. Результаты определения представлены в табл. 8.36.

**Определение железа в фруктах.** Навеску образца фруктов массой 200 г после высушивания помещают в графитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 550-750 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл конц. HCl и 5 мл конц HNO<sub>3</sub> в чашке из стеклоуглерода и трижды обрабатывают 4-5 мл HCl при 60-70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, отфильтровывают в колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки. В аликвотной части определяют содержание железа с ДФ и Ам. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют при 490 нм в кювете толщиной слоя 0.5 см. Количество Fe(II) определяют по градуировочному графику на основании измеренного значения оптической плотности. Результаты определения представлены в табл. 8.36.

**Определение железа в стандартных образцах.** Навеску стандартного образца (0.1-1.0 г) растворяют при нагревании в смеси конц. HCl и HNO<sub>3</sub>. Затем раствор выпаривают до выделения окислов азота, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. В аликвотной части по разработанным методикам определяют содержание железа с ДФ и Ам. Полученные результаты представлены в табл.8.37. Разработанные методики определения содержания железа в стандартных образцах контролируют широкоприменяемым сульфосалицилатным методом.

**Определение железа в сплавах на цинковой основе.** 0.1 г образца в химическом стакане растворяют в смеси 10 мл водного раствора 5 мл HCl+1-2 капли HNO<sub>3</sub> при 50 °С, переводят в колбу емкостью 50 мл и разводят водой до метки. 1 мл из полученного раствора переносят в делительную воронку и определяют содержание железа с ДФ и Ам. (табл. 8.37).

Таблица 8.36

Результаты определения железа в биологических материалах.  $n=6$ ,  $P=0,95$ 

Анализируемый объект	Методика	найдено, Fe	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Вишня (мг/кг)	Сульфосалицилатный	5.2	0.13	2.4	5.2 ± 0.131
	ДТМФ+БФен	5,1	0.12	2.0	5.1 ± 0.013
	ДТЭФ+БФен	5.2	0.10	1.9	5.2 ± 0.010
Белая черешня (мг/кг)	Сульфосалицилатный	14.0	0.43	3.1	14.0 ± 0.45
	ДТФ+БФен	14.2	0.35	2.5	14.2 ± 0.37
	ДТМФ+БФен	13.8	0.36	2.6	13.8 ± 0.38
	ДТЭФ+Дип	13.9	0.35	2.4	13.9 ± 0.37
Красная черешня (мг/кг)	Сульфосалицилатный	20.4	0.714	3.5	20.4 ± 0.75
	ДТФ + БФен	19.5	0.565	2.9	19.5 ± 0.59
	ДТМФ+ БФен	20.2	0.727	3.6	20.2 ± 0.763
	ДТЭФ+БФен	19.8	0.693	3.5	19.8 ± 0.727
Клубника (мг/кг)	Сульфосалицилатный	11.6	0.475	4.1	11.6 ± 0.50
	ДТФ+БФен	11.4	0.408	3.5	11.4 ± 0.42
	ДТМФ+БФен	11.3	0.282	2.5	11.3 ± 0.296
	ДТЭФ+БФен	11.5	0.333	2.9	11.5 ± 0.350
Шиповник (мг/кг)	Сульфосалицилатный	13	0.403	3.1	13 ± 0.423
	ДТЭФ+БФен	14	0.357	2.5	14 ± 0.367
Земляника (мг/кг)	Сульфосалицилатный	12	0.348	2.9	12 ± 0.366
	ДТЭФ+Фен	11	0.495	4.5	11 ± 0.519
Говядина (мг/г)	Сульфосалицилатный	2.92	0.134	4.5	2.92 ± 0.14
	ДТМФ+Фен	2.95	0.127	4.3	2.95 ± 0.13
	ДТЭФ+Дип	2.93	0.117	3.8	2.92 ± 0.12
Коровье молоко (мг/мл)	Сульфосалицилатный	3.88	0.163	4.2	3.88 ± 0.171
	ДТМФ+Дип	3.93	0.123	3.3	3.93 ± 0.136
	ДТЭФ+Фен	3.94	0.138	3.5	3.94 ± 0.145
Яйцо (мкг/кг)	Сульфосалицилатный	70	1.75	2.5	70 ± 1.83
	ДТЭФ+Фен	68	1.56	2.3	68 ± 1.64
Кровь коровы (мг/мл)	Сульфосалицилатный	1.92	0.034	1.8	1.92 ± 0.036
	ДТФ+Фен	1.75	0.038	2.2	1.75 ± 0.040
	ДТФ+БФен	1.88	0.047	2.5	1.88 ± 0.050
	ДТФ+Дип	1.84	0.039	2.2	1.84 ± 0.043
Кровь (мужчина) (мг /мл)	Сульфосалицилатный	0.88	0.025	2.8	0.88 ± 0.026
	ДТМФ+Фен	0.87	0.022	2.5	0.87 ± 0.023
	ДТЭФ+БФен	0.89	0.020	2.3	0.89 ± 0.021

**Определение железа в фармацевтических материалах.** 0.5 г образцов лекарственных средств растворяют в 10 мл царской водке. Раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 10 мл 1 М HCl. В случае необходимости фильтруют и полученный раствор разбавляют до 100 мл дважды дистиллированной водой. Содержание железа находят по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях (табл. 8.38).

Таблица 8.37

Результаты определения железа в сплавах на цинковой основе (n=5, P=0.95)

Методика	Стандартный образец	Найдено, %	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Сульфосалицилатный	А 95-4	0.024	0.038	0.024±0.00105
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>		0.026	0.043	0.026±0.0013
ДТМФ+Дип		0.027	0.032	0.027±0.0010
ДТЭФ+Фен		0.023	0.044	0.023±0.0012
Сульфосалицилатный	А 95-05	0.041	0.045	0.041±0.0021
ДТМФ-АФ <sub>2</sub>		0.038	0.036	0.038±0.0016
ДТМФ+Дип		0.042	0.046	0.042±0.0022
ДТЭФ+Фен		0.039	0.033	0.039±0.0015
Сульфосалицилатный	БРОЦ-3/14.24 (X) ГСО1516-79	0.053	0.028	0.053±0.0015
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>		0.049	0.035	0.049±0.0020
ДТМФ+Дип		0.056	0.029	0.056±0.0017
ДТЭФ+Фен		0.045	0.037	0.045±0.0019
Сульфосалицилатный	ЛМЦ	0.45	0.029	0.45±0.015
ДТМФ+Фен		0.53	0.033	0.53±0.020
ДТМФ+АФ <sub>2</sub>		0.48	0.031	0.48±0.017
ДТМФ+Дип		0.54	0.042	0.54±0.026
ДТЭФ+Фен		0.55	0.038	0.55±0.024

А 95-4 (Al 0,180 %; Fe 0,025 %; Pb 0,025 %; Cd 0,010 %; Cu 0,010 %; Sb 0,010 %; Sn 0,007 %; Zn ост.). А 95-5 (Al 0,230 %; Fe 0,040 %; Pb 0,040 %; Cd 0,015 %; Cu 0,015 %; Sb 0,015 %; Sn 0,010 %; Zn ост.). БРОЦ-3/14.24 (X) ГСО1516-79. 0.05Fe, 4.37 Sn, 0.0053Sb, 0.0038Bi, 0.03 Pb, 0.002 Al, 0.03 P, 0.002Si, ост. Cu. ЛМЦ 0.5Fe, 0.08 Mn, 0.56 Pb, 1.70 Al, 0.08 Sn, 0.002Sb, 0.001 Ni, 0.003 P, 37.06 % Zn, ост. Cu.

Таблица 8.38

Результаты определения железа в фармацевтических материалах (n=6, P=0,95)

Фармацевтический материал	Найдено, Fe	RSD (%)
Dexorange	32.65 мг	3.5
Autrin capsule	98.53 мг	4.8
Fefol	149 мг	3.9
Dexorange	49.8 мг/мл	3.2
Autrin capsule	1.31 мг/мл	3.1

### 8.10. Определение кобальта и никеля в природных и промышленных материалах

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам проверены при определении их в стали различной марки, бронзе, горных породах, растениях, донных отложениях и сточных водах. Полученные результаты обработаны методами математической статистики.

**Определение кобальта(II) и никеля(II) в сточных водах и донных отложениях.** Для анализа брали 1 л сточной воды (в случае донных отложений- 250 мл), выпаривают до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворяют в 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, переводят в колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. В аликвотных частях определяют содержание Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют при 490 нм в кювете толщиной поглощающего слоя 0.5 см. Неизвестные концентрации Co(II) и Ni(II) определяют по соответствующим градуировочным графикам. Результаты определения представлены в табл. 8.39.

**Таблица 8.39**

Результаты определения кобальта(II) и никеля(II) в сточных водах и донных отложениях ( $n = 6, P = 0.95$ ).

Объект анализа		Введено мг/л	Найдено, мг/л		S <sub>r</sub>
			С добавкой $\bar{X}$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	
Результаты определения кобальта(II)					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.45	2.45±0.086	0.035
	Проба 2	5.0	6.14	6.14±0.092	0.037
Донные отложения	Проба 1	5.0	6.26	6.26±0.105	0.042
	Проба 2	5.0	6.92	6.92±0.158	0.038
Результаты определения никеля(II)					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.55	2.55±0.06	0.039
	Проба 2	5.0	6.64	6.64±0.12	0.032
Донные отложения	Проба 1	2.0	3.46	3.46±0.07	0.048
	Проба 2	5.0	7.25	7.25±0.14	0.059

**Определение кобальта(II) и никеля(II) в растениях.** Надежный контроль содержания Co(II) и Ni(II) в биологических материалах важен в связи с их высокой биологической активностью. Навеску растений разлагают по методике [241]. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют на КФК-2 в кювете с толщиной слоя 0.5 см. Количество Co(II) и Ni(II) определяют по градуировочным графикам на основании измеренного значения оптической плотности. Полученные результаты обработаны методами математической статистики (табл.8.40).

Таблица 8.40

Результаты определения Со(II) и Ni(II) в растениях ( $n=6, P=0.95$ )

Растение	Методика	Найдено в образце, мг/кг	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Результаты определения кобальта(II)					
Фасоль	1-нитрозоафтол-2	0.20	0.0048	0.024	0.20±0.005
	8-меркаптохинолин	0.19	0.0044	0.023	0.19 ±0.005
	ДММФ+Фен	0.18	0.0034	0.019	0.18±0.004
	ДМБФ+Фен	0.20	0.0032	0.016	0.20±0.003
Черемуха	формальдоксим	6.72	0.2077	0.031	6.72±0.2180
	8-меркаптохинолин	6.83	0.1700	0.025	6.83±0.1785
	ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	6.81	0.1292	0.019	6.81±0.1356
	ДТМФ+АФ <sub>4</sub>	6.94	0.1449	0.021	6.94±0.1521
Горох	1-нитрозоафтол-2	0.11	0.0038	0.035	0.11±0.0040
	8-меркаптохинолин	0.12	0.0046	0.038	0.12±0.0048
	ДМБФ+БФен	0.12	0.0031	0.026	0.12±0.0033
	ДМБФ+Дип	0.11	0.0053	0.048	0.11±0.0055
Результаты определения никеля(II)					
Фасоль	Диметилглиоксим	1.68	0.059	0.035	1.68 ±0.062
	8-меркаптохинолин	1.65	0.041	0.025	1.65 ±0.043
	ДММФ+Дип	1.71	0.048	0.028	1.71±0.050
	ДММФ+Фен	1.66	0.043	0.026	1.66±0.045
Горох	Диметилглиоксим	2.46	0.110	0.045	2.46±0.116
	8-меркаптохинолин	2.35	0.090	0.039	2.35±0.096
	ДТМФ+Фен	2.28	0.088	0.039	2.28±0.093
	ДТМФ+БФен	2.39	0.081	0.034	2.39±0.085
Овес	Диметилглиоксим	0.43	0.020	0.046	0.43±0.021
	8-меркаптохинолин	0.46	0.013	0.029	0.46±0.014
	ДТМФ+Дип	0.42	0.017	0.041	0.42±0.018
	ДТЭФ+Фен	0.47	0.014	0.029	0.47±0.014
Рожь	Диметилглиоксим	3.05	0.113	0.037	3.05±0.118
	8-меркаптохинолин	3.20	0.074	0.023	3.20±0.077
	ДТЭФ+Ан	3.12	0.091	0.029	3.12±0.095
	ДТБФ+ДФГ	2.96	0.133	0.045	2.96±0.139

**Определение никеля в горных породах.** Для анализа брали стандартный образец (трап I А) 519-84 П, (% вес.) (В- 0,0015; Ве-0.00009; Ва- 0,023; S-0.04; V-0.032; Сг- 0.014; Cs-0.00009; Cu-0.022; Zr- 0.013; Н<sub>2</sub>О-0.97; Nb-0.0008; Со- 0.0046; U-0.00008; Th-0,0025; Zn-0.015; F-0.025; Ga- 0.0046; Ge-0.00016; Li-0.0014; Мо-0.00017; Sc-0.0043; Pb- 0.0005; Sn- 0.00035; SiO<sub>2</sub>-49.1; TiO<sub>2</sub>-1.85; Ni-0.0090; Pd-0.005; La-0.0014; Ce-0.0026; Pr- 0.00027; Yb- 0.00038; CaO-10.20; MgO-5.74; Na<sub>2</sub>O-2,49; K<sub>2</sub>O-0.7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-14.23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15.22; FeO-10.26; MnO-0.21; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.21; Sr- 0.027; Та-0.00012; Nd-0.0015; Sm-0.0005; W- 0.00007; Eu- 0.00023). 5 г образца в чашке из стеклоуглерода растворяют в смеси 10 мл конц. HF+9 мл конц. HCl+3 мл конц. HNO<sub>3</sub>. Образованную массу обрабатывают 5-6 мл конц. HNO<sub>3</sub> при 70-80 °С до прекращения выделения HF. Осадок растворяют в воде,

и отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50 мл. Раствор разводят дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть полученного раствора размещают в колбу емкостью 25 мл, по разработанным методикам определяют Ni(II). Найдено Ni  $(9.01 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \%$ .

**Определение кобальта и никеля в почвах.** Кобальт не является широко применяемым. Его используют в сталелитейной промышленности и в производстве полимеров. Попадание внутрь больших количеств кобальта отрицательно влияет на содержание гемоглобина в крови человека и может вызвать заболевания крови. Считают, что кобальт вызывает базедову болезнь. Никель считается опасным загрязнителем в связи с растущими темпами сжигания угля и нефти, а также выбросами металлургических и металлообрабатывающих предприятий. Осадок сточных вод и применение некоторых удобрений также являются важными источниками его поступления в почвы. Кобальт и никель опасны для жизни организмов ввиду их чрезвычайно высокой реакционной способности и относятся к II классу опасности.

Навеску (1-2 г) тонко растертой почвы помещают в термостойкую широкогорлую колбу на 100 мл, ставят в холодный муфель, повышая температуру до 450-500 °С прокаливают не менее 3 часов. Далее в охлажденную колбу с прокаленной почвой прибавляют 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и осторожно нагревали на плитке до появления белых паров SO<sub>3</sub>, добавляют еще 3-4 раза конц. HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, выпаривая каждый раз до появления паров; под конец приливают еще 0.5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 мл конц. HNO<sub>3</sub> и выпаривают досуха. Прибавляют 2 мл HClO<sub>4</sub> и выпаривают досуха. Дважды приливают по 5 мл дистиллированной воды и выпаривают досуха для разрушения нитрозилсерной кислоты и удаления следов всех кислот. Остаток после разложения почвы смачивают 2 мл разбавленной HCl (1:1), растворяют в дистиллированной воде при нагревании и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. После охлаждения раствор доливают водой до метки. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переводят в делительную воронку и по разработанным методикам определяют содержание кобальта и никеля (табл. 8.41).

Таблица 8.41

Результаты определения кобальта(II) и никеля(II) в почвах.  $n=6, P=0.95$ 

Почвы	Метод	$\bar{X}$ , мг/кг	S	RSD (%)	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Результаты определения кобальта					
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	1-Нитрозо-2-нафтол	3.20	0.157	4.9	3.20±0.16
	ДТФ+АФ <sub>4</sub>	3.33	0.140	4.2	3.33±0.15
	ДТФ+АФ <sub>5</sub>	3.20	0.118	3.7	3.20±0.12
	ДТБФ+ДФГ	3.15	0.110	3.5	3.15±0.12
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	1-Нитрозо-2-нафтол	9.89	0.445	4.5	9.89±0.47
	ДТФ+АФ <sub>5</sub>	9.95	0.418	4.2	9.95±0.44
Серые лесные	1-Нитрозо-2-нафтол	13.15	0.394	3.0	13.15±0.41
	ДТФ+АФ <sub>5</sub>	12.96	0.375	2.9	12.96±0.39
Черноземы	1-Нитрозо-2-нафтол	15.75	0.583	3.7	15.75±0.61
	ДТБФ+ДФГ	15.68	0.548	3.5	15.68±0.57
Каштановые	1-Нитрозо-2-нафтол	11.60	0.545	4.7	11.60±0.57
	ДТФ+АФ <sub>5</sub>	11.58	0.521	4.5	11.58±0.55
	ДТБФ+ДФГ	12.61	0.529	4.2	12.61±0.55
Результаты определения никеля в почвах					
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Диметилглиоксим	5.87	0.26	4.5	5.87±0.27
	8-меркаптохинолин	5.92	0.25	4.2	5.92±0.26
	ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	5.94	0.25	4.3	5.94±0.26
	ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	5.95	0.16	2.8	5.95±0.17
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Диметилглиоксим	31.15	1.46	4.7	31.15±1.55
	ДТЭФ+о-АмРу	31.20	1.31	4.2	31.20±1.40
Серые лесные	Диметилглиоксим	33.14	1.32	4.0	33.14±1.41
	ДТЭФ+о-АмРу	32.96	1.25	3.8	32.96±1.35
Черноземы	Диметилглиоксим	43.23	1.51	3.5	43.23±1.65
	ДТБФ+о-ФДА	43.28	1.68	3.9	43.28±1.79
Каштановые	Диметилглиоксим	33.76	1.48	4.4	33.76±1.58
	ДТБФ+о-ФДА	33.81	1.38	4.1	33.81±1.47
	ДТЭФ+о-АмРу	33.80	1.31	3.9	33.80±1.38

**Определение кобальта и никеля в сталях.** Навеску 0.2 г стали растворяют в 20 мл конц. HCl при нагревании. После растворения навески по каплям добавляют конц. HNO<sub>3</sub> до прекращения вспенивания (1-2 мл). Раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл через фильтровальную бумагу с синей лентой и разбавляют 0.1М HCl до метки. В аликвотных частях определяют содержания Co и Ni. Результаты определения представлены в табл. 8.42.

**Определение никеля в бронзе.** Навеску бронзы (0.1г) растворяют в конц. HNO<sub>3</sub> при умеренном нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и разводят дистиллированной водой до метки. В аликвотных частях определяют содержания никеля. Результаты определения представлены в табл. 8.42.

Таблица 8.42

Результаты определения никеля в промышленных материалах. n=5; p=0.95

Анализируемый объект	Методики.	$\bar{X}$ , %	S	$\varepsilon$	S <sub>r</sub>	$\mu$
Результаты определения кобальта(II)						
Сталь М 441	ДТБФ+ДФГ	0.0125	0.00031	0.00033	0.025	0.0125±0.00033
	ДТБФ+ТФГ	0.0122	0.00027	0.00028	0.022	0.0122±0.00028
Сталь №156	ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	0.581	0.019	0.020	0.033	0.581±0.038
	ДТМФ+АФ <sub>3</sub>	0.574	0.022	0.023	0.038	0.574±0.023
	ДТПФ+АФ <sub>3</sub>	0.558	0.025	0.0263	0.045	0.558±0.0263
Результаты определения никеля(II)						
8ХФ(С16 <sup>6</sup> )	Диметилглиоксим	0.259	0.00725	0.0083	0.028	0.259±0.0083
	ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	0.258	0.00851	0.0098	0.033	0.258±0.0098
	ДТМФ+Ан	0.257	0.0113	0.013	0.044	0.257±0.013
	ДТЭФ+Ан	0.258	0.00645	0.0074	0.025	0.258±0.0074
	ДТБФ+ДФГ	0.256	0.0107	0.0123	0.042	0.256±0.0123
ВБ-23НЦ-Cu	Диметилглиоксим	3.45	0.200	0.210	0.058	3.45±0.21
	ДТМФ+АФ <sub>2</sub>	3.54	0.145	0.152	0.041	3.54±0.152
	ДТЭФ+Ан	3.49	0.119	0.124	0.034	3.49±0.124
	ДТБФ+ДФГ	3.46	0.150	0.156	0.043	3.46±0.156

Сталь М 441 (0.012% Со), Сталь №156 (0.56% Со); 8ХФ (С16<sup>6</sup>) (С 0.752; Cr 0.732; P 0.01; 0.639 V; Si 0.257; Ni 0.258; Cu 0.219; Mn 0.324; Mo 0.193; S 0.0053; В 0.0176; Fe 96.59 %); ВБ-23НЦ -Cu 63.835; Sb 3 - 4; Zn 3 - 4; Ni, 3 - 4; Pb, 18 - 22; P, 0.15 - 0.30; Sn, до 0.5; Fe, до 0.3; As, до 0.1; Bi, до 0.025; Si, до 0.02%.

Проверку правильности результатов, полученных по предложенным методикам, проводили на модельных растворах по методу «введено-найдено». Результаты проверки приведены в табл. 8.43.

Таблица 8.43

Правильность разработанных методик по способу введено-найдено

Найдено Ni, мкг	Введено Ni, мкг	Найдено Ni, мкг	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1.15	3.0	4.16	0.125	0.03	4.16±0.13
2.45	5.0	7.56	0.378	0.05	7.56±0.39

### Обзор главы VIII

Предложенные методики характеризуются удовлетворительными метрологическими характеристиками, не уступают по нижней границе определяемых содержаний другим фотометрическим методам определения вышеуказанных элементов и отличаются более высокой избирательностью. Устойчивость комплексов позволяет применять ряд маскирующих веществ, что повышает селективность методов определения этих элементов с ДФ и Ам. Сравнение аналити-



ческих возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ДТБФ - ДТПФ - ДТЭФ - ДТМФ - ДТФ. Во всех объектах исследованные элементы определены без предварительного отделения от сопутствующих элементов, что сокращает время анализа и делает его экспрессным. Это удается благодаря избирательности разработанных экстракционно-фотометрических методов.

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методики определения Cu(II) с ДФ и Ам применены для определения его в стали различной марки, сплавах, растениях, пищевых продуктах, нефти, апатитной муке, фармацевтических образцах и природных водах. С этой целью использованы комплексы Cu-ДТМФ-Дип, Cu-ДТМФ-Фен, Cu-ДТМФ+БФен, Cu-ДТЭФ-БФен, Cu-ДТЭФ-БФен, Cu-ДТБФ-АФ<sub>2</sub>, Cu-ДТБФ-АФ<sub>3</sub>, Cu-ДТБФ-АФ<sub>4</sub>, Cu-ДТБФ-БА, Cu-ДТБФ-Фен, Cu-ДТБФ-БФен, Cu-ДТБФ-Дип и Cu-ДТБФ-дАн.

Методики определения ртути(II) с ДФ и Ам применены к определению его в почвах, морской воде, крови, пшенице, сыре, говяжьей печени, мясе и рыбе. С этой целью использованы РЛК Hg-ДТМФ-мАн, Hg-ДТМФ-Ан, Hg-ДТЭФ-мАн, Hg-ДТЭФ-дАн, Hg-ДТПФ-Ан, Hg-ДТБФ-мАн и Hg-ДТБФ-дАн. Проведена оценка правильности определения Hg(II) методом добавок и дитизоновым методом.

В стали различных марок, металлическом алюминии, сточной и морской водах, ферротитане, искусственной смеси и металлическом ниобии предложенными экстракционно-спектрофотометрическими методиками определяли титан(IV) в виде комплексов Ti-ДТФ-Ан, Ti-ДТМФ-Ан, Ti-ДТЭФ-Ан, Ti-ДТБФ-Ан, Ti-ДТБФ-мАн, Ti-ДТБФ-дАн и Ti-ДТБФ-АФ<sub>3</sub>. Разработанные методики определения титана контролировали методом добавок и тайрон-трибутиламинным методом.

Предложенные экстракционно-фотометрические методики определения V(IV) с ДФ и Ам применены для определения его в почвах, растениях, стали различных марок, сплавах, алуните, нефти и продуктах ее переработки. С этой целью использованы V-ДТФ-АФ<sub>1</sub>, V-ДТФ-АФ<sub>3</sub>, V-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, V-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>,

V-ДТПФ-АФ<sub>3</sub>, V-ДТМФ-АФ<sub>4</sub>, V-ДТЭФ-Бфен, V-ДТЭФ-Дип, V-ДТПФ- Ан, V-ДТБФ-Ан V-ДТЭФ-АФ<sub>1</sub> V-ДТЭФ-АФ<sub>2</sub> V-ДТПФ-мАн, V-ДТПФ-АФ<sub>3</sub>, V-ДТБФ-АФ<sub>8</sub>, V-ДТБФ-ДФГ, V-ДТБФ-АФ<sub>2</sub>, V-ДТБФ-АФ<sub>3</sub>, V-ДТБФ-Фен. Разработанные методики контролировали методом добавок и широкоприменяемыми фотометрическими методами (8-гидроксихинолин, формальдоксим и фосфорновольфрамовым). Для определения больших количеств ванадия с достаточной точностью разработан дифференциально-спектрофотометрический метод в виде комплекса  $[VO(ДТБФ)_2](АФ_3Н)_2$ .

Ниобий и тантал определяли в виде комплексов Nb-ДФ-Ан, Nb-ДФ-мАн, Nb-ДФ-дАн, Nb-ДТЭФ-ДФГ, Nb-ДТПФ-ДФГ, Nb-ДТЭФ-АФ<sub>3</sub>, Nb-ДТБФ-мАн, Nb-ДТБФ+дАн, Та-ДФ-Ан, Та-ДФ-мАн, Та-ДФ-дАн, Та-ДТМФ-Ан, Та- ДТЭФ-Ан, Та-ДТПФ-ДФГ, Та-ДТПФ-дАн и Та-ДТБФ-дАн. Методики определения ниобия(V) и тантала(V) с ДФ и Ам проверены при определении их в стали различных марок и при их совместном присутствии. При большем содержании щавелевой кислоты возможно определять Та в присутствии большего количества Nb. С использованием тартрата аммония в качестве маскирующего вещества возможно определять Nb в присутствии Та.

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методики определения молибдена и вольфрама с ДФ и Ам проверены при определении его в стали различных марок, растениях, почвах и питьевой воде. Молибден определяли в виде комплексов Мо-ДТМФ-Ан, Мо-ДТМФ- дАн, Мо-ДТМФ-мАн, Мо-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, Мо-ДТМФ-Дип, Мо-ДТМФ-АФ<sub>4</sub> , Мо-ДТБФ-мАн, Мо-ДТБФ-дАн, Мо-ДТЭФ-ДФГ, Мо-ДТПФ-*n*-ФДА, Мо-ДТБФ-АФ<sub>4</sub> и Мо-ДТБФ-АФ<sub>8</sub>. Для определения вольфрама использованы комплексы W-ДТМФ-Ан, W- ДТМФ-мАн, W-ДТМФ-дАн, W-ДТБФ-мАн и W-ДТБФ-дАн. Разработана методика определения молибдена и вольфрама при их совместном присутствии. Предложено дифференциально-спектрофотометрическое определение Мо(V) с ДТМФ и АФ<sub>3</sub>

Предложены экстракционно-спектрофотометрические методики определения урана(VI) с ДФ и Ам в стандартных образцах, почве, глине, морской воде и в водах, полученных при выкачивании нефти. С этой целью использованы

комплексы U-ДТФ-дАн, U-ДТБФ-ДФГ, U-ДТМФ-дАн, U-ДТЭФ-ДФГ, U-ДТБФ-дАн, U-ДТБФ-ДФГ, U-ДТФ-Ан и U-ДТЭФ-АФ<sub>3</sub>

Систематическое изучение условий комплексообразования марганца(II) с ДФ и Ам позволило применить данные реагенты для экстракционно-фотометрического определения его в металлическом никеле, водопроводной воде и растениях. Mn-ДТМФ-Фен, Mn-ДТМФ-БФен, Mn-ДТМФ-АФ<sub>1</sub>, Mn-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, Mn-ДТМФ-АФ<sub>3</sub> Mn-ДТМФ-АФ<sub>4</sub>, Mn-ДТМФ-АФ<sub>5</sub>, Mn-ДТМФ-АФ<sub>6</sub>, Mn-ДТЕФ-АФ<sub>2</sub> Mn-ДТЕФ-АФ<sub>3</sub>, Mn-ДТПФ-АФ<sub>1</sub>, Mn-ДТПФ-АФ<sub>2</sub> и Mn-ДТПФ-АФ<sub>3</sub>.

Железо определено в различных природных и промышленных материалах (почвах, мясе, природных водах, крови, стандартных образцах, фруктах) в виде комплексов Fe-ДТФ-БФен, Fe-ДТМФ-Дип, Fe-ДТМФ-Фен, Fe-ДТМФ-БФен, Fe-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, Fe-ДТЭФ-Дип, Fe-ДТЭФ-Фен, Fe-ДТЭФ-БФен, Fe-ДТБФ-Фен, Fe-ДТБФ-Дип и Fe-ДТБФ-БФен,

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам проверены при определении их в стали различных марок, бронзе, горных породах, растениях, донных отложениях и сточных водах. С этой целью использованы комплексы Co-ДТМФ-Фен, Co-ДТМФ-АФ<sub>3</sub>, Co-ДТМФ-АФ<sub>4</sub>, Co-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, Co-ДТПФ-АФ<sub>3</sub>, Co-ДТФ-АФ<sub>4</sub>, Co-ДТФ-АФ<sub>5</sub>, Co-ДТБФ-ДФГ, Co-ДТБФ-ТФГ, Co-ДТБФ+Фен, Co-ДТБФ+БФен, Co-ДТБФ-Дип, Ni-ДТМФ-Ан, Ni-ДТЭФ-Ан, Ni-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, Ni-ДТМФ-Дип, Ni-ДТМФ-Фен, Ni-ДТМФ-Фен, Ni-ДТМФ+БФен, Ni-ДТМФ+Дип, Ni-ДТЭФ-Фен, Ni-ДТЭФ-Ан, Ni-ДТБФ-ДФГ, Ni-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>, Ni-ДТМФ-АФ<sub>3</sub> и Ni-ДТБФ-о-ФДА.

Разработаны методики определения V(II) в присутствии V(IV), Nb(V) в присутствии Ta(V), W(V) в присутствии Mo(V), Ni(II) в присутствии Co(II). Предложены дифференциально-фотометрические методики определения V(IV) и Mo(V).

## ВЫВОДЫ

1. В целях поиска эффективных аналитических реагентов на Cu(II), Ti(IV), Hg(II), Mn(II), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Fe(II), Co(II), Ni(II), впервые были изучены 2,6-дитиолфенол и его производные (2,6-дитиол-4-метилфенол, 2,6-дитиол-4-этилфенол, 2,6-дитиол-4-пропилфенол и 2,6-дитиол-4-третбутилфенол). Реагенты синтезированы по известной методике и идентифицированы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

2. Спектрофотометрическими методами изучены аналитические и физико-химические свойства комплексообразующих реагентов. Методом потенциометрического титрования определены рК кислотной диссоциации сульфгидрильных и гидроксильной групп. Для выяснения механизма комплексообразования некоторых *d*- и *f*-переходных элементов с ДФ и Ам вычислены мольные доли молекулярных и ионизированных реагентов в зависимости от рН среды: при замене в молекуле ДТФ атома водорода в *n*-положении на алкил радикал, обладающий положительным индуктивным эффектом, кислотные свойства полученных *n*-алкилтиофенолов уменьшаются по сравнению с 2,6-дитиолфенолом. Кислотные свойства комплексообразующих реагентов убываются в ряду ДТФ>ДТПФ>ДТЭФ>ДТМФ>ДТБФ. Вычислены константы ионизации комплексообразующих органических реагентов в растворах, с различной ионной силой.

3. Изучены оптимальные условия образования и экстракции разнолигандных комплексов Cu(II), Ti(IV), Hg(II), Mn(II), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Fe(II), Co(II), Ni(II) с ДТФ и его производными (ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) в присутствии гидрофобных аминов. Установлены стехиометрические соотношения, рассчитаны константы устойчивости, равновесия, экстракции, а также молярные коэффициенты поглощения РЛК. При образовании комплексов, ионы металлов реагируют с двумя молекулами комплексообразующих реагентов, образуя растворимые в воде анионные комплексы. При введении гидрофобных аминов образуются внешнесферные РЛК (ионные ассоциаты) или РЛК со смешанной координационной сферой.

4. Спектрофотометрическим методом изучены ионное состояние Cu(II), Ti(IV), Hg(II), Mn(II), V(II, IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Fe(II), Co(II), Ni(II) в комплексных соединениях с ДТФ и его производными (ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и число вытесняемых им протонов из одной молекулы ДТФ и его производных (ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ). Изучена роль лиганд-лигандного взаимодействия в образовании РЛК. Установлено, что с увеличением устойчивости ассоциатов, образованных между ДФ и Ам устойчивость РЛК увеличивается, а свободная энергия Гиббса уменьшается.

5. Найдены зависимости между кислотно-основными свойствами -SH группы реагентов ( $pK_{SH}$ ) и разными параметрами аналитических реакций ионов металлов ( $pK_{SH} - \lg \beta_{k,d}$ ,  $pK_{SH} - \Delta pH_{50}$ ,  $\sigma_n - pK_{SH}$ ,  $pK_{SH} - \lg K_p$ ,  $pK_{SH} - \lg K_{ex}$ ). Влияние заместителей количественно характеризуется с помощью константы индукции Гаммета для *p*-заместителей ( $\sigma_n$ ). Исследование влияния заместителей (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> и -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) в молекуле ДФ, на  $\epsilon_{max}$  показало, что существует линейная зависимость между молярными массами заместителей и молярными коэффициентами РЛК.

6. Для выяснения природы связей в РЛК при оптимальных условиях комплексы были выделены в твердом виде и сняты их ИК-спектры. Полученные спектры сравнивались с ИК-спектрами реагентов.

-Некоторые комплексы Mo, Cu, Co, Ni и Fe выделены в твердом виде и исследованы термическим анализом. Комплексы Cu-ДТМФ-Фен и Mo-ДТМФ-Дип исследованы методом РСА.

- Cu(II), Ti(IV), Mn(II), V(II, IV, V), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Mo(V) с ДФ и гидрофобными аминами образуют внешнесферные комплексы или ионные ассоциаты, а также РЛК со смешанной координационной сферой;

-Hg(II), Nb(V), Ta(V), W(V) и U(VI) с ДТФ, его производными и гидрофобными аминами образуют только внешнесферные РЛК или ионные ассоциаты;

7. При комплексообразовании ионы V(V), Mo(VI), W(VI) и Fe(III) восстанавливаются влиянием комплексообразующих реагентов. Последний факт под-

твержден идентичностью спектрофотометрических характеристик РЛК ионов V(V) и V(IV), Mo(VI) и Mo(V), W(VI) и W(V), Fe(III) и Fe(II) с ДФ и Ам, а также с помощью ЭПР-исследований.

8. Подробное изучение влияния посторонних ионов при спектрофотометрическом исследовании дало возможность выявить наиболее избирательные, и на их основе предложить новые простые, надежные экстракционно-спектрофотометрические методы определения Cu(II), Ti(IV), Hg(II), Mn(II), V(II, IV, V), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Fe(II), Co(II), Ni(II) в почвах, алуните, растениях, водопроводной воде, сталях, фармацевтических образцах, нефти и продуктах ее переработки, а также разработать методы разделения близких по свойствам элементов (молибден и вольфрам; ниобий и тантал; кобальт и никель). Разработанные методики высоко избирательны, обладают низким ПО и ПКО. Использование маскирующих веществ, применение экстракции и изменение pH позволили существенно повысить избирательность спектрофотометрических методов. Разработаны методики определения V(II) в присутствии V(IV), Nb(V) в присутствии Ta(V), W(V) в присутствии Mo(V), Ni(II) в присутствии Co(II).

9. Сопоставление разработанных нами методик определения с существующими, показывает преимущество предложенных - по чувствительности и воспроизводимости. Статистическая обработка результатов анализа показывает, что разработанные методики обеспечивают точность и надежность результатов спектрофотометрического определения элементов в сложных природных и промышленных объектах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbasova, G.Q. Məqanın heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotörəmələri ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri fotometrik analizdə: / kimya üzrə fəlsəfə doktoru dissertasiyasının avtoreferatı / -Bakı, -2014. -26 s.
2. Əliyeva, R.Ə., Abiyeva, A.Y., Nəsibli, A.H. Fe(III)-2,4-diasetil-3-(3-nitrofenil)-1,5-dihidroksi-5-tsiklohtksen-1,10-fenantrolin kompleksinin spektrofotometrik tədqiqi // “Koordinasion birləşmələr kimyası” VI respublika elmi konfransının materialları. -Bakı: BDU, -2015, -s.10-11.
3. Əliyeva, R.Ə., Məmmədova, M.F., Çıraqov, F.M. 1,10-fenantrolin iştirakında dəmir(III) bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)benzidinlə əmələ gətirdiyi rəngli birləşmənin spektrofotometrik tədqiqi // Prof. M.Q. Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş «Kompleks birləşmələr kimyası» III Respublika elmi konfransının materialları. - Bakı: BDU, -2006, -s.72-74.
4. İbrahimov, H.İ. Sərdarlı, A.M. Molibdenin(VI) yeni qalleinat və dibromqalleinat komplekslərinin sintezi və fotometrik analizdə tətbiqi // “Kimya və biologiyanın aktual problemləri” Respublika Elmi konfransının materialları, -Gəncə: Gəncə Dövlət Universiteti, -2016, -s.75-79.
5. İbrahimov, H.İ., Sərdarlı, A.M., Babayeva, L.İ. Volframın(VI) yeni qalleinat və dibromqalleinat komplekslərinin sintezi və fotometrik analizdə tətbiqi // “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” Respublika Elmi konfransının materialları, -Gəncə: Gəncə Dövlət Universiteti, -2017, -s.145-148.
6. Məhərrəmov, A.M., Zalov, Ə.Z. Uranın 2-hidroksitiofenol, törəmələri (halogen və -OH) və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı kompleksləri // Koordinasion birləşmələr kimyası. “Analitik kimya” kafedrasının 80 illik yubileyinə həsr olunmuş VI respublika elmi konfransının materialları. -Bakı: -BDU, -2015, -s.27-29.
7. Mərdanova, V.İ. Nikelin müxtəlif azobirləşmələrlə əmələ gətirdiyi komplekslərin spektrofotometrik tədqiqi və təyini: / kimya üzrə fəlsəfə doktoru dissertasiyası / - Bakı, 2010. - s. 71.
8. Nağıyev, X.C. Molibden(VI) və volframın(VI) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'- xlorazobenzol və kation tip səthi-aktiv maddələrlə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində

- təyini / X.C.Nağıyev, R.Ə. Əliyeva, R.Ə. Abdullayev [və b.] // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri, -Bakı: AMEA, -2014, LXX cild, № 1, -c.1-7.
9. Quliyev, K.Ə. Kobaltın(II) 2, 6-ditiol-4-üçlübutilfenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin spektrofotometrik tədqiqi // Kimya problemləri jurnalı, -Bakı: AMEA, -2011, №4, -s.564-569.
  10. Quliyev, K.Ə., Şirəliyeva, S.M., Məhərrəmov, N.N., İsgəndərov, M.H. Kobalt(II) və nikelin(II) 2,6-ditiol-4-metilfenol və hidrofob aminlərlə komplekslərinin analitik tətbiqi // Magistrantların XVI respublika konfransının materialları, -Sumqayıt: SDU, -2016, -s. 52-57.
  11. Rüstəmov, N.X., Mustafayev, N.M., Abbasova, G.Q. Kobaltın(II) 1,10-fenantrolin və alizarin sarısı ilə ekstraksiyalı-fotometriktəyini // Professor A.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları, -Bakı: ADPU, -2014, -s. 61-62.
  12. Salahova, F.İ. *d*-elementlərin 2-hidroksi-3-naftoy turşusu və hidrofob aminlərlə kompleksləri // Professor A.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları, -Bakı: ADPU, -2014, -s. 68-70.
  13. Verdizadə, N.A. Kompleks birləşmələr və onların analizdə tətbiqi. Dərs vəsaiti / N.A Verdizadə, K.Ə. Quliyev, Ə.Z.Zalov. -Bakı: ADPU-nun nəşri, -2005, -78 s.
  14. Üzvi reagentlərin analitik kimyada tətbiqi: pedaqoji universitetlər üçün dərs vəsaiti / N.A.Verdizadə, Ə.Z.Zalov, K.Ə. Quliyev [və b.] -Bakı: ADPU, -2010, - 332 s.
  15. Абдуллаева, К.С. Концентрирование и определение микроколичеств молибдена(VI) комплексообразующим полимерным сорбентом // Журнал химические проблемы, -Баку, -2016, №2, -s.158-163.
  16. Абдуллаева, К.С., Мирзаи, Дж.И., Чырагов, Ф.М. Спектрофотометрический метод определения молибдена(VI) в сточных водах // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологической и химической экологии», -Москва: МГОУ, Естественно-экологический институт, -2012, - с.110-111.



17. Аввакумова, Н.И. Практикум по химии и физике полимеров / Н.И. Аввакумова, Л.А.Бударина, С.М. Дивгун, -Москва: Химия, -1990. -304 с.
18. Агамирова, О.М. Разнолигандные комплексы ванадия(III,IV) с полифенолами (тиофенолами) и ароматическими аминами в экстракционно-фотометрическом методе анализа / Автореферат диссертации кандидата химических наук. -Баку, -1990. -20 с.
19. Аксентов, К.И., Астахов, А.С., Калугин, И.А. Скорости аккумуляции ртути в донных осадках амурского залива Японского моря // Второй международный симпозиум ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Сборник трудов. -Новосибирск, -2015, -с.16-18.
20. Алабдулла, Г.Ф., Корнев, В.И. Моделирование равновесий образования моно- и гетеролигандных полиядерных комплексов кобальта(II) и никеля(II) // Успехи синтеза и комплексообразования тезисы докладов и всероссийской молодёжной школы-конференции. -Москва, РУДН, -2016, -с.240.
21. Алиева, А.А. Спектрофотометрическое определение железа(III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазобензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов / А.А. Алиева, М.Ф.Мамедова, Ф.М. Чырагов // Вестник Бакинского Государственного Университета, -2006, № 2, -с.35-39.
22. Алиева, Р.А. Определение ванадия(V) в почве с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином / Р.А. Алиева, Р.З.Назарова, Х.Д.Нагиев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2010, Т.76, № 1, -с.19-21.
23. Алиева, Р.А., Абиева, А.Ю., Нагиев, Х.Д. Исследование разнолигандного комплекса железа(III) с *n*-аминосалициловой кислотой и додецилсульфатом натрия / Материалы III Всероссийской научной конференции “Успехи синтеза и комплексообразования”. -Москва: РУДН, -2014, Часть 2, -с.131.
24. Алиева, Р.А. Определение железа в фруктах с 3-[3'-гидрокси-4'-карбоксифенилазо]пентадионом-2,4 и гидрофобными аминами / Р.А.Алиева, А.Ю.Абиева, Х.Д.Нагиев [и др.] // Вестник современной науки, -2015. №1, -с.14-19.

25. Алиева, Р.А. Новая методика определения меди в вулканогенной породе и сплавах / Алиева, Р.А., Басаргин Н.Н., Сульхнеджат Р.Г. [и др.] // Журнал аналитической химии, -2011. Т.66, №9, -с.987-991.
26. Алиева, Р.А., Еспанди, Ф., Бахманова, Ф.Н. Сорбция ионов железа(III) хелатообразующим сорбентом из питьевой воды // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологической и химической экологии», -Москва: МГОУ, Естественно-экологический институт, -2012, -с.115.
27. Алиева, Р.А. Мамедова, М.Ф., Чырагов, Ф.М. Комплексообразование железа (III) с бис-(2,3,4-тригидрокси-фенилазо) бензидином в присутствии диантипирилметана и его гомологов // Вестник Бакинского Государственного Университета, -Баку: БГУ, -2006. №3, -с.29-33.
28. Алиева, Р.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 // Вестник Бакинского Государственного Университета, -Баку: БГУ, -2006. № 2, -с. 35-41.
29. Алиева, Р.А., Марданова, В.И., Чырагов, Ф.М. Комплексообразование никеля (II) с 2-(2-гидрокси-фенилазо)нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатом натрия в присутствии поверхностно-активных веществ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2008. Т.74, № 5, -с. 21-24.
30. Алиева, Р.А., Марданова, В.И., Чырагов, Ф.М. Фотометрическое определение никеля(II) с бис-азопроизводной хромотроповой кислоты // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2007. Т.73, № 12, -с. 6-9.
31. Алиева, Р.А., Назарова, Г.Г., Алиева, Ф.С. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования никеля(II) с 2,2<sup>1</sup>,3,4-тетрагидрокси-3<sup>1</sup>-сульфо-5-нитроазобензолом в присутствии катионных поверхностно активных веществ // Материалы III Всероссийской научной конференции “Успехи синтеза и комплексообразования”. -Москва: РУДН, -2014, Часть 2, -с.126.

32. Алиева, Р.А., Назарова, Р.З., Чырагов, Ф.М. Комплексообразование титана(IV) с новым реагентом–2,3,4-тригидрокси-3-нитро-4-сульфоазобензолом // Журнал аналитической химии, -2010. Т.65, №1, -с.29-32
33. Алиева, Р.А., Назарова, Р.З., Чырагов, Ф.М. Разработка методики фотометрического определения титана(IV) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидином // Методы и объекты химического анализа, -2009. Т.4, №1, -с.56-59.
34. Алиева, Р.А., Назарова, Р.З., Чырагов, Ф.М. Фотометрическое определение титана(IV) с 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазобензолом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2009. Т.75, № 3, -с.20-24.
35. Алиева, Р.А., Чырагов, Ф.М., Махмудов, К.Т. Азопроизводные 2-теноилтрифторацетона как реагент для фотометрического определения меди(II) // Журнал аналитической химии, -2005. Т.60, №2, -с.157-161.
36. Алиева, Р.А., Чырагов, Ф.М., Сулхнеджат, Р.Г. Фотометрическое определение меди(II) в сплавах на алюминиевой основе // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов, -2009. № 5, -с.47-52.
37. Ализаде, Т.Д., Гамидзаде, Г.А., Агамирова, О.М. Исследование комплексообразования ванадия(IV) с галловой кислотой и анилином. Экстракционно-фотометрическое определение ванадия //Азербайджанский химический журнал, -Баку: НАНА, -1973. № 1, -с. 97-100.
38. Ализаде, Т.Д., Гамидзаде, Г.А., Абдуллаева, Р.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение титана(IV) в виде галло-анилинового комплекса // Азербайджанский химический журнал, -Баку: НАНА, -1973. № 4, -с.120-123.
39. Ализаде, Т.Д., Гамидзаде, Г.А., Ахмедова, Г.А. Комплексообразование ниобия (V) с галловой кислотой и анилином. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия // Журнал аналитической химии, -1974, Т.39, №4, -с.735-739.
40. Алимарин, И.П. 100 лет периодического закона химических элементов / И.П. Алимарин, М.Г. Тюрюна, -Москва: наука, -1969. - с.284.
41. Алимарин, И.П., Фадеева, В.И., Тихомирова, Т.И. Некоторые закономерности образования и экстракции комплексов в системе металл-салициловая кислота и

- ее производные - органические основания // Журнал аналитической химии, - 1982. Т.37, №.9, -с.1549-1562.
42. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований. Пер. с англ. / А.Альберт, Е.Сергент, -Москва. -Ленинград: Химия, -1964. -180 с.
43. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А.Альтшулер, С.М. Козырев, -Москва: Наука, -1972. -672 с.
44. Амелин, В.Г., Абраменкова, О.И. 2,3,7-триоксифлуороны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов // Журнал аналитической химии, -2008. Т. 63, № 11, -с.1217-1226.
45. Анисимова, Н.А. Идентификация органических соединений / Н.А. Анисимова, - Горно-Алтайск. РИО Горно-Алтайского госуниверситета, -2009. -118 с.
46. Антонова, В.Т., Вершинин, В.И., Помазова, А.В. Новые производные оксихинолина как реагенты для спектрофотометрического определения переходных элементов // Вестник Тюменского государственного университета, Химия, -2011. № 5. -с.90-95.
47. Антонович, В.П. Изучение экстракции комплексов ниобия с производными пирокатехина и основными красителями / В.П.Антонович, Л.И.Винарова, Е.С. Иванова [и др.] // Журнал аналитической химии, -1989. Т.34, №1, -с.80-83.
48. Ахмедли, М.К. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфогфталейнами / М.К.Ахмедли, А.Е Клыгин, Л.И. Иванова [и др.] // Журнал неорганической химии, -1974. Т.19, №8, -с.2007-2012.
49. Бабенко, Н.Л., Блох, М.Ш., Гусева, Т.Д. Спектрофотометрическое определение ванадия карминовой кислотой и хлоридом цетилтриметиламмония в продуктах металлургического производства // Журнал аналитической химии, -1985. Т.40, № 6, -с.1028-1032.
50. Бабуев, М.А. Сорбционно-фотометрическое определение ртути(II) в природных водах / М.А.Бабуев, Н.Н.Басаргин, С.А.Ахмедов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2006. Т.72, №12, -с.12-14.

51. Банковский, Ю.А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных / Ю.А.Банковский, -Рига: Зинатне, -1978. -488 с.
52. Басаргин, Н.Н. Концентрирование и определение следов тяжелых металлов полимерными хелатообразующими сорбентами в анализе природных и сточных вод / Н.Н.Басаргин, Э.Р. Оскотская, Г.И. Карпушина [и др.] // Журнал аналитической химии, -2003. Т.58, № 7, -с.694-695.
53. Басаргин, Н.Н. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Н.Н.Басаргин, Э.И. Исаев, - Москва: Наука, -1986. -200 с.
54. Басаргин, Н.Н. Определение урана(VI) в природных водах после концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты *m*-аминофенола / Н.Н.Басаргин, А.М. Магеррамов, С.Р.Гаджиева [и др.] // Журнал аналитической химии, -2013. Т.68, №2, -с.136-139.
55. Басаргин, Н.Н. Цветометрическое определение марганца(II) в природных и сточных водах после предварительного концентрирования полимерным сорбентом / Н.Н.Басаргин, Э.Р. Оскотская, Е.Н. Грибанов [и др.] // Журнал аналитической химии, 2012. Т.67, №1, с.38-43.
56. Басаргин, Н.Н. Концентрирование и атомно-абсорбционное определение кобальта(II) при анализе питьевых и природных вод полимерным хелатным сорбентом / Н.Н.Басаргин, Э.Р.Оскотская, Г.И.Карпушина [и др.] // Заводская лаборатория, -2008. Т.74, №9, -с.11-13.
57. Басаргин, Н.Н., Петрашен, В.И. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия кобальта с реагентом хинолиназо Р // Журнал аналитической химии, -1970. Т.25, №2, -с.285-293.
58. Бек, М.И. Исследование комплексообразования новейшими методами. Пер. с англ. / М. Бек, И. Надьпал, -Москва: Мир, -1989. -413 с.
59. Беллами, Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Дж. Беллами, - Москва: Изд-во Иностранной литературы, -1963. -592 с.

60. Бердоносова, Д.Г., Корсакова, Н.В., Иванов, С.А. Использование некоторых формазанов для спектрофотометрического определения меди // Вестник Московского Университета, Химия, -2000. Т. 41, № 2, -с.136-138.
61. Бингам, Ф.Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Ф.Т.Бингам, М.Коста, Э.Эйхенбергер, -Москва: Мир, -1993. -368 с.
62. Бончев, П.Р. Введение в аналитическую химию / П.Р. Бончев; пер. с болг. О.П. Таирова; под ред. Б.И. Лобова, -Ленинград: Химия, -1978. - 496 с.
63. Булатов, М.И., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И.Булатов, И.П. Калинин, -Ленинград: Химия, -1986. -432с.
64. Булдакова, Н.С., Корнев, В.И. Аспарагинатные и этилендиаминтетраацетат-аспарагинатные комплексы никеля(II) в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия. -2013. № 3, -с.13-18.
65. Булдакова, Н.С., Корнев, В.И. Комплексообразование никеля(II) с 2-амино-3(2-амидазоллил) пропановой кислотой в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2013. № 2, -с.54-59.
66. Булдакова, Н.С., Корнев, В.И., Кропачева, Т.Н. Моделирование равновесий в водных растворах солей никеля(II) в присутствии 2,2'-дипиридила // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2012. № 4, -с.75-81.
67. Булдакова, Н.С., Корнев, В.И., Кропачева, Т.Н. Спектрофотометрия комплексов никеля(II) с 1,2-диаминоэтаном // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия, -2012. № 1, -с. 87-91.
68. Бургер, К. Органические реагенты в неорганическом анализе / К. Бургер, -Москва: Мир, -1975. -273 с.
69. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев, - Москва: Наука, -1962. -302 с.
70. Бусев, А.И. Аналитическая химия вольфрама / А.И.Бусев, В.М. Иванов, Т.А. Соколова, - Москва: -1976. -239 с.
71. Бусев, А.И., Практическое руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В.Г.Типцова, В.М. Иванов, -М.: Химия, -1978. -410 с.

72. Бычкова, О.А. Экстракционно-фотометрическое определение ванадия в природных водах / О.А.Бычкова, М.Н. Заводова, Т.Г.Никитина [и др.] // Журнал аналитической химии, - Москва: Наука, -2015. Т.70, №8, -с.841-845.
73. Вердизаде, Н.А., Залов, А.З., Аллахвердиев, М.А., Ибрагимов, Г.И. Экстракционное и сорбционное концентрирование разнолигандного комплекса молибдена(VI) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и бензиламином из водного раствора / Тезисы докладов международной конференции «Экстракция органических соединений». -Воронеж, ВГТА, -2010, -с.171.
74. Вердизаде, Н.А., Залов, А.З., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Всероссийская конференция «Химический анализ», Тезисы докладов. -Москва: ИОНХ, -2008, -с.97.
75. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Залов, А.З., Аллахвердиев, М.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандного комплекса ванадия(IV) с 2-окси-5-бромтиофенолом и N, N-диметиланилином // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химический анализ». - Москва: ИОНХ, -2008, -с.96 .
76. Вердизаде, Н.А. Экстракция ванадия с применением 2,6-дитиол-4-третбутилфенола в присутствии дифенил- и трифенилгуанидина / Н.А.Вердизаде, К.А. Кулиев, Н.Г.Халилова [и др.] // Азербайджанский химический журнал, -2011, №1, -с. 61-65.
77. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Залов, А.З. и др. Экстракция разнолигандного комплекса титана(IV) с 2-гидрокси-5-бромтиофенолом и N,N-диметиланилином // Материалы IV Международной конференции «Экстракция органических соединений», - Воронеж, ВГТА, -2010, -с.174.
78. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и аминифенолами // Журнал аналитической химии, -2011. Т.66, №12, -с.1159-1164.
79. Вытеревич, И.В., Калиниченко, И.Е. Одновременное фотометрическое определение меди и цинка с 4-(2-пиридилазо)-резорцином // Журнал химия и технология воды, -2005. Т.27, №3, -с.237-242.

80. Гавазов, К.Б., Димитров, А.Н., Лекова, В.Д. Применение тетразолиевых солей в неорганическом анализе // Успехи химии. -2007. Т.76, № 2, -с.187-198.
81. Гавриленко, Н.А., Мохова, О.В. Сорбционно-спектрофотометрическое определение железа(II,III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. -2008. Т.63, № 11, -с.1141-1146.
82. Гаджиева, С.Р., Рустамов, Н.Х., Рустамова, У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди(II) с 2,4-динитробензолазопирокатехином и триизобутилфосфатом в ядрах ореха // «Tətbiqi ekologiyaın problemləri» I Respublika elmi konfransının materialları. -Баку: БГУ, -2011, -с.19-20.
83. Гаджиева, С.Р., Бахманова, Ф.Н., Чырагов, Ф.М. Спектрофотометрическое определение урана(VI) с 2,3,4-тригидрокси-3'-нитро-4'-сульфоазобензолом в присутствии и в отсутствие ПАВ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2011. Т.77, № 4, -с. 16-18.
84. Гаджиева, С.Р., Чырагов, Ф.М., Бахманова, Ф.Н. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования урана(VI) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо]бензидином в присутствии и отсутствии тритон X-114 // Вестник Бакинского Университета, Серия Естественные науки, -Баку. -2009, № 3, -с.48-51.
85. Гаджиева, С.Р., Чырагов, Ф.М., Махмудов, К.Т. Комплексообразование меди(II) с азопроизводным бензоилацетона // Журнал аналитической химии, -Москва: Наука, -2007. Т.62, №11, - с.1143-1146.
86. Гаджиева, С.Р., Чырагов, Ф.М., Махмудов, К.Т. Комплексообразование меди (II) с [2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] пентадионом-2,4 в присутствии дифенилгуанидина / С.Р.Гаджиева, Ф.М.Чырагов, К.Т. Махмудов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2006. №12, Т.72, -с.18-20.
87. Гайдук, О.В., Панталер, Р.П. Количественная оценка общего содержания кобальта в кобальтатах // Заводская Лаборатория. Диагностика материалов, -2009. Т.75, №3, -с.14-15.



88. Гайдук, О.В., Панталер, Р.П. Спектрофотометрическое определение кобальта (II) в кобальтатах молибдофосфорной кислотой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2011. Т.77, № 8, -с.5-7.
89. Гамбаров, Д.Г. Чырагов, Ф.М., Имамвердиева, Ф.Б. Фотометрическое определение урана(VI) // Тезисы докл. VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии». -Саратов: СГУ, -1999, -с.143.
90. Гамбаров, Д.Г., Халилова, Ф.Г., Нагиев, Х.Д. Спектрофотометрическое определение молибдена(VI) бромпирогаллоловым красным в присутствии тритона X-114 // Журнал аналитической химии, -2006. Т.61, №7, -с. 694-696.
91. Гамбаров, Д.Г., Чырагов, Ф.М., Нагиев, Х.Д. Фотометрическое определение титана(IV) с помощью 2,3,4-триокси-4'-сульфоазонафтола // Тезисы докл. VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии». -Саратов: СГУ, 1999, -с.139.
92. Ганаго, Л.И., Бухтеева, Л.Н. Изучение смешаннолигандных комплексов ниобия с о-нитрофенилфлуороном и диантипирилметаном // Журнал аналитической химии, - Москва: Наука, -1979. Т.34, №11, -с. 2186-2191.
93. Ганаго, Л.И. Смешаннолигандные комплексы некоторых переходных металлов IV-VI групп периодической системы элементов с триоксифлуоронами и диантипирилметаном // Журнал аналитической химии, - Москва: Наука, -1985. Т.40, №10, -с.1761-1770.
94. Гарновский, А.Д. Металлокомплексы  $\beta$ -дикетонных производных / А.Д. Гарновский, И.Е.Уфлянд, И.С.Васильченко [и др.] // Российский химический журнал, -2004. Т.48, №1, -с.5-14.
95. Гибало, И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала / И.М.Гибало, - Москва: Наука, -1967. -352 с.
96. Гиллебранд, В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А. Брайт [и др.]. -Москва: Химия, -1966. -1112 с.
97. Гладышев, В.П. Аналитическая химия ртути / В.П.Гладышев, С.А.Левицкая, Л.М. Филиппова, - Москва: Наука, -1978. -с. 67-70.

98. Григорьева, М.Ф., Церковницкая, И.А. О состоянии ионов ванадия низших степеней окисления в водных растворах // Проблемы современной аналитической химии, -Ленинград: Изд-во ЛГУ, -1976. №1, -с.74.
99. Гурбанов, А.Н. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди с 1-бром-2-окси-3-нафтойной кислотой и анилином // Известия вузов. Химия и химическая технология, -2000. Т.43, №3, -с.126-128.
100. Гурбанов, А.Н., Гурбанова, В.А., Агаева, Г.В. Спектрофотометрическое исследование комплекса меди(II) с 2-гидрокси-3-антрациловой кислотой и пиридином // Азербайджанский химический журнал, -2011. №1, -с.126-131.
101. Гурбанов, А.Н., Гурбанова, В.А., Казымзаде, Ш.К. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди с 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой и 2,2 –дипиридиллом // Азербайджанский химический журнал, -2013. № 3, -с.85-93.
102. Гурьева, Р.Ф., Саввин, С.Б. Тест-метод определения ртути(I,II) на поверхности полимерного носителя // Журнал аналитической химии, -2003. Т.58, №10, с. 1104-1109.
103. Даймонд, Р.М., Так, Д.Г. Экстракция неорганических соединений / Р.М. Даймонд, Д.Г. Так, - Москва: Госатомиздат, -1962. -с.35
104. Дедкова, В.П., Швоева, О.П., Гречников, А.А. Комплексообразование малонатов титана(IV) с фенилфлуороном и 2,7-дихлорхромотроповой кислотой на твердой фазе ПАНВ-АВ-17 // Журнал аналитической химии, -2015. Т.70, №12, -с.1271-1276.
105. Дедкова, В.П., Швоева, О.П., Саввин, С.Б. Сорбционно-спектроскопическое определение тория(IV) и урана(VI) реагентом арсеназо III на твердой фазе волокнистого материала, наполненного катионнообменником // Журнал аналитической химии, -2008. Т.63, № 5, -с.474-478.
106. Денисова, О.А., Иванов, А.Е, Петров, Б.И. Экстракционно-фотометрическое определение титана в сплавах с использованием водных расслаивающейся системы вода-нафталин-2-сульфокислота-диантипирилметан // Заводская лаборатория, -1998. Т.64, № 8, -с. 698-710.

107. Джаббарова, Н.Э. Исследование тройных комплексов титана и ванадия с полифенолами и аминами методом ИК-спектроскопии // Материалы научной конференции, посвященной 105-летию Академика М.Ф. Нагиева, -Баку: НАНА, - 2013, Т.2, -с.155-159.
108. Дидух, С.Л. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием кремнезема с функциональными группами нитрозо-Р-соли и нитрозо-Н-соли / С.Л.Дидух, В.Н.Лосев, А.Н.Мухина [и др.] // Журнал аналитической химии, -2017. Т.72, №1, - с. 50-56.
109. Долгорев, А.В. Современное состояние аналитической химии (1955-1965). В кн. Современные методы анализа материалов / А.В.Долгорев, В.Н. Подчайнова, В.Я. Дергачев, - Москва: Металлургия, -1969. -с.208.
110. Домина, Г.А. Синтез комплексов 1,3-бис (пиразол-1-ил) пропанов с ионами переходных металлов / Г.А.Домина, А.С. Потапов, А.И. Хлебников [и др.] // Ползуновский Вестник, -2008. №3, -с.10-13.
111. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа) / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова, - Москва: Высшая школа, -1991. -с.250.
112. Дрозд, А.В., Леонова, Н.А. Спектрофотометрическое определение ванадия(V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в объектах растительного происхождения // Вестник Харьковского Национального Университета. Химия. -2010. №19 (932), - с.182-187.
113. Дятлова, Н.М. Комплексоны / Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, И.Л Колпакова, - Москва: Химия, -1988. -544 с.
114. Егорова, Л.А., Гудзенко, Л.В., Тимченко, А.К. Спектрофотометрическое определение активирующих добавок в монокристаллах фторида лития // Заводская лаборатория. -1993. Т.59, -с.13-15.
115. Елинсон, С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала / С.В.Елинсон, - Москва: Атомиздат, -1973. -288 с.
116. Еремин, В.В. Задачи по физической химии / В.В.Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.] - Москва: Экзамен, -2003. -320 с.

117. Ермоленко, Ю.В. Хитозан как модифицирующий агент в спектрофотометрии железа / Ю.В.Ермоленко, Н. Н.Гридина, А.П.Соколовская [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2013. Т.79, №7-1, -с.16-21.
118. Еспанди, Ф. Изучение комплексообразования железа(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан -2,4-диона в присутствии диантипирилметана и его гомологов / Ф.Еспанди, Р.А. Алиева, Ф.С., Алиева [и др.] // Вестник Бакинского Университета. Серия. Естественных наук, -2012. № 3, -с. 30-36.
119. Еспанди, Ф., Алиева, Р.А., Алиева, Ф.С., Чырагов Ф.М. Определение Fe(III) в природных водах спектрофотометрическим методом // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологической и химической экологии», -Москва:МГОУ, ноябрь, -2012, -с.111-112.
120. Жаманбаева, М.К. ИК– спектроскопическое исследование комплексов никеля с 2,2-дипиридиллом и лимонной кислотой / М.К.Жаманбаева, М.У. Абилова, А.А. Мусабекова [и др.] // Вестник Казахского Национального Университета. Серия химическая, -2012. Т.65, №1, -с. 58-61.
121. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа /А.И. Жебентяев, А.К.Жерносек, И.Е.Талуть, -Минск: Новое Знание; -Москва: ИНФРА, -2011. -542 с.
122. Залов, А.З. Разнолигандный комплекс вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и дифенилгуанидином // Журнал аналитической химии, -2015. Т.70, №11, -с.1167-1170.
123. Залов, А.З. Экстракционно-фотометрическое определение меди(II) с 2-гидрокси-5-йодтиофенолом и дифенилгуанидином // Заводская лаборатория и диагностика материалов, -2015. Т.81, № 8, -с.21-26.
124. Залов, А.З., Вердизаде, Н.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами // Журнал аналитической химии, -2013. Т.68, № 3, -с.230-236.

125. Залов, А.З., Вердизаде, Н.А., Джамалова, Р.И. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия(V) с гидроксидом 5-бромтиофенола и гидрофобными аминами // Азербайджанский химический журнал, -2011. №1, -с.97-102.
126. Залов, А.З., Гаджиева, А.Б., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена // Азербайджанский химический журнал, -2014. №2, -с.88-98.
127. Иванов, В.М., Мамедова, А.М. Пирогаллоловый красный и бромпирогаллоловый красный в новых оптических методах определения молибдена(VI) и вольфрама(VI) // Журнал аналитической химии, -2006. Т.61, № 3, -с.261-268.
128. Иванов, В.М., Дегтерев, М.Ю. Фотометрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама(VI) с *o,o'*-диоксиазосоединениями // Вестник Московского Университета. Химия, -2001. Т.42, №4, -с.270-272.
129. Иванов, В.М., Мамедова, А.М., Ахмедов, С.А. Взаимодействие молибдена(VI) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ // Вестник Московского университета. Химия, -2003. Т.44, №4, -с.253-257.
130. Иванов, В.М., Нгуен, Х.В. Азопроизводные пирокатехина как аналитические реагенты на титан(IV) // Журнал аналитической химии, -1981. Т.36, №1, -с.149-177.
131. Иванов, В.М. Концентрирование молибдена(VI) на анионообменнике АВ-17 в виде смешаннолигандных соединений с *o,o'*-диоксиазосоединениями и гидроксиламином / В.М. Иванов, А.В. Рыбаков, В.Н. Фигуровская [и др.] // Вестник Московского Университета. Химия, -1998. Т.39, № 4, -с. 258-261.
132. Иванов, В.М. Химико-аналитические характеристики комплексов молибдена (VI) с люмогаллионом ИРЕА (магнезоном ИРЕА) в присутствии гидроксилamina / В.М.Иванов, А.В. Рыбаков, В.Н. Фигуровская [и др.] // Вестник Московского Университета, Сер. 2. Химия, -1997. Т.38, №5, -с.345-349.
133. Иванов, В.М., Самарина, Т.О., Фигуровская, В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса никеля(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфидом

- кислотой // Вестник Московского Университета, Химия, -2011. Т.52, №4, -с. 285-290.
134. Иванов, В.М., Самарина, Т.О., Фигуровская, В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса меди(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой // Вестник Московского Университета. Химия, -2010. Т.51, №4, -с.302-306.
135. Иванов, В.М. Оптические и цветометрические характеристики 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонов кобальта / В.М.Иванов, В. Н.Фигуровская, Н.И. Ершова [и др.] // Журнал аналитической химии, -2007. Т.62, № 4, -с. 364-368.
136. Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я.Инцеди, Пер. с англ. - Москва: Мир, -1979. -376 с.
137. Ищенко, Н.Н., Ганаго, Л.И., Иванова, И.Ф. Фотометрическое определение марганца с использованием сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния // Журнал аналитической химии, -1998. Т.53, №1, -с.29-31.
138. Каранди, И.В., Китаева, Д.Х., Булатникова, Л.Н. Спектрофотометрическое определение марганца в природных водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2013. Т.79, №10, -с.23-24.
139. Кичигин, О.В., Басаргин, Н.Н., Розовский, Ю.Г. Определение урана(VI) и тория(IV) в природных, питьевых и технологических водах после предварительного концентрирования сорбентом поли [3-амино-4-(1-азо-2-окси-3-сульфо-5-нитрофенил)стирол] // Заводская Лаборатория. Диагностика материалов, -2008. Т.74, №8, -с.18-21.
140. Ковальчук, В.П. Сборник методов исследования почв и растений / В.П. Ковальчук, В.Г.Васильев, Л.В.Бойко [и др.], -Киев:Труд-Гри Пол-XXI вік, -2010. -252 с.
141. Коломиец, Л.Л. Использование производной спектрофотометрии для избирательного избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа(III) 4-(2-пиридилазорезорцином в бинарных смесях / Л.Л. Коломиец, Л.А. Пилипенко, И.М.Жмудь [и др.] // Журнал аналитической химии, 1999. Т.54, №1, с.34-36.

142. Коломийцева, М.Г. Микроэлементы в медицине / М.Г.Коломийцева, Р.Д. Габович, - Москва: Медицина. -1970. -287 с.
143. Комов, В.Т. Содержание ртути в органах и тканях рыб, птиц и млекопитающих европейской части россии // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: Эколого-геохимические аспекты», -Москва: ГЕОХИ РАН, -2010. - с.14-19.
144. Корнев, В.И., Булдакова, Н.С. Моделирование равновесий образования комплексов никеля(II) в водных растворах глутаминовой кислоты // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2013. №4, -с.15-21.
145. Корнев, В.И. Гетеролигандные комплексы ртути(II) с моноаминными карбоксиметильными комплексами и яблочной кислотой в водном растворе / В.И. Корнев, А.А. Кардапольцев, Т.Н.Кропачева [и др.] // Вестник Удмуртского Университета. Серия Физика и химия, -2012. №2, -с.55-58.
146. Корнев, В.И., Кардапольцев, А.А. Комплексы ртути(II) с яблочной кислотой в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Серия Физика и химия, -2008. №2, -с.58-64.
147. Корнев, В.И., Кеппель, Н.В. Смешанолигандные комплексы меди(II) с нитрилотриуксусной и лимонной кислотами в водном растворе // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2009. №.2, -с.25-30.
148. Корнев, В.И., Коробейникова, Е.Ю. Комплексы кобальта(II) и никеля(II) с 1,3-дикарбоксипропан 1-иминодиуксусной кислотой в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2011. №2, -с.47-50.
149. Корнев, В.И., Семенова, М.Г., Меркулов, Д.А. Однородно- и смешанолигандные комплексы кобальта(II) и никеля(II) с нитрилотриуксусной кислотой и дикарбоновыми кислотами // Координационная химия, -2009. Т.35, №7, -с.527-534.
150. Корнев, В.И., Семенова, М.Г. Взаимодействие кобальта(II) и никеля(II) с комплексами ряда карбоксиметиленаминов и малоновой кислотой в водном растворе // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия, -2010. №1, -с.34-41.

151. Корнев, В.И., Коробейникова, Е.Ю., Меркулов, Д.А. Гетеролигандные ко-ординационные соединения кобальта(II) с 1,3-дикарбоксипропан-1-иминодиуксусной кислотой и дикарбоновыми кислотами в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2011. №1, -с.85-92.
152. Коробейникова, Е.Ю., Автономова, А.Ю., Меркулов, Д.А. Гетеролигандное комплексообразование меди(II) с 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновой кислотой и карбоновыми кислотами в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Физика и химия, -2012. №2, -с.61-68.
153. Коростелев, П.Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.Т. Коростелев, -Москва: Изд-во АН СССР, -1964, -401 с.
154. Корсун, Л.Н., Настобурская, Е.О. Спектрофотометрическое определение Fe(III) с глицинтимоловым синим в пищевых продуктах // Вестник Бурятского Государственного Университета, -2008. -№3, -с.61-63.
155. Коттон, Ф., Уилкинсон, Дж. Основы неорганической химии / Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон, - Москва: Мир, -1979. -679 с.
156. Кочелаева, Г.А., Иванов, В.М., Гусейнова, А.Р. Комплексообразование в системе молибден(VI)-3,5-ди-Br-ПААФ-гидроксиламин в растворе и на сорбенте // Вестник Московского Университета. Химия, 2002. Т.43, №3, с.155-162.
157. Кочелаева, Г.А. Концентрирование молибдена(VI) в виде смешанолигандных соединений с гетероциклическими азосоединениями и гидроксиламином / Г.А. Кочелаева, В.М.Иванов, Г.В. Прохорова // Вестник Московского Университета. Химия -1999. Т.40, № 6, -с.361-364.
158. Кропачева, Т.Н., Пагин, А.Н., Корнев, В.И. Комплексообразование железа (III) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в водных растворах // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия, -2012. №4, -с.63-68.
159. Кузнецов, В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ / В.В. Кузнецов, - Москва: МХТИ. -1972. -145 с.
160. Кузнецов, В.В., Земятова, С.В., Корнев, К.А. Автоматизированное определение урана(VI) в морских водах с *on-line* концентрированием соосаждением // Журнал аналитической химии, -2014. Т.69, №2, -с.116-122.



161. Кузьмина, Н.П., Миронов, А.В., Рогачев, А.Ю. Структура и летучесть фенантролин- $\beta$ -дикетонных комплексов РЗЭ // Российский химический журнал, -2004. Т.48, №1, -с.15-23.
162. Кукушкин, Ю.Н. Кислоты и основания в координационной химии // Соросовский образовательный журнал, -1998. №1, -с.28-33.
163. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин, - Москва: Высшая школа, -1985. -457 с.
164. Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов молибдена(VI) 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Журнал химические проблемы, -Баку, НАНА, -2015. №1, -с.30-38.
165. Кулиев, К.А. 2,6-дитиол-4-третбутилфенол как новый аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения тантала // Сборник тезисов IV Всероссийской конференции по органической химии. -Москва: ИОХ РАН, -2015, -с.178.
166. Кулиев, К.А. Аналитическое применение ионных ассоциатов марганца(II) с 2,6-димеркаптофенолом и гидрофобными аминами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2016. Т.82, №12, -с.24-29.
167. Кулиев, К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена(VI) и вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник СПбГУ, Серия 4. Физика. Химия. -2015. Т.2(60), № 2, -с.173-183.
168. Кулиев, К.А. Исследование комплексов урана(VI) с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Сборник тезисов. IV Всероссийской конференции по органической химии. -Москва, ИОХ РАН, -2015, -с.179.
169. Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов ванадия с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, -Иваново, -2011, №9, -с.38-42.
170. Кулиев, К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение марганца(II) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и аминофенолами // Азербайджанский химический журнал, -Баку, НАНА, -2015. №4, -с.83-90.

171. Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б., Мамедова, Р.А. Спектроскопическое исследование комплексообразования титана с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и аминами // Евразийский Союз Ученых. Химические науки. -Москва, -2015. 8(17), -с.47-52.
172. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля(II) с 2,6-дитиол-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами // Book of abstracts. International Congress on Heterocyclic Chemistry "Kost-2015", - Москва, -2015, -с. 457.
173. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Абаскулиева, У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана(IV) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и аминами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, -Иваново: Иван. гос. хим.-технол. университет. -2011. №10, -с.31-35.
174. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Абаскулиева, У.Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Заводская лаборатория, Диагностика материалов, -Москва, -2015. №12, -с.18-22.
175. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Юнисова, Н.С. Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и аминами // Азербайджанский химический журнал, -Баку: НАНА, -2011. №.2, -с.123-128.
176. Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Азербайджанский химический журнал, -Баку: НАНА, -2015. № 1, -с. 91-96.
177. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А. Спектрофотометрическое определение тяжелых металлов в почвах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2019. V. 85, №5, -с.18-27.
178. Кутлимууротова, Н.Х. Спектрофотометрическое определение ионов ртути новым реагентом N-метиланабазин- $\alpha$ -азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислотой / Н.Х Кутлимууротова, Х.Т.Джамолов, З.А.Сманова [и др.] // Молодой ученый, -2014. №7, -с.15-18.

179. Кутырёв, И.М., Нечепуренко, Г.Н., Гайдукова, Ю.А. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения ниобия в магнитных сплавах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2013. Т.79, № 6, -с.16-17.
180. Лаврухина, А.К. Аналитическая химия марганца / А.К.Лаврухина, Л.В. Юкина, -Москва: Наука, -1974. -222 с.
181. Лобанов, Ф.И., Затонская, В.М., Гибало, И.М. Экстракция смешаннолигандного комплексного соединения ниобия(V) с роданидом и 1,10-фенантролином // Журнал аналитической химии, -1974. Т.29, №4, -с.826-829.
182. Лукачина, В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов / В.В Лукачина, -Киев: Наук. думка, -1988. -184 с.
183. Магеррамов, А.М. Концентрирование урана(VI) хелатообразующим сорбентом и фотометрическое определение с 2,3,4-тригидрокси-3-нитро-4-сульфоазобензолом / А.М. Магеррамов, С.Р. Гаджиева, Ф.Н. Бахманова [и др.] // Журнал аналитической химии, -2011. Т.66, №5, - с.480-483.
184. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Залов, А.З., Спектрофотометрическое исследование комплексов титана(IV) с 2-гидрокси-5-иодтиофенолом и гидрофобными аминами / А.М.Магеррамов, Н.А.Вердизаде, А.З Залов [и др.] // European Journal of Analytical and Applied Chemistry, -2015. -№1, -с.27-35.
185. Магеррамов, А.М. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами / А.М.Магеррамов, Н.А.Вердизаде, К.А. Кулиев [и др.] // European Journal of Analytical and Applied Chemistry, -2015. №1, -с.35-42.
186. Мазор, Л. Методы органического анализа / Л.Мазор, Пер. с англ. - Москва: Мир, -1986. -584 с.
187. Мамбетказиев, Е.А. Электрохимия дипиридилных комплексов металлов / Е. А. Мамбетказиев, - Москва: Наука.-1986. -156 с.
188. Мамедов, Ф.Н., Мамедов, Ф.Ю. Способ получения многофункциональной присадки. // Авт. Свид. СССР. №182168. опуб. откp. №1. -1966.
189. Мамедова, А.М., Иванов, В.М., Ахмедов, С.А. Взаимодействие вольфрама (VI) и ванадия(V) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в

- присутствии поверхностно-активных веществ // Вестник Московского Университета. Химия, -2004. Т.45, №2, -с.117-123.
190. Мамедова, А.М., Иванов, В.М., Ахмедов, С.А. Взаимодействие меди(II) и титана(IV) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия, -2003. Т.44, № 5, -с.304-312.
191. Маров, И.Н., Калиниченко, Н.Б., Ермаков, А.Н. О восстановлении ванадия(V) реагентами группы сульфонитрофенола // Журнал аналитической химии, -1972. Т.23, №6, -с. 813-817.
192. Мартин, Р. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Р.Мартин, - Москва: Мир, -1993. -25 с.
193. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З.Марченко, М.К. Бальцежак, – Москва: Бином. Лаборатория знаний, -2007. -711с.
194. Махмудов, К.Т., Алиева, Р.А., Гаджиева, С.Р. Фотометрическое определение меди(II) в никелевых сплавах азопроизводными этилацетоацетата // Журнал аналитической химии, -2008. Т.63, №5, -с.479-482.
195. Михайленко, Ю.А., Каткова, О.В. Комплексные соединения кобальта с изотиоцианат-ионом и бидентатными органическими лигандами // Ползуновский вестник. -2008. № 3, -с.19-21.
196. Мовсумов, Ф.М. Новые экстракционно-фотометрические методы определения рения, вольфрама и молибдена в виде *o*-оксимонотиофенолятов / Автореферат диссертации кандидата химических наук/ -Баку, -1988. -28 с.
197. Мозжухин, А.В., Москвин, А.Л., Худяков, Ю.С. Проточно-инжекционное фотометрическое определение микроколичеств меди(II) в природных водах // Журнал аналитической химии, -2013, Т.68, №3, -с.247-252.
198. Морачевский, Ю.В. Основы аналитической химии редких элементов: учебное пособие / Ю.В.Морачевский, И.А. Церковницкая, -Ленинград: Изд-во ЛГУ, -1980. -206 с.

199. Морген, Э.А. Исследование комплексообразования ванадия(V) с *o,o'*-диоксиазосоединениями в водных и водноорганических средах / Э.А.Морген, Л.И. Лузянина, Н.А.Власов [и др.] // Журнал аналитической химии, -1979. -Т.34, - №10, -с. 2004-2008.
200. Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н.Музгин, Л.Б.Хамзина, В.Л. Золотавин, - Москва: Наука, -1981. -216 с.
201. Мустафин, И.С. Органические реактивы для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на ванадий / И.С.Мустафин, Т.М. Нехаенко, Н.С. Фрумина- М.: НИИТЭХИМ, -1969. -с.11.
202. Мустафин, И.С. Ассортимент реактивов на медь / И.С.Мустафин, Н.С. Фрумина, М.Д. Интелегатор, - Москва: НИИТЭХИМ. -1969. -78 с.
203. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К.Накамото, - Москва: Мир, -1991. -536 с.
204. Набиев, М.З., Мамедов, Ф.А., Мурадзаде, Ф.Н. Синтез некоторых S-замещенных производных 2-окси-5-треталкилтиофенолов // Азербайджанский химический журнал, -1979. №5, -с.80-85.
205. Нагиев, Х.Дж. Спектрофотометрическое определение ниобия и тантала при совместном присутствии // Журнал аналитической химии, -2004. Т.59, №10, - с.1033-1037.
206. Нагиев, Х.Дж. Определение микроколичеств железа в фруктах / Х.Дж. Нагиев, Ф.Еспанди, Р.А. Алиева [и др.] // Аналитика и контроль, -2013. Т.17, №1, -с.107-111.
207. Назаренко, В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. -Москва: Наука, -1969. Т.17, -с.22-27.
208. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская - Москва: Атомиздат, -1979. -192 с.
209. Назаренко, В.А., Бирюк, Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии, -1967. Т.22, №1, -с.57- 64.

210. Назаренко, В.А., Ягнятинский, Г.Я. Изучение условий экстракционно-фотометрического определения ниобия в виде тригидроксифлуороната // Заводская лаборатория, -1972. Т.38, № 12, -с.1427-1430 .
211. Назаренко, В.А., Ягнятинский, Г.Я., Антонович, В.П. Экстракционно-фотометрического определения ниобия в горных породах с помощью триоксифлуоренов // Журнал аналитической химии, -1974. Т.29, № 10, -с.1977-1980.
212. Накамато, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К.Накамато, - Москва: Мир, -1991. -536 с.
213. Нгуен, Х., Иванов, В.М. Фотометрическое определение титана тиазолилазо-пирокатехинами и диантиприлметаном // Журнал аналитической химии. -1981. Т.36, №10, -с.1953-1960.
214. Нгуен, В., Страшнов, П.В., Ковальчукова, О.В. Изучение реакций комплексообразования металлов с гетероциклическими производными азопиразолон-5 // Материалы III всероссийской научной конференции “Успехи синтеза и комплексообразования”, часть 2, - Москва: РУДН, -2014, -с.132.
215. Неудачина, Л.К. N-арил-3-аминопропионовые кислоты - селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства / Л.К. Неудачина, Е.В. Осинцева, Ю.А. Скорик [и др.] // Журнал аналитической химии, -2005. Т.60, №3, -с.271-277.
216. Никитина Н.А., Решетняк, Е.А., Гавриленко, Н.А. Метрологические характеристики визуально-тестового определения железа(II,III) с фенантролином, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу // Известия Томского политехнического университета. Серия Химия, -2008. Т.312, №3, -с.43-45.
217. Нуднова, Е.А. Синтез и структура комплексов нитрата меди(II) с 1,4-бис [бис (3,5-диметилпиразол-1-ил)метил] бензолом / Е.А.Нуднова, А.С.Потапов, А.И. Хлебников [и др.] // Ползуновский вестник, -2008. №3, -с.8-10.
218. Огородникова, Н.П., Старкова, Н.Н., Рябухин, Ю.И. Исследование химического и электрохимического взаимодействия металлической меди с аминокислотами в водных и органических средах // Материалы III Всероссийской научной кон-

- ференции “Успехи синтеза и комплексообразования”, -Москва: РУДН, -2014, Часть 2, - с.44.
219. Огородникова, Н.П. Химическое взаимодействие металлов - меди, железа и марганца с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминокислотами в водных и органических средах / Диссертация кандидата химических наук / -2010. Астрахань, -162 с.
220. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн 1. – Москва: Высшая школа, -2002. -351 с.
221. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн 2. – Москва: Высшая школа, -2002. -494 с.
222. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М.Отто, -Москва: Техносфера, 3-е издание. -2008. Т.2, -544 с.
223. Пашанова, К.И., Пискунов, А.В. Синтез, строение и свойства комплексов переходных металлов (Cu, Ni, Co) на основе новых функционализированных о-аминофенолов // Тезисы докладов кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016». -Санкт-Петербург, Изд-во ВВМ, -2016. -с.798.
224. Пащенко, Э.Н. Сравнительное изучение методов определения ниобия / Э.Н. Пащенко, Л.А.Васильева, В.Ф.Малышев [и др.] // Заводская лаборатория, -1973. Т.39, №11, -с.1297-1301.
225. Перрин, Д. Органические аналитические реагенты / Перрин, Д. - Москва: Мир, -1967. -408 с.
226. Петрова, Ю.С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом и на основе N-2-сульфоэтилхитозана / Ю.С.Петрова, Л.К.Неудачина, А.В. Пестов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2015. Т.81, №1. -с.11-16.
227. Петрухин, О.М., Цирельсон, В.Г., Порай-Кошиц, М.А. Методы разделения металлов и координационная сфера центрального атома комплекса // Журнал неорганической химии, -1995. Т.40, № 6, -с.961-972.
228. Пешкова, В.М., Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. Под ред. Алимарина И.П. Учеб. Пособие для ун-тов / В.М.Пешкова, М.И. Громова, - Москва: Высшая школа, 1976. -280 с.

229. Пешкова, В.М. Аналитические реагенты / В.М.Пешкова, В.М.Савостина, Е.К. Иванова, -Москва: Наука. -1977. -238 с.
230. Пешкова, В.М., Савостина, В.М., Шпигун, О.А. Экстракция соединений титана (IV) с хромотроповой кислотой и тайроном в присутствии третичных аминов // Журнал аналитической химии, -1974. Т.29, №3, -с.592.
231. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М.Пешкова, В.М. Савостина - Москва: Наука. -1966. -200 с.
232. Пиккеринг, У.Ф. Современная аналитическая химия / У.Ф. Пиккеринг, Пер. с англ. - Москва: Химия, -1977. -560 с.
233. Пилипенко, А.Т., Волькова, А.И. Развитие аналитической химии в 1972 г. (Обзор). Заводская лаборатория. -1973. Т.39, №12, -с.1425
234. Пилипенко, А.Т., Пятницкий, И.В. Аналитическая химия: В двух книгах: кн. 1 / А.Т.Пилипенко, И.В. Пятницкий, - Москва: химия, -1990. -480 с.
235. Пилипенко, А.Т., Самчук, А.И., Зулфигаров, О.С. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в виде разнолигандного комплекса с N-бензоил-фенилгидроксиламином и o-нитрофенилфлуороном // Журнал аналитической химии, - Москва: Наука, -1985. Т.40, №7, -с.1262-1266.
236. Пилипенко, А.Т., Фалендыш, Е.Р. Химико-аналитические свойства комплексов металлов с азотсодержащими лигандами типа 2,2'-дипиридила // Успехи химии, -1972. Т.51, № 11, -с.2094-2127.
237. Пилипенко, А.Т. Гидроксамовые кислоты / А.Т.Пилипенко, О.С.Зульфигаров - Москва: Наука, -1989. -312 с.
238. Пилипенко, А.Т. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии / А.Т.Пилипенко, М.М. Тананайко, - Москва: Химия, -1983. -221с.
239. Пилипенко, Л.А., Коломиец, Л.Л., Гаврилова, Э.Ф. Имидазолилизохинолины новые высокочувствительные и селективные реагенты на медь // Журнал аналитической химии, -1991. Т.46, №3, -с.513-518.
240. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия элементов. Медь / В.Н.Подчайнова, Л.Н. Симонова, - Москва: Наука. -1990. -279 с.



241. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие.- 2-е изд., перераб. и доп./ Под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева. - Москва: Изд-во МГУ, -2001. - 689 с.
242. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7. 2041-06.
243. Протасенко, Н.А., Поддельский, А.И. Гетеролигандные комплексы кобальта на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и формазанов // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016». -Санкт-Петербург. Изд-во ВВМ, -2016, -с.802.
244. Пурреза, Н., Ализаде, К. Спектрофотометрическое исследование комплекса титана(IV) с морином в мицелярной среде // Журнал аналитической химии, -1998. Т.53, №6, -с.592-594.
245. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий, - Москва: Наука, -1965. -261 с.
246. Пятницкий, И.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии / И.В.Пятницкий, В.В. Сухан, - Москва: Наука, -1990. -221 с.
247. Пятницкий, И.В., Трочинская, Г.Н. Экстракция смешанных фенантролин-тиосалицилатных комплексов железа(II), кобальта и никеля // Журнал аналитической химии, -1973. Т.28, №4, -с.704-708.
248. Раков, Д.А., Первова, И.Г., Маслакова, Т.И. Хромофорные и комплексообразующие свойства гетарилформазанов по отношению к ионам меди(II) // Успехи синтеза и комплексообразования тезисы докладов I всероссийской молодёжной школы-конференции, -Москва: РУДН, -2016, -с. 232.
249. Робертс, Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М.Касерио,- Москва: Мир, -1978. Т.2, -888 с.
250. Роева, Н.Н., Саввин, С.Б. Органические реагенты для спектрофотометрического определения ртути // Журнал аналитической химии, -1992. Т.47, №10, -с.1750-1763.
251. Росивал, Л. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Л. Росивал, Р.Энгст, А.Соколай. Под ред. А.И.Зайцева. -Москва: Легкая и пищевая промышленность, -1982. -263 с.

252. Рустамов, Н.А., Аббасова, Г.Г. Синтез и исследование координации марганца (II) с 1,10-фенантролином и динитробензолазосалициловой кислотой // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. -2013. №12, -с.44-48.
253. Рустамов, Н.Х., Аббасова, Г.Г., Мустафаев, Н.М. Экстракционно-фотометрическое определение марганца(II) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином и динитробензолазосалициловой кислотой // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологической и химической экологии», - Москва: МГОУ, -2012, -с.106-107.
254. Рустамов, Н.Х., Алиева, А.А., Агамалиева, М.М. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с ароматическими диаминами и динитробензолазосалициловой кислоты // Журнал химические проблемы, -2003. №2, -с.83-86.
255. Рустамов, Н.Х., Багбанлы С.И., Рустамова, У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта(II) с ароматическими диаминами и 2,4-динитробензолазопирокатехином // Азербайджанский химический журнал, -2013. №4, -с.75-83.
256. Рустамов, Н.Х., Керимова, 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.
257. Рустамов, Н.Х., Мустафаев, Н.М. Разнолигандный комплекс никеля с 2,2-дипиридиллом и динитробензолазосалициловой кислотой // Тезисы докладов 7-ой Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии». -Саратов, -1999, -с.151.
258. Рустамов, Н.Х., Рустамова, У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым желтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // Молодой ученый. -2012. № 8, -с.47-50.
259. Рустамов, Н.Х., Рустамова, У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди(II) с 2,4-динитробензолазопирокатехином и трифенилфосфином // Азербайджанский химический журнал, -2011. № 2, -с.64-66.

260. Рябчикова, Д.И., Сенявина, М.М. Аналитическая химия урана / Д.И.Рябчикова, М.М. Сенявина - Москва: ИАН, -1962. -433 с.
261. Саввин, С.Б., Михайлова, А.В. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты// Журнал аналитической химии,-1996. Т.51, №1, -с.49-56.
262. Садовникова, Л.К., Орлов, Д.С., Лозановская, И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. - Москва: Высшая школа, -2006. - 334 с.
263. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П.Сайкс, - Москва: Химия, -1991. -448 с.
264. Саламов, А.Х., Алакаева, Л.А. Определение молибдена в присутствии вольфрама в различных объектах // Фундаментальные исследования, -2013. №10-1, - с.86-89.
265. Салахова, Ф.И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта с 1-окси-2-нафтойной кислотой и анилином // Азербайджанский химический журнал, -2011. № 4, -с.184-190.
266. 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 // Журнал аналитической химии, -2012. Т.67, №4, -с.364-373.
267. Симонова, Т.Н., Дубровина, В.А. Разделение ванадия(IV) и ванадия(V) в присутствии тиоцианат-ионов с применением двухфазных водных систем и его определение // Журнал аналитической химии, -2014. Т.69, №9, -с.927-933.
268. Скурихин, Н.М. Методы определения микроэлементов в пищевых продуктах // Методы анализа пищевых продуктов (Проблемы аналитической химии. Т. VIII) / Ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленький. - Москва: Наука, 1988. -с.132-152.
269. Современная химия координационных соединений / Под ред. Дж. Люиса и Р. Уилкинса, -Москва: ИЛ, -1963. -445 с.
270. Соин А.В., Марютина Т.А. Кинетика извлечения неорганических компонентов из нефти (нефтепродуктов) в водные растворы / Всероссийская конференция «Химический анализ» Тезисы докладов. -Москва: ИОНХ, -2008, -с.137-138.

271. Страшнова, С.Б, Нгуен, В., Алабода, Р. Спектрофотометрическое изучение процессов комплексообразования производных фенилпиразолона-5 с *s*-, *p*- и *d*-металлами / Тезисы докладов XI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений».- Краснодар: КГУ, -2014, -с.165-166.
272. Тарасевич, БН. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич, - Москва: МГУ, -2012. -55 с.
273. Теймуров, Э.Ф. 2-окси-5-алкилтиофенолы новые экстракционно-фотометрические реагенты. Диссертация кандидата химических наук. -Баку, -1988. -27 с.
274. Темердашев, З.А. 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арилформазоны как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения меди / Темердашев, З.А., Коншина Д.Н, Корнилова М.А // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -Москва, -2007. Т.73, № 12, -с.3-6.
275. Темердашев, З.А., Починок, Т.Б., Сильченко, О.В. Каталитическое тест-определение кобальта // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -Москва, -2006. № 12, -с.5-8.
276. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф.Умланд, А.Янсен, Д. Тириг, -Москва: Мир, -1975. -531 с.
277. Упор, Э. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений / Э Упор, М. Махой, Д.Новак, - Москва: Мир, -1985. -359 с.
278. Усманова, Х.У., Жураев, И.И., Сманова, З.А. Сорбционно-флуоресцентное определение вольфрама // Материалы II Международной научной конференции «Современная химия: успехи и достижения». - Чита: Молодой ученый, -2016. - с. 23-24.
279. Фарзалиев, В.М., Кулиев, Ф.А., Джафарова, Н.А. и др. 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол, как ингибитор окисления углеводов. А.с. № 595304. Опубликовано 28.02.78.
280. Фёдорова, Э.И. Инструментальные методы анализа органических соединений / Э.И. Фёдорова, -Сыктывкар: СЛИ, -2013. -69 с.
281. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений / Под ред. М.Е. Дяткиной, - Москва: Мир, -1970. -416 с.

282. Фридман, Я.Д. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах / Я.Д. Фридман, -Фрунзе, Илым, -1971. -181 с.
283. Хан, Ф., Харат, Р.Б. Экстракционно-спектрофотометрическое определение кобальта(II) 3-бром-4-меркаптоацетаамидотолуолом // Журнал аналитической химии, -1989. Т.34, №5, -с. 917.
284. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов, - Москва: Высшая школа, -2003. -559 с.
285. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов, -Москва: Высшая школа, -2003. -615 с.
286. Хираока, М.Н. Краун-соединения. Свойства и применения / М.Н. Хираока, - Москва: Мир, 1986. -с.365.
287. Церковницкая, И.А., Лучинин, В.А. Методы разделения элементов в различных степенях окисления //Журнал аналитической химии, -1969.Т.24, №1,-с. 54.
288. Чаусов, Ф.Ф., Сомов, Н.В. Структурные особенности комплексов нитрилотриметиленфосфоновой кислоты с 3d-элементами (Cr–Zn) /Тезисы докладов XIII Международной конференции Спектроскопия координационных соединений. - Краснодар, Кубанский гос. ун-т, -2016. -с.124-125.
289. Чеботарев, А.Н., Ефимова, И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтол - 1-редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) // Вестник Харьковского Национального университета. -2008. Т.39, №16, -с.136-141.
290. Чеботарёв, А.Н. Особенности комплексообразования пирокатехинового фиолетового с Mo(VI) и W(VI) в растворах. Спектрофотометрическое определение Mo(VI) в поливитаминах / А.Н.Чеботарёв, Д.В. Снигур, В.П.Дубовый [и др.] // Methods and objects of chemical analysis, -2017. V.12, No.1, -с.12–16.
291. Чернышев, В.В., Проскурнин, М.А., Дябченко, А.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов меди с 2, 9-диметил-1,10-фенонтролином // Журнал аналитической химии, -2000. Т.55, №4, -с.378-384.

292. Чернышева, М.А. Реакции ниобия с салицилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ и маскирующих лигандов / М.А.Чернышева, Н.Н. Голик, Т.М. Малютин [и др.] // Журнал аналитической химии. -Москва: Наука, -1987. Т.42, №11, -с.1963-1968.
293. Чырагов, Ф.М., Нагиев, Х.Д. Гамбаров, Д.Г. Изучение комплексообразование Ni(II) с новым реагентом на основе пирокатехина // Тезисы докл VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии». -Саратов: СГУ, -1999. -с.140.
294. Швоева, О.П., Дедкова, В.П., Саввин, С.Б. Сорбционно-спектроскопический и тест-методы определения урана(VI) и железа(III) из одной пробы на твердой фазе волокнистого материала, наполненного ионообменником АВ-17 // Журнал аналитической химии, -2013. Т.68, -№10, -с.975-980.
295. Швоева, О.П., Дедкова, В.П., Саввин, С.Б. Комплексообразование молибдена (VI) и вольфрама(VI) с пирокатехиновым фиолетовым и фенилфлуороном на твердой фазе // Журнал аналитической химии. -2014. Т.69, №2, -с.122-127.
296. Швоева, О.П. Определение титана (IV) и хрома(VI) на твердой фазе 2,7-дихлорхромотроповой кислотой и 1,5-дифенилкарбазидом / О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б. Саввин [и др.] // Журнал аналитической химии, -2015. Т.70, №8, -с.800-805.
297. Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В.Шмидт, - Москва: Техносфера, -2007, -368 с.
298. Шнайдерман, С.Я., Плесконос, А.М. Галловые и пирогаллокарбоновые комплексы ванадия(III) в серной кислоте // Украинский химический журнал, -1972. Т.38, № 11, -с.1083-1087.
299. Шпигун, Л.К., Шушеначев, Я.В., Камилова, П.М. Совместное спектрофотометрическое определение меди(II) и цинка(II) на основе их кинетического разделения в системах проточно-инжекционного анализа // Журнал аналитической химии, -2007. Т.62, №7, -с.696-704.
300. Шрайнер, Р. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д.Куртин, - Москва: Мир, -1983. -704 с.

301. Яковлев, М.С. Взаимодействие кислородсодержащих производных метана с ацетатом ртути(II) и разработка спектрофотометрических методов их определения / Автореферат диссертации кандидата химических наук / -СПб. -2011.-42 с.
302. Яцимирский, К.Б. Типы взаимного влияния лигандов // Журнал неорганической химии, -1970, Т.15, №5, -с.925-930.
303. Agnihotri, N, Mehta, J.R. Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran // Annali di chimica Journal, - 2004. V.94, № 4, -p.341-346.
304. Agnihotri, N.K., Singh, V.K., Singh, H.B. Derivative spectrophotometric determination of copper(II) in non-ionic micellar medium // Talanta, -1997, V.45, №2, -p. 331-341.
305. Agnihotri, N., Kamal, R., Mehta, J.R. A highly selective spectrophotometric determination of niobium(V) using 3-hydroxy-2-[1'-phenyl-3'-(p-chlorophenyl)-4'-pyrazolyl]-4-oxo-4H-1-benzopyran as a complexing agent // Annali di chimica Journal, - 2006. V.96, №7-8, -p.479-485.
306. Agnihotri, N., Agnihotri, R. Extractive Spectrophotometric Determination of Niobium(V) Using 3-Hydroxy-2-(4'-Methoxyphenyl)-4-Oxo-4H-1-Benzopyran as a Complexing Agent // The Open Analytical Chemistry Journal, -2012. V.6, -p.39-44.
307. Agnihotri, N., Mehta, J.R. 6-Chloro-3-hydroxy-2-[2'-(5'-methylfuryl)]-4H-chromen-4-one as an analytical reagent for the spectrophotometric determination of tungsten(VI) // Indian Journal of Chemistry-Section A. -2006. V.45, №7, -p.1655-1658.
308. Agnihotri N., Mehta, J. R. Extractive Spectrophotometric Determination of Tungsten(VI) Using 3-Hydroxy-2-(2'-Thienyl)-4-oxo-4H-1-Benzopyran // Annali di Chimica, -2004. V.94, №4, -p.341-345.
309. Agrawal Y.K., Sudhakar, S. Extractive spectrophotometric and inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometric determination of titanium by using dibenzo-18-crown-6 // Talanta, -2002. V.57, № 1, -p.97-104.
310. Agrawal, Y.K., John, K.T. Extraction-spectrophotometric determination of tantalum(V) with substituted N-arylhydroxamic acids // Analyst, -1985. -110, -p.1041-1042

311. Agrawal, Y.K., Patel, S.A. Rapid extraction and spectrophotometric determination of tantalum with N-*p*-chlorophenylbenzohydroxamic acid // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. -1981. V.90, № 1, -p.17-22.
312. Ahmed, J.M., Alam, M. A rapid spectrophotometric method for the determination of mercury in environmental, biological, soil and plant samples using diphenylthiocarbazone // Spectroscopy -2003. V.17, -p.45-52.
313. Ahmed, J.M., Reazul Hoque, M., Rajaul Karim, M. High sensitive and selective spectrophotometric method for the determination of copper in industrial, environmental, biological and soil samples using 2-hydroxy-naphthaldehydebenzoylhydrazine // Eurasian Journal of Analytical Chemistry, -2011. V.6, №3, -p.206-224.
314. Ahmed, J.M., Zannat, T. A simple spectrophotometric method for the determination of copper in some real, environmental, biological, food and soil samples using salicylaldehyde benzoyl hydrazone // Pakistan Journal Analytical Environmental Chemistry, -2012. V.13, №1. -p.22-35.
315. Akl, M.A. Preconcentration extractive separation, speciation and spectrometric determination of iron(III) in environmental samples // Microchemical Journal. -2003. V.75, №3, -p.199-209.
316. Alaa, S.A., Ahmed, H.M., Asmaa, E. Spectrophotometric determination of trace amount of mercury(II) in dentalunit wastewater and fertilizer samples using the novel reagent 6-{4-(2,4-dihydroxyphenyl)diazanyl}phenyl}-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile // Merit Research Journal of Environmental Science and Toxicology, -2014. V.2, №3, -p.44-52.
317. Alabada, R.Y. Spectral studies of azo pyrazolone derivatives complexes with some transition metals//American Journal of Applied Chemistry, -2017. V.5, № 2, -p.24-27.
318. Alonso, J.I.G., Garcia, M.E.D., Medel, A.S. The surfactant-sensitized analytical reaction of niobium with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid // Talanta, -1984. V.31, -p.361-366.
319. Al-Radadi, N.S. Analytical, spectral, thermal and molecular modeling studies of Hg<sup>2+</sup>-2,3-butanedionemonoxime girard's thydrazone complex and its application /



- N.S. Al-Radadi, M.M. Akl, M.A. Elbeshlawi [et al.] // Open Journal of Inorganic Chemistry, -2016. №6, -p.1-14.
320. Alvi, R., Mohabey, H. Selective extraction and spectrophotometric determination of vanadium(V) as mixed ligand complex with *N*-hydroxy-*N*-(2-methyl) phenyl *N'*-(4-fluoro) phenylethylamine hydrochloride and thiocyanate // International journal of engineering sciences & research technology, -2017. V.6, № 6, -p. 627-631.
321. Alvi, R., Mohabey, H. Selective extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(V) with *N*-hydroxy-*N*-(2-methyl) phenyl *N'*-(2-fluoro)benzamide hydrochloride and thiocyanate // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, -2017. V.6, №2, -p.231-233.
322. Amin, A.S., AL-Attas, A.S. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples // International Journal of Bioassays. - 2015. V.4. № 11, -p.4468-4472.
323. Amin, A.S., AL-Attas, A.S. Study of the solid phase extraction and spectrophotometric determination of nickel using 5-(4-chlorophenylazo)-6-hydroxypyrimidine-2,4-dione in environmental samples // Journal of Saudi Chemical Society, -2012. V. 16, №4, -p.451–459.
324. Amin, A.S., Gouda A.A. Utility of solid-phase spectrophotometry for determination of dissolved iron(II) and iron(III) using 2,3-dichloro-6-(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline // Talanta, -2008. V.76, No.5, -p.1241–1245.
325. Amini, M.K. Development of an optical chemical sensor based on 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino) phenol in Nafion for determination of nickel ion / M.K. Amini, T. Momeni-Isfahani, J.H. Khorasani, M.Pourhossein // Talanta, -2004. V.63, №3, -p.713-720.
326. Agrawal, Y.K., John, K.T. Extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) // Analyst, -1985. V.110. -p.57-59.
327. Arya, S.P. Mahajan, M., Jain, P. Extractive spectrophotometric determination of iron using 3-hydroxy-2-(2-thienyl)-4H chromen-4-one // Indian Journal of Chemistry - Section A (IJC-A). -2000. V.39A (05), - p.552-553.

328. Asan, A. A simple and selective flow-injection spectrophotometric determination of copper(II) by using acetylsalicylhydroxamic acid // A. Asan, I. Isildak, M. Andac [et al.] // *Talanta*, -2003. V.60, № 4, -p.861–866.
329. Aznarez, J. Extraction-spectrophotometric determination of niobium with N-phenylbenzohydroxamic acid and 4-(2-pyridylazo)resorcinol in non-aqueous media / J. Aznarez, J. Galban, F. Palacios, J.C. Vidal // *Analyst*, -1985. V.110, -p.193-195.
330. Aznarez, J., Vidal, J.C., Vaquero, C. Selective determination of tantalum in ores by extraction with N-phenylbenzohydroxamic acid in toluene // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, -1990. V.55, -p.1686-1690.
331. Babayeva, K, Demir, S, Andac, M. Novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine // *Journal of Taibah University for Science*. -2017. V.11, № 5, -p.808-814.
332. Babu, V.S., Reddy, K.H. Second derivative spectrophotometric determination of copper(II) using 2-acetylpyridine semicarbazone in biological, leafy vegetable and synthetic alloy samples // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. -2013. V.1, №2, -p.105-111.
333. Babu, V.S., Reddy, K.H. Determination of mercury(II) using 2-acetylpyridine thiosemicarbazone in environmental samples // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, -2012. V1, №1, -p.65-72.
334. Babu, V.S., Reddy, K.H. Спектрофотометрическое определение Cu(II) и Pb(II) с использованием 3-гидроксibenзальдегид тиосемикарбазона // *Indian Society*, -2006. V.83, №1, -с.20-22.
335. Baker, A. Effect of dietary copper intakes on biochemical markers of bone metabolism in healthy adult males // A. Baker, L. Harvey, G. Majsak-Newman [et al.] // *European Journal of Clinical Nutrition*, -1999. № 5, -p.408-412.
336. 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 // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, -2003. V.377, № 4, p.709-714.

337. Bhardwaj, S., Kakkar, L.R. A highly rapid, sensitive and selective, spectrophotometric determination of Molybdenum(VI) with 5-chloro-8-hydroxy-7-iodoquinoline by extraction into chloroform // *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, -2013. V.4, №2, -p.44-48.
338. Borgave, S.S., Barhate, V.D. Synthesis, characterization and study of microbiological activity of cobalt(II) complex with, 2-(5-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide // *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, -2016. V.5, №10, -p.744-754.
339. Borgave, S.S., Barhate, V.D. Extractive and spectrophotometric determination of cobalt(II) using 2-(5-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene) hydrazinecarbothioamide as analytical reagent // *Journal of Applicable Chemistry*, -2016. V.5, No2, -p.446-451.
340. Bosque-Sendra, J.M., Valencia, M.C., Boudra, S. Speciation of vanadium(IV) and vanadium(V) with eriochrome cyanine R in natural waters by solid phase spectrophotometry // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, -1998. 360 (1), -p.31-37.
341. Boveiri Monji, A., Ahmadi, S.J., Zolfonoun, E. Novel method for selective spectrophotometric determination of titanium (IV) with water extract of slip-pery elm leaf as a new reagent // *Analytical Letters*, -2007. V.40, №12, -p.2384-2390.
342. Bums, T.D., Pornsinlapatip, P. Flow injection extraction spectrophotometric determination of niobium as the ethylene bis(triphenyl phosphonium) thiocyanato-niobate (V) // *Analytical Letters*, -2000. 33, - p.1433-1440.
343. Burns, D.T., Tungkananuruk, N., Janewongpaisan, S. Spectrophotometric determination of tantalum by extraction as tetrabutylammonium hexathiocyanatotantalate(V) // *Analytica Chimica Acta*, -2000. V.422, №2, -p.199-202.
344. Burungale, S.H. A simple spectrophotometric method for the determination of copper in environmental samples using flower extract of caesalpinia pulcherrima // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, -2014. V.6, No7, -p.1563-1570.
345. Chahal, S, Kumar, R., Nain, S. Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of copper(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes of 6-methoxy-3-formylchromone // *International Journal of Pharmaceutical Sciences And Research*, -2017. V.8, №8, - p.3471-3476.

346. Chan-il, P., Huang, HZ, Cha, KW. Spectrophotometric determination of uranium(VI) with pyrocatechol violet in surfactant media // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, -2001. V.22, №1, - p.84-86.
347. Chauhan, R.S., Kakkar, L.R. Extractive separation and photometric determination of vanadium with benzoylacetone // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, -1992. 65, - p.1033-1037.
348. Chawaria, M. An extractive spectrophotometric determination of titanium(IV) with 3-hydroxy-2-(3'-methyl-2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran as an analytical reagent / M.Chawaria, S.K.Suthar, P.Bhatia [et al] // *International Journal of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, -2014. V.4, No3, -p.45-47.
349. Chhakkar, A.K., Kakkar, L.R. Extractive spectrophotometric determination of niobium(V) using 3-hydroxyflavone // *Microchimica Acta*, -1995. V.117, №3, -p.137-140.
350. Ciftci, H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-pyridylazo)resorcinol by FAAS // *Current Analytical Chemistry*, -2010. V.6, №.2, -p.154–160.
351. Dams, R.F.J., Goossens, J., Moens, L. Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry // *Microchimica Acta*, -1995. V.119, № 3-4, -p.277-286.
352. Daniele, P., Prenestri, E., Ostacoli, G. Ultraviolet-circular dichroism spectra for structural analysis of copper(II) complexes with aliphatic and aromatic ligands in aqueous solution // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, -1996. -p.3269-3275.
353. Dass, R., Kapoor, J.K., Gambhir, S. Molybdenum has been determined satisfactorily in different technical, synthetic, and environmental samples with improved accuracy and precision // *Journal of Chemistry*, -2013, - p.1- 6.
354. Dass, R., Kapoor, J.K., Gambhir, S. Spectrophotometric determination of molybdenum using surfactant-mediated liquid-liquid extraction // *Turkish Journal of Chemistry*, -2014. 38, -p.328 - 337.

355. Dass, R., Kumar, A. Extractive spectrophotometric determination of molybdenum (VI) using 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-propionyl-4H-chromen-4-one as a new reagent // *Indian Journal of Chemistry*, -2004. V.43A, -p.576-578.
356. Dedkov, Yu.M., Radugina, O.G., Korsakova, N.V. Color reactions of niobium and tantalum with bromine-substituted reagents of the par-pan group // *Journal of analytical chemistry*, -2003. V.58, -p.836-840.
357. Divarova, V.V, Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts / V.V. Divarova, K.B.Gavazov, V.D. Lekova [et al.] // *Chemija*, -2013. V.24, №2, -p.81-87.
358. Divarova, V.V. Ternary ion-association complexes of cobalt with 4-(2-pyridylazo) resorcinol and tetrazolium salts / V.V.Divarova, V.D.Lekova, P.V.Racheva [et al.] // *Acta Chimica Slovenica*, -2014. V.61, -p.813-818.
359. Divarova, V.V. Spectrophotometric determination of cobalt(II) in a liquid-liquid extraction system containing 4-(2-thiazolylazo) resorcinol and 2,3,5-triphenyl-2H-tetrazolium chloride / V.V. Divarova, P.V. Racheva, V.D. Lekova [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, -2013. V.48, №6, - p.623-630.
360. Divarova, V.V. Liquid-liquid extraction of ion-association complexes of cobalt(II) - 4-(2-pyridylazo)resorcinol with ditetrazolium salts / V.V. Divarova, K.T.Stojnova, P.V. Racheva [et. al.] // *Journal of the Serbian Chemical Society*, -2015. V.80, № 2, - p.179-186.
361. Divarova, V.V. Liquid-liquid extraction of ion-association complexes of cobalt(II)- 4-(2-pyridylazo) resorcinol with ditetrazolium salts / V.V. Divarova, K.T.Stojnova, P.V.Racheva [et al.] // *Journal of the serbian chemical society*, -2014. V.79, -p.1-12.
362. Douglas Paul, S., Rao, P.N. Extractive spectrophotometric studies of 2, 3, 4-trihydroxy phenylethylidene benzoic acid // *International Journal Of Engineering Science And Technology*, -2010. V.2, №9, -p.4655-4658.
363. Du, X. Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Titanium on Etched Aluminum Foils / X.Du, Y.Xu, L.Qin [et al.] // *American Journal of Analytical Chemistry*, -2014. V.5, -p.149-156.

364. El-Sayed, A.A. Novel reaction for rapid, simple, and sensitive determination of molybdenum in various samples / A.A. El-Sayed, M.M.Hamed, N.S.Awwad [et. al.] // *Analytical Letters*, -2008. V.41, № 5, -p.871-889.
365. Ensafi, A.A., Amini, M.K., Mazloun, M. Spectrophotometric reaction rate method for the determination of trace amounts of vanadium(V) by its catalytic effect on the oxidation of Nile blue with bromate // *Analytical Letters*, -1999. V.32, -p.1927-1937.
366. Eskandari, H., Karkaragh, G.H.I. A Facile Spectrophotometric method for cobalt determination using  $\alpha$ -benzilmonoxime in sodium dodecylsulfate micellar solutions // *Analytical Sciences*, -2003. V.19, №11, -p.1549-1553.
367. Fan, X., Zhu, C., Zhang, G. Synthesis of 2-[2-(5-methylbenzothiazolyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid and its application to the spectrophotometric determination of nickel // *Analyst*, -1998. 123, № 1, -p.109-112.
368. Filik, H. Simultaneous preconcentration of vanadium(V/IV) species with palmitoyl quinolin-8-ol bonded to Amberlite XAD 2 and their separate spectrophotometric determination with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol using CDTA as masking agent / H.Filik, K.I.Berker, N.Balkis // *Analytica Chimica Acta*, -2004. V.518, №1-2, -p.173-179.
369. Fujita, Y. Spectrophotometric determination of hydrogen-peroxide using *o*-hydroxyhydroquinone-naphthalein, titanium(IV) and ethylenediaminetetraacetic acid / Y. Fujita, I. Mori, M.Toyoda // *Analytical sciences*, -1994. V.10, № 5, -p.827-830.
370. Gao, Y. Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry / Y.Gao, Z.Shi, Z. Long [et al.] // *Microchemical Journal*, -2012. V.103, - p.1-14.
371. Gaokar, U.G., Eshwar, M.C. Rapid spectrophotometric determination of manganese (II) with 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol // *Microchimica Acta*. -1982. V.78, №3, -p. 247-252.
372. Gavazov, K.B. Nitroderivatives of catechol: from synthesis to application // *Acta Chimica Slovenica*, -2012. V.59, -p.1-17.
373. Gavazov, K.B. Complex formation in a liquid-liquid extraction-chromogenic system for vanadium(IV) / K.B. Gavazov, V.B. Delchev, N.P. Milcheva [et al.] // *Open Chemistry*, -2019; V.17, -p.599-608.

374. Gavazov, K., Stefanova, T., Toncheva, G. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric characterization of a new ternary ion-association complex of iron(III) // Journal of chemical technology and metallurgy, -2013. V.48, №6, -p.642-648.
375. George, K., Lokhande, M.V. Spectral studies of new organometallic schiff base complexes and their antifungal activity // International journal of pharmaceutical sciences and research, -2017. V.8, №8, -p.3413-3420.
376. Ghaedi, M. Selective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using  $\alpha$ -benzyl dioxime in surfactant media // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, -2007. V.66, №2, - p.295–301.
377. Ghasemi, E., Kaykhahi, M. Developing a new micro cloud point extraction method for simultaneous preconcentration and spectrophotometric determination of uranium and vanadium in brine // Analytical Sciences, -2015. V.31, № 5, - p.407-411.
378. Gholivand, M.B. Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt, nickel and copper using partial leastsquares method after preconcentration of their 2-aminocyclo-pentene-1-dithiocarboxylate complexes on microcrystalline naphthalene // M.B.Gholivand, Y.Mozaffari, S.H.Sobhani [et al.] // Journal of Analytical Chemistry, -2008. T.63, №3, -p.258-264.
379. Golmohammadi, H., Rashidi, A., Safdari, S.J. Simple and rapid spectrophotometric method for determination of uranium(VI) in low grade uranium ores using arsenazo (III) // Chemistry & Chemical Technology, -2012 .V.6, № 3, -p.245-249.
380. Gotoh, S. Flow-injection simultaneous determination of copper and iron in patient sera with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)aniline and its application to disease diagnosis / S. Gotoh, N. Teshima, T.Sakai [et al.] // Analytica Chimica Acta, -2003. V.499, № 1-2, -p.91-98.
381. Güçlü, K. Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper(II)-neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals / K.Güçlü, K. Sözgen, E.Tütem [et al.] // Talanta, -2005. V.65, № 5, -p.1226-1232.
382. Gürkan, R. Catalytic spectrophotometric determination of Mn(II) at trace levels using celestine blue-kio. 4-1,10-phenantroline redox reaction // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, -2011. V.25, № 3, -p.333-346.

383. Hejazi, L. Solid-phas extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression / L.Hejazi, D.E.Mohammadi, Y.Yamini, R.G.Brereton // *Talanta*, -2004. V.62, №1, -p.183-189.
384. Hu, Q. Study on solid phase extraction and spectro-photometric determination of nickel in waters and biological samples / Q.Hu, G.Yang, Z.Huang [et al.] // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, -2004. V.25, №4, -p.545-548.
385. Hu, Q. Determination of nickel with 2-(2-quinolylazo)-5-diethylaminoaniline as a chromogenic reagent / Q.Hu, G.Y.Yang, Z.Y.Huang [et al.] // *Analytical Sciences*, -2003. V.19, №10, -p.1449-1452.
386. Hu, Q., Yang, G.Y., Yin, J.Y. Study on Solid Phase Extraction and spectrophotometric determination of vanadium with 2-(2-quinolylazo)-5-diethylaminophenol // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, -2004. V.25, -p.263-266.
387. Husseina, A.F., Hatamb, R.S., Mahdi, I. Shaheedc spectrophotometric study for determination of cobalt(II) by the reagent [2-(4-methoxyphenyl)azo(4,5-diphenylImidazole)] (MPAI)// *International journal of pharmaceutical research. Human*, -2016. V.6, № 4, -p.671-683.
388. Hymavathi, M., Devanna, N., Viswanatha, C. A sensitive and selective chromogenic reagent using 2-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde thiosemicarbazone for direct and derivative spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // *International Journal of Mathematics and Physical Sciences Research*, -2014. V.2, №1, -p. 43-48.
389. Iranpoor, N. Spectrophotometric determination of vanadium in different oxidation states with pyrogallol / N.Iranpoor, N.Maleki, S.Razi, A.Safavi // *Talanta*, -1992. 39, №3, -p.281-284.
390. Jadhav, V.A., Kulkarni, M.U. 7-Methl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazoneas analytical reagentfor copper, cobalt and nickel(II) // *Journal of the Indian Chemical Society*, -1992. V.69, -p.287–288.
391. Jafarian-Dehkordi, A., Saghale, L., Movahedi, N. A new spectrophotometric method for direct determination of iron(III) in serum // *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, -2008. V.16, No.2, -p.76-82.



392. Karthikeyan, J., Naik, P.P., Shetty, A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-N,N (dimethyl) amino] benzaldehyde thiosemicarbazone // Environmental monitoring and assessment, -2011. V.176, №1-4. -p.419-426.
393. Kawakubo, S., Ichikawa, S., Iwatsuki, M. Speciation of molybdenum in river water by size fractionation and catalytic determination // Analytical Sciences, -2002. V.18 №6, - p.651-655.
394. Kawakubo, S., Tsuchiya, Y., Iwatsuki, M. Extraction with 8-quinolinol and mixed anionic additives using ultrasonic irradiation for the catalytic determination of vanadium in fresh-waters // Analytica Chimica Acta, -1995. V.310, №3, - p.501-507.
395. Kenawy, I.M.M. Application of mixed micelle-mediated extraction for selective separation and determination of Ti(IV) in geological and water samples / I.M.M. Kenawy, M.E.Khalifa, M.M.Hassanien [et al.] // Microchemical Journal, -2016. V.124, - p.149-154.
396. Kethani Devi, C.H. Direct and derivative spectrophotometric determination of Molybdenum(VI) in presence of micellar medium in food stuffs, pharmaceutical samples and in alloys using cinnamaldehyde-4-hydroxy benzoylhydrazone (CHBH) / C. H. Kethani Devi, D.Gopala Krishna, N.Devanna [et al.] // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, -2010. V.1, №3, -p.808-825.
397. Kiran Kumar, T.N., Revanasiddappa, H.D. Spectrophotometric determination of vanadium using variamine blue and its application to synthetic, environmental and biological samples // Journal of the Iranian Chemical Society, -2005. №2, -p.161-167.
398. Kocharekar, A.R., Takkar, N.V. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) and its applications in pharmaceutical samples and alloys // Journal of Sciences & Industrial Research, -2004. V.63, -p.283.
399. Kostova, D. Determination of manganese by a new spectrophotometric method using toluidine blue // Журнал аналитической химии, -2010. Т.65, №2, с.163-167.
400. Kostova, D. Triphenyltetrazolium chloride as a new analytical reagent for molybdenum(VI). Application to plant analysis // Journal of Analytical Chemistry, -2011. V.66, №4, -p.384-388.

401. Kostova, S., Dimitrov, A., Alexandrov, A. Complexation of titanium(IV) with 4-nitrocatechol and tetrazolium salts tetrazolviolet and idonitrotetrazolium chloride // *Chemical Papers*, -2000. V.54, № 2, -p.66-71.
402. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Gadjieva, A.B. Analytical application of ion associates of molybdenum with dithiolphenols and aminophenols / K.A. Kuliev, N.A. Verdizadeh, S.G.Aliev // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. - 2019. V. 7, No4, -p.1-18.
403. Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation complex formation of vanadium using 2,6-dithiol-4-methylphenol and hydrophob amins // *Journal of Advances in Chemistry*, - 2015. V.11, №4, -p.3487-3497.
404. Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation complex formation of molybdenum with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines / K.A. Kuliev, N.A. Verdizadeh, A.B. Gadjieva [et al.] // *International Journal of Chemical Studies*, -2016. V.4, №3, -p.42-48.
405. Kuliev, K.A. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV,V) using dithiolphenols and hydrofob amins / K.A.Kuliev, S.G.Aliev, E.I. Suleymanova [et al.] // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, -2018. V.9, № 6, - p.2211-2220.
406. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols // *American Journal of Analytical Chemistry*, -2015. V.6, -p.746-756.
407. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Mamedova Sh. A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron(III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines // *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, -2019. V.41, № 6-p.993-1003.
408. Kumar, A., Dass, R. Chaudhry, R. Extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(V) as its thiocyanate complex in industrial, environmental and soil samples// *Journal of the Indian Chemical Society*, -2009. 86, -p.275-280.
409. Kumar, A.P., Reddy, R.P., Reddy, K.V. Direct and second derivative spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in food stuffs and in alloy steels using 2-

- hydroxy-3-methoxy benzaldehyde thiosemicarbazone (HMBATSC) // Journal of the Chilean Chemical Society, -2007. V.52, №4,- p.1309-1313.
410. Kumar, G.V.S.R.P. Molybdenum blue method for the spectrophotometric determination of levetiracetam-calcium channel modulator / G.V.S.R.P. Kumar, K.S.Rao, Y.Bharath [et al.] // International journal of pharmaceutical sciences and research. - 2017. V.8, No4, -p.1723-1726.
411. Kumar, S.K., Spectrophotometric determination of nickel using a new chromogenic reagent in plant leaves / S.K.Kumar, S.B.Lokanath, P.S.Rao [et al.] // International Journal of Environmental Studies, -2004. V.61, №6, -p.719-726.
412. Kumar, S.K. Determination of nickel in alloys and plant leaves with salicylaldehyde 3-oxobutanoylhydrazone by spectrophotometry / S.K. Kumar, P.S. Rao, L.Krishnaiah [et al.] // Analytical Sciences, -2004. V.20, №.6, p.951-953.
413. Lekova, V, Gavazov, K., Dimitrov, A.A. Ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue and its application for extraction-spectrophotometric determination of tungsten // Chemical Papers, -2006. V.60, -p.283-287.
414. Lekova, V. Ternary complexes of niobium(V) with nitroderivatives of catechol and tetrazolium salts. Extraction-spectrophotometric investigations / V.Lekova, P.Racheva, K.Stojnova [et al.] // Chemija, -2010. V.21, -p.106-111.
415. Li, G. Simultaneous determination of vanadium, niobium and tantalum by high-performance liquid chromatography equipped with on-line enrichment using 2-[2-(5-bromoquinolinyloxy)]-5-diethylaminophenol as precolumn derivatization reagent / G.Li, Q.Wei, Q.Hu [et al.] // Microchimica Acta, -2007. 158, -p.95-102.
416. Liang, P, Yang, J. Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent // Journal of food composition and analysis, -2010. V.23, №1, p. 95-99
417. Lokhande, R.S. Extraction and spectrophotometric determination of Cu(II) metal ions using hydrazinecarboxymide 2-[(2-hydroxyphenyl) methylene (HC22HPM) as an analytical reagent / R.S.Lokhande, S.Kulkarni, S. Pitale [et al.] // International Journal of Pharma Sciences and Research, -2011. V.2, №9, -p.184-188.

418. Lokhande, R.S. Extraction and spectrophotometric determination of Ce(IV) metal ions using hydrazinecarboxymide 2-[(2-hydroxyphenyl) methylene (HC22HPM) as an Analytical Reagent / R.S.Lokhande, S.Kulkarni, S.Pitale [et al.] // International Journal of Pharmaceutical and Biological Research, -2011. V.2, № 6, - p.161-164.
419. Madan, P.U., Barhate, V.D. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) using 2-(5-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazine carbothioamide as an analytical reagent // European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences, -2016. V.3, №4, -p.392-396.
420. Madan, P.U., Barhate, V.D. Extractive spectrophotometric determination of nickel (II) using 2-(5- bromo-2-oxoindolin-3-ylidene) hydrazine carbothioamide as an analytical reagent // International Journal For Pharmaceutical Research Scholars, -2016. V.5, No1, -p.1-3.
421. Madhavi, D. Direct spectrophotometric determination of titanium(IV) with 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde-*p*-hydroxybenzoic hydrazine / D.Madhavi, B.Sariritha, A.Giri [et al.] // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, -2014. V.6, №6, -p.1145-1150.
422. Madhavi, K., Saraswathi, K. Spectrophotometric method for the determination of Mn(II) in soil samples and plant materials using morpholine dithiocarbamate // International Journal of Engineering Research & Technology -2013. V.2, №2, -p.1-8.
423. Maharramov, A.M., Zalov, A.Z., Verdizade, N.A. Spectrophotometric determination of trace Amounts of molybdenum after extraction of its complexes with 2-hydroxythiophenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines into chloroform // International Journal of Chemical Studies,-2015. V.3, №2,-p.88-94.
424. Makhijani, R.M., Barhate, V.D. Development of extractive spectrophotometric determination of Co(II) with [N-(O-hydroxybenzylidene)pyridine-2-amine] // International Journal of Scientific and Research Publications, -2016. V.6, №4, -p.108-111.
425. Makhijani, R.M., Barhate, V.D. Synthesis, characterization and study of microbiological activity of complexes of Fe(II) and Cu(II) with [N -(o -methoxy benzaldehyde) -2 -aminophenol] (NOMBAP) // International Journal of ChemTech Research -2014. V.6, №2,-p.1003-1012.

426. Malik, A.K. Spectrophotometric determination of cobalt, nickel, palladium, copper, ruthenium and molybdenum using sodium isoamylxanthate in presence of surfactants / A.K.Malik, K.N.Kaul, B.S. Lark [et al.] // Turkish Journal of Chemistry,-2001. V.25, -p.99-105.
427. Mallah, S.H. Antipyryl azo(2,7)-naphthalindiol as spectrophotometric reagent for microdetermination of cobalt(II) // AL-Muthanna Journal of Pure Sciences (MJPS), -2016. V.3, №2, -p.75-82.
428. Mandhare, D. B., Barhate, V. D. Development of extractive spectrophotometric method for the determination of manganese(II) with schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino) methyl]-4-nitrophenol // European Journal of Biomedical and Pharmaceutical sciences, -2016. V.3. No, -p.421-423.
429. Mandhare, D.B., Barhate, V.D. Development of extractive spectrophotometric method for the determination of iron(III) with schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino) methyl]-4-nitrophenol // International Journal of Current Pharmaceutical Research, -2016. V.8, №.4, -p.89-91.
430. Masti, S.P., Seetharamappa, J, Melwanki, M.B. Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) in alloy steels using ethopropazine hydrochloride // Anal Sciens, -2002. V.18, №8, -p.913-915.
431. Mathew, S.B, Pillai, A.K, Gupta, V.K .Microwave assisted spectrophotometric method for the determination of copper using leucocrystal violet // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, -2007. V.21, №1, -p.129-134.
432. Melwanki, M.B, Seetharamappa, J., Masli, S.P. Spectrophotometric determination of iron(III) in ore, pharmaceutical formulations, plant material and food-stuff using piroxicam // Indian Journal of Chemistry -Section A , -2003. V.42A, -p.576-578.
433. Meng, S.Spectrophotometric determination of trace copper (II) in biological samples with 2,4-bis(4-phenylazophenylaminodiazo)phenol / S.Meng, Z.Jia, K.Wang [et al.] // Журнал аналитической химии, -2014. Т.69, №4, -с.400-405.
434. Meng, S., Wang, J., Fan, Y. Spectrophotometric determination of trace mercury(II) in cereals with 2,4-bis(4-phenylazophenylaminodiazo) benzenesulfonic acid // Журнал аналитической химии. -2013. Т.68, №6. -p.547-554.

435. Mezaal, E.N. Spectrophotometric determination of Co(II) by using ethylcyano (2-methyl carboxylate phenyl azo acetate) (ECA) / E.N.Mezaal, K.A.Sadiq, M.Mohammed [et al.] // International Journal of Applied Chemistry, -2016. V.12, No4, -p.699-711.
436. Miura, J.H. Determination of trace amounts of vanadium in natural waters and coal fly ash with 2-(8-quinolylazo)-5-(dimethylamino)phenol by reversed-phase liquid chromatography-spectrophotometry // Analytical Chemistry, -1990. V.62, №14, -p.1424-1428.
437. Mohamad, A.S., Fawy, K.H. Catalytic determination of vanadium based on the bromate oxidative-coupling reaction of metol with phloroglucinol // Microchimica Acta, -2000. 134, -p.229-234.
438. Mori, I. Spectrophotometric determination of tantalum with *o*-hydroxyhydroquinonephthalein in the mixed micellar media of hexadecyltrimethylammonium bromide and BRIJ 35 / I.Mori, Y.Fujita, K.Ikuta [et al.] // Analytical Letters, -1991. V.24, №5, -p.871-885.
439. Mousavi, H.Z., Pourreza, N. Catalytic spectrophotometric determination of titanium (IV) using methylene blue-ascorbic acid redox reaction // Journal of the Chinese Chemical Society, -2008. V.55, - p.750-754.
440. Murthy, G.V.R., Reddy, T.S., Rao, S.B. Extraction and simultaneous spectrophotometric determination of vanadium(IV) and vanadium(V) in admixture with 2-hydroxyacetophenone oxime // Analyst, -1989. V.114, -p.493-495.
441. Nalawade, R.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N<sup>I</sup>, N<sup>II</sup> -bis [(E)-(4-flu-orphenyl) methylidene] thiocarbonohydrazide // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, -2015. V.146, -p.297-306.
442. Naulakha, N., Goswami, A.K. Синтез и аналитическое применение 3-гидрокси-3-метил-1-(4-сульфонамидофенил)-триазина для спектрофотометрическое определение двухвалентной меди // Journal of the Indian Chemical Society, -2001. V.40, №9, - p.1016-1018.
443. Nazarenko, V.A., Antonovich, V.P., Veschikova, N.A. Photometric determination of tungsten in rocks with trihydroxyfluorones // Talanta, -1987. V.34, №1, -p.215-218.

444. Nekouei, F., Nekouei, Sh. Spectrophotometric determination of mercury(II) by simultaneous micelle mediated extraction through ternary complex formation in water samples // *Oriental journal of chemistry*, -2014. V.30, №2, -p.867-871.
445. Niazi, A., Tahereh, M., Ahmari, Z. Spectrophotometric determination of mercury in water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-114 // *Journal of Hazardous Materials*, -2009. V.165, -p.1200-1203.
446. Nukatsuka, I. Collection of niobium-phenyl-fluorone complex on a membrane filter for the determination of traces of niobium by solid-phase spectrophotometry / I. Nukatsuka, T.Miura, K.Ohzeki [et al.] // *Analytica Chimica Acta*, -1991. 248, -p.529-533.
447. Nuñez, R.L, Mochon, M.C, Perez, A.G. Extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) with alizarin and fluoride // *Talanta*, -1986. V.33, №7, -p. 587-91.
448. Ombaka, O., Gichumbi, J.M. Spectrophotometric determination of cobalt(II) in low concentrations using hydroxytriazene as selective chelating agents // *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, -2011. V.5, №15, -p.494-502.
449. Otomo, M., Watanabe, T., Moriya, M. Solvent extraction and spectrophotometric determination of nickel(II) with thiazole-2-carbaldehyde 2-quinolyldrazone // *Analytical Sciences*. -1986. V.2, №6, -p.549-552.
450. Pandey, G.P. Kinetic determination of trace amount of Hg(II) in environmental samples / G.P.Pandey, A.K.Singh, S.Prasad [et al.] // *Microchemical Journal*, 2016. V.128, p.55-61.
451. Patil, S.K., Kulkarni, S.W., Janwadkar, S.P. Solvent extraction and spectrophotometric determination of Fe(III) by using 5-bromosalicylidene-2-aminothiophenol (BSATP) as an analytical reagent // *International Journal of Chem Tech Research*, -2017. V.10, №6, - p.311-314.
452. Patil, Y.K. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using 2-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde thiosemicarbazone as an analytical reagent / Y.K. Patil, R.S.Lokhande, P.K. Rana [et al.] // *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, -2016. V.5, №2, -p.965-970.

453. Pelit, L. A spectrophotometric method for determination of molybdenum in water samples by using pyrogallol red and a water soluble ionic liquid / L.Pelit, S.Koçak, F.O. Pelit [et al.] // *Analytical Methods*, -2013. V.5, №20, - p.5792-5798.
454. Poledniok, J., Szpikowska-Sroka, B. Spectrophotometric study of colour reaction of vanadium(IV) with chrome azurol s in the presence of cationic and non-ionic surfactants // *Журнал аналитической химии*, -2013. V.68, №1, -с.48-53.
455. Priya, B.K. Simple sensitive spectrophotometric determination of vanadium in biological and environmental samples / B.K.Priya, P.Subrahmanyam, J.D. Kumar [et al.] // *E - Journal of Chemistry*, -2006. V.3, №4, -p.286-297.
456. Proskurnin, M.A. Investigation of the reaction of copper(I) with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline at trace level by thermal lensing / M.A.Proskurnin, V.V.Chernysh, S.V. Pakhomova [et al.] // *Talanta*, -2002. V.58, №5, -p.831-839.
457. Pytlakowska, K., Feist, B. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldodecyldimethylammonium bromide // *Journal of Analytical Chemistry*, -2013. V.68, №1, - p.39-44.
458. Racheva, P.V. Complex Formation in a Liquid-Liquid Extraction System Containing Cobalt(II), 4-(2-Pyridylazo) resorcinol, and Nitron / P.V.Racheva, K.B. Gavazov, V.D. Lekova [et al.] // *Journal of Materials*, -2013. 7 pages.
459. Racheva, P.V. Extraction equilibria and spectrophotometric determination of vanadium(V) with 4-nitrocatechol and the ion-pair reagent thiazolyl blue tetrazolium / P.V.Racheva, K.B.Gavazov, V.D. Lekova [et al.] // *Журнал аналитической химии*, -2010. V. 65, №1, -с.25-28.
460. Racheva, P.V. Complex formation and liquid-liquid extraction in the niobium(V)-4-nitrocatechol-thiazolylblue tetrazolium system / P.Racheva, V.Lekova, S.Teodora, [et al.] // *Plovdiv University. Paisii Hilendarski-Bulgaria Scientific Papers*, -2010. 37, -p.33-41.
461. Ram, G. Review of spectrophotometric methods for determination of cobalt(II) / G.Ram, R.S.Chauhan, A.K.Goswami, [et al.] // *Reviews in Analytical Chemistry*, -2003. V.22, №4, -p.255–317.



462. Ramachandraiah, C. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone / C.Ramachandraiah, J.R. Kumar, K.J. Reddy [et al.] // Journal of Environmental Management, -2008. V.88, №4. -p.729-736.
463. Rao, B.S., Dubey, S. Sh., Kiran, B.V. Determination of molybdenum(VI) in amaranthus and potato by new extractive-spectrophotometric method with isonitriso *p*-isopropyl acetophenone phenyl hydrazone // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, -2012. V.3, №1, -p.580-585.
464. Rao, M.S., Prasad, N.B.L., Reddy, K.H. Spectrophotometric determination of copper (II) in alloys and edible oils using 2-acetylthiophene thiosemicarbazone // Indian Journal of Chemistry-Section A, -2006. V.45A (07), -p.1659-1662.
465. Rauf, M.A., Ikram, M., Ahmad, M. Spectrophotometric studies of ternary complexes of vanadyl, manganese, and iron with *o*-phenanthroline and eosin // Journal Of Trace And Microprobe Techniques, -2002. V.20, №2, -p.171-180.
466. Ravichandran, C. Extractive spectrophotometric method for the determination of molybdenum(VI) in environmental samples / C.Ravichandran, D. Benzil, G. Munikumari [et al.] // International Journal of Research In Pharmaceutical Sciences, 2016. V.7, №2, p.164-171.
467. Ravichandran, C. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples / C.Ravichandran, D. Benzil, C.Ramachandraiah [et al.] // International Journal of Bioassays, -2015. V.4, №11, -p.4468-4472.
468. Reddy, B.V.N., Basha, S.V., Reddy, S.T. Rapid, selective direct and derivative spectrophotometric determination of titanium with 2,4-dihydroxyacetophenone isonicotinoylhydrazone // International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, -2015. V.5, №1, -p.28-33.
469. Reddy, B.V.N., Basha, S.V., Reddy, S.T. Determination of titanium and vanadium with 2,4-dihydroxyacetophenone isonicotinoylhydrazone by direct and derivative spectrophotometric method // Scholars Research Library Der Pharma Chemica, -2015. V.7, №3, -p.16-25.

470. Reddy, K.V.K. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to environmental and biological samples / K.V.K. Reddy, P.Yamini, R.K.Kumar [et al.] // International Journal of Chemical Engineering and Applied Sciences, -2012. V.2, №1, -p.1-5.
471. Reddy, K., Chandrasekuor, K. Simultaneous first derivative Spectrophotometric determination of nickel (II) and copper(II) in alloys with diacetylmonoxime benzoylhydrazone // Indian Journal of Chemistry A., -2001. V.40, №7, -p.727-732.
472. Reddy, P.N.K. Spectrophotometric determination of copper(II) in ground water and food samples by using N'-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)isonicotinohydrazide / P.N.K. Reddy, G.T. Reddy, S.D. Kumar [et al.] // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, -2015. V.7, No2, -p.581-590.
473. Reddy, P.N.K. Spectrophotometric determination of mercury(II) in environmental samples and synthetic mixtures using N'-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene) isonicotinohydrazide as sensitive analytical reagent P / P.N.K.Reddy, G.T.Reddy, K.Ms. Sangita [et al.] // Scholars Research Library Der Pharmacia Lettre, -2015. V.7, №1, -p. 292-302.
474. Reddy, P.N.K. A new hydrazone derivative as a sensitive analytical reagent for the determination of Co(II) in food, water and synthetic samples / P.N.K. Reddy, G.T. Reddy, S.D. Kumar [et al.] // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, -2016. V.7, №1, -p.153-162.
475. Rehman, F., Mairaj, S. Spectrophotometric determination of manganese by biologically active 2-hydroxy-4-methoxy acetophenone oxime // Oriental Journal of Chemistry, -2012. V.28, №2, -p.881-885.
476. Rekha, D. Nickel(II) determination by spectrophotometry coupled with preconcentration technique in water and alloy samples / D.Rekha, J.Kumar D., B.Jayaraj [et al.] // Bulletin of the Korean Chemical Society, -2007. V.28, №.3, -p.373-378.
477. Rekha, D. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-MHBBPH) / Rekha, D., Suvadhani K., Kumar K.S. [et al.] // Journal of the Serbian Chemical Society, -2007. V.72, №3, - p.299-310.

478. Rohilla, J., Baweja, R.K., Kumar, S. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform // Archives Of Applied Science Research, -2013. V.5, №3, - p.81-89.
479. Rumori, P., Cerdà, V. Reversed flow injection and sandwich sequential injection methods for the spectrophotometric determination of copper(II) with cuprizone // Analytica Chimica Acta, -2003.V.486, № 2, -p.227-235.
480. Rustamov, N.Kh., Abbasova, G.G. Determination of manganese in tap water by a new extraction-photometric method // American Journal of Analytical Chemistry, - 2014. V.5, -p.275-280.
481. Saad, B., Sultan, S.M. Extraction spectrophotometric determination of mercury(II) using thiocrown ethers and bromocresol green // Talanta, -1995. V.42, №10, -p. 1349-1354.
482. Safavi, A., Mir, M., Abdollahi, H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium // Analytical Letters, -2003. V.36, №3, -p.699-717.
483. Santos, F.G., Reis, B.F. A Highly sensitive multicommutated flow analysis procedure for photometric determination of molybdenum in plant materials without a solvent extraction step // Hindawi. Journal of Analytical Methods in Chemistry. -2017. Article ID 9361460, p.1-8.
484. Sarioğlu, A.O. Synthesis and structural properties of N-3,4-(dichlorophenyl)-3-oxo-3-phenyl-2-(phenylcarbonyl)propanamide and its Cu(II) complex / A.O. Sarioğlu, T. T.Tuğba, A.Mehmet [et al.] // Turkish Journal of Chemistry. -2016, V.40, - p. 76-92.
485. Sarker, K.C., Ullaha, M.R. Determination of trace amount of Cu(II) using UV-Vis. spectrophotometric method // International Journal of Chemical Studies. Part A. - 2013. V.1, №1, -p.5-14.
486. Sarma, L.S. 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 / L.S.Sarma, J.R.Kumar, K.J.

- Reddy [et al.] // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, -2008. 22, -p.285–295.
487. Satheesh, K.P. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum (VI) using 4-hydroxybenzaldehydethiosemicarbazone / K.P. Satheesh, S. Ravichandran, V.Suryanarayana Rao [et al.] // International Journal of Chem Tech Research. - 2011. V.3, №.4, -p.1740-1746.
488. Satheesh, K.P. Rao, V.S. Spectrophotometric method for the determination of trace amount of tungsten (VI) in alloy samples using 4-hydroxybenzaldehydethiosemicarbazone // Journal of Advanced Scientific Research, -2015. V.6, №2, -p.14-17.
489. Sato, S, Uchikawa, S. Extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) with malachite green and *p*-chloromandelic acid, with application to mild steels // Talanta, -1986. V.33, №2, -p.115-118.
490. Satya, S., Singare, P.U., Lokhande, R.S. Solvent extraction and spectrophotometric determination of uranium(VI) using 2,2'-[1,2-phenylenebis(nitrilemethylidene)] bisphenol (BSOPD) as an analytical reagent // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, -2013. V.12, - p. 125-133.
491. Serrat, F.B., Morell, G.B. Colorimetric method for the determination of vanadium with tannic acid in water and oils // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, - 1994. V.349, -p.717-721.
492. Shabani, A.M.H. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and waste-water using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl] phenol / A.M.H.Shabani, S.Dadfarnia, Z.Shahbaazi, A.A. Jafari // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, -2008. V.22, № 3, -p.323-329.
493. Shaikh, A.B. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1,2,4-triazole, a new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper(II) in pharmaceutical and alloy samples / A.B.Shaikh, U.B.Barache, M.A. Anuse [et al.] // South African Journal of Chemistry, -2016. V.69, №1, -p.157-165.
494. Sharma, S.S. UV Spectrophotometric determination of Cu(II) in synthetic mixture and water samples / S.S.Sharma, N.Rahman, S.N.H. Azmi [et al.] // Journal of the Chinese Chemical Society, -2010. V.57, № 4A, -p.622-631.

495. Sharp, G.A., Soomro, G.A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // *Journal of The Chemical Society Of Pakistan*. -2006. V.22, №5, -p.444-447.
496. Sheldric, G.M. A short history of SHELX-2001 // *Acta Crystallographica Section A Foundations of Cristallography*, -2008. V.64, -p.112-122.
497. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C*, -2015. V.71, -p.3-8.
498. Shevde, P.P., Lele, S.M., Lokhande, R.S. Analytical method development for extractive spectrophotometric determination of Ni(II) using 1,2-propanedione-1-phenyl-1-(2-hydroxy-5-bromo-benzilidiazine)-2-oxime [PDPHBBAO] // *Analytical Chemistry: An Indian Journal*, -2013. V.13, №4, -p.131-134.
499. Shigenori, N., Tanaka, E., Mizutani, Y. Flow-injection spectrophotometry of vanadium by catalysis of the bromate oxidation of N, N'-bis(2-hydroxyl-3-sulfo-propyl)-tolidine // *Talanta*, -2003. V.61, №2, -p.203-210.
500. Singh R.V., Dwivedi, R., Sharma, S. Spectral and biological properties of unsymmetrical imine complexes of dioxomolybdenum(VI) with sulfadrug azomethines and thiosemicarbazone // *Journal of the Indian Chemical Society*, -2004. V.81, №6, -p.454-456.
501. Smolik, M., Turkowska, M. Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique // *Talanta*, -2013. V.115, -p.184-189.
502. Sonawane, R.P., Singh, R. Use of 2-[[4-(1,3-benzimidazole-2-yl)phenylimino]-5-nitrophenol as an analytical reagent for extractive spectrophotometric determination of Cu(II) // *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, -2015. V.3, №10, p.2119-2124.
503. Srilalitha, V. A new spectrophotometric method for the determination of trace amounts of titanium(IV) / V.Srilalitha, A.R.G.Prasad, R.K.Kumar [et al.] // *Facta Universitatis. Series: Physics, Chemistry and Technology*, -2010, V.8, №1, -p.15-24.
504. Srilalitha, V. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazone / V.Srilalitha, A.R.G. Prasad, R.K.

- Kumar [et al.] // Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara, -2010. V.55(69), №2. -p.107-110.
505. Srilalitha, V. Spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(V) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazone. Applications / V.Srilalitha, A.R.G. Prasad, V.Seshagiri [et al.] // Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie (serie nouă), 2010. V.19, №2, p.69-76.
506. Srilalitha, V. A new spectrophotometric method for the determination of trace amounts of titanium(IV) / V.Srilalitha, G.R.A.Prasad, R.K. Kumar [et al.] // Facta Universitatis Series: Physics, Chemistry and Technology, -2010. V.8, №1, -p.15-24 .
507. Suresh, T. Spectrophotometric study of nitrogen base adducts of nickel(II)-4-methyl-8-quinolate / T.Suresh, S.S.Kumar, N. M. Kottureshawara [et al.] // E-Journal of Chemistry, -2008. V.5, №2, - p.404-408.
508. Suvarapu, L.N., Seo, Y.K., Baek, S.O. Spectrophotometric determination of titanium(IV) by using 3,4-dihydroxybenzaldehydeisonicotinoyl-hydrazone as a chromogenic agent // Chemical Science Transactions, -2012. V.1, №1, -p.171-179.
509. Tarafder, P.K., Mondal, R.K. Micelle mediated extraction of iron and its determination in geological, geochemical, hydrogeochemical, biogeochemical and process solutions // American Journal of Analytical Chemistry, -2012. V.3, -p.339-346.
510. Tarafder, P.K. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of Mn(II) in geochemical samples / P.K.Tarafder, R.K.Mondal, L.Kunkal [et al.] // Chemia analityczna (Warsaw), -2004. V.49, - p.251-260.
511. Taylor, M.J.C. The determination of vanadium(V) in the presence of vanadium(IV) using 4-(2-pyridylazo) resorcinol in a flow-injection manifold / M.J.C.Taylor, G.D. Marshall, S.J.S.Williams [et al.] // Analytica Chimica Acta, -1996. V.329, -p.275-284.
512. Teixeira, L.S.G. Spectrophotometric determination of uranium using 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) in the presence of surfactants / L.S.G.Teixeira, A.C.Spinola Costa, S.L.C. Ferreira et al. [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society, -1999. V.10, №6, -p.519-522.
513. Terra, L.H.S.Á. Solvent extraction-spectrophotometric determination of nickel(II) in natural waters using di-2-pyridyl ketone benzoyl-hydrazone // L.H.S.Á.Terra, M.C.C.

- Areias, I.Gaubeura [et al.] // Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication,-1999. V.32, №2, -p.257-271.
514. Thakur, M., Deb, M.K. The use of 1-[pyridyl-(2)-azo]-naphthol-(2) in the presence of TX-100 and N, N'-diphenylbenzamidine for the spectrophotometric determination of copper in real samples // Talanta, -1999. V.49, №3, -p.561–569.
515. Toncheva, G.K. Application of 4-(2-pyridylazo)resorcinol for flotation-spectrophotometric determination of iron / G.K.Toncheva, K.B. Gavazov., Z.G. Georgieva [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, -2016. V.30, №3, -p.325-332.
516. Toncheva, G.K., Stefanova, T.S., Gavazov, K.B. Liquid-liquid extraction-chromogenic systems containing iron(III), 4-nitrocatechol and tetrazolium salts // Oriental Journal Of Chemistry, -2015. V.31, №1, -p.327-332.
517. Tsurumi, Ch., Furuya, K., Kamada, H. Extraction-spectrophotometric determination of tantalum(V) with 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminophenol and 1,3-diphenylguanidine // Analyst, -1981. V.106, -p.944-948.
518. Tunçeli, A., Türker, A.R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex // Microchimica Acta, -2004. V.144, №1-3, -p.69-74.
519. Turkoglu, O., Soylak, M. Spectrophotometric determination of copper in natural waters and pharmaceutical samples with chloro(phenyl) glyoxime // Journal of the Chinese Chemical Society, -2005. V.52, - p.575-579.
520. Verdizade, N.A. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV, V) using 2,6-dithiol-4-propylphenole and hydrofob amins / N.A. Verdizade, K.A. Kuliev, S.G. Aliev [et al.] // International Journal of Chemical Studies. - 2016. V.4, No 2, -p.86-92.
521. Verdizadeh, N.A. Liquid-liquid extraction-chromogenic systems containing tungsten(VI), 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and diphenylguanidine / N.A.Verdizadeh, A.Z.Zalov, S.G. Aliyev [et al.] // International Journal of Chemical Studies, -2016. V.4, No3, -p. 07-12.

522. Vicente, S. Spectrophotometric flow-injection determination of nickel in biological materials / S.Vicente, N.Maniasso, Z.F. Queiroz [et al.] // *Talanta*, -2002. V.57, № 3, -p.475-480.
523. Viswanatha, C. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(V) in alloys and biological samples / C.Viswanatha, M.D.P.Kumar, K.R. Reddy [et al.] // *International Journal of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, -2012. V.2, №3, - p.27-30.
524. Vojkovic, V., Allegretti Zivcic, V., Druskovic, V. Spectrophotometric determination of titanium(IV) by extraction of its thiocyanate complex with cationic surfactants // *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, -2004. V.37, №4, - p.401-420.
525. Wang, Z. Spectrophotometric determination of copper(II) in copper alloys by using 1-(2,6-dibrom-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazyn+Triton X-100 / Z.Wang, M. Yang, S.Shen, Y.Zheng [et al.] // *Journal of Rock and Mineral Analysis*, -2002. V. 21, №2, -p.158-160.
526. Weldeabzgi, A., Reddy, D.N., Mekonnen, K.N. Spectrophotometric determination of nickel(II) in soil and standard alloy samples using 5-methyl-2-acetylfuran-4-methyl-3-thiosemicarbazone (5-MAFMT) // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, -2017. V.48, No4, -p.439-448.
527. Winkler, W., Arenhövel-Pacula, A. The use of phenylfluorone in the presence of cetylpyridinium chloride and Triton X-100 for the spectrophotometric determination of copper(II) in blood serum // *Talanta*, -2000. V.53, №2, - p.277–283.
528. Wu, Z., Hu, Z., Jia, X. Spectrophotometric determination of tantalum with 4, 5-dibromo-*o*-nitrophenylfluorone // *Analytica Chimica Acta*, -1990. V.231, -p.101-106.
529. Xu, L. Spectrophotometric determination of nickel in biological samples using 1-azobenzene-3-(3-hydroxyl-2-pyridyl)-triazene / L.Xu, S.Meng, Y.Liu [et al.] // *Журнал аналитической химии*, -2008. Т.63, №12, -с.1269-1274.
530. Yigzaw, Y., Chandravanshi, B.S. Extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) with N<sup>1</sup>-hydroxy-N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>-diphenylbenzamidine and thiocyanate // *Microchimica Acta*, -1996. V.124, №1, -p.81-87.



531. Yoshikuni, N. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximato complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel / N.Yoshikuni, T.Baba, N.Tsunoda [et al.] // *Talanta*, -2005. V.66, №1, -p.40-44.
532. Zaijun, L., Pan, J., Tang, J. Determination of nickel in food by spectrophotometry with *o*-carboxylbenzenediazo-aminoazobenzene // *Analytical Letters*, -2002. V.35, №1, -p.167-183.
533. Zalov, A.Z, Novruzova, N.A, Babayeva, G.V. Extraction studies on the system nickel(II)-2-hydroxy-5-iodothiophenol: water: chloroform // *International Journal of Chemical Studies*, -2016. V.4, No3, -p.01-06.
534. Zalov, A.Z., Amanullayeva, G. I. Spectrophotometric determination of cobalt(II) in a liquid-liquid extraction system containing 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenylguanidine // *IJRDO-Journal Of Applied Science*. -2016. V.2, №7, -p.17-25.
535. Zalov, A.Z., Gavazov, K.B. Extraction-Spectrophotometric study of ternary complexes of Nb<sup>V</sup> and Ta<sup>V</sup> // *Chemistry Journal*, -2015. V.1, №.2, -p.15-19.
536. Zalov, A.Z., Verdizade, N.A., Hadjieva, A.B. Extraction and spectrophotometric determination of molybdenum with *o*-hydroxythiophenols and aromatic amines // *Pakistan Journal Analitical Environmental Chemistry*, -2015. V.16, №1, -p.16-23.
537. Zannat, T., Ahmed, M.J. Highly sensitive spectrophotometric method for the determination of vanadium in environmental, biological, food and soil samples using ortho-aminophenol // *European Journal of Chemistry*, -2015. V.6, №2, -p.141-150.
538. Zhai, Q.Z., Sun, F.H. Determination of trace titanium with titanium(IV)-(DBC-ARSENAZO)-potassium bromate system by catalytic-kinetic spectrophotometry // *Журнал аналитической химии*, -2008. Т.63, №11, -с.1160-1163
539. Zhang, P., Fan, X., Yan, K.A. A colour reaction of copper(II) with 2-[2-(5-methylbenzothiazolyl) azo]-5-diethylamino benzoic acid // *Journal of Northwestern Polytechnical University*, -2002. V.20, №1, -p.151-154.
540. Zhao, S.L. Spectrophotometric determination of nickel with *p*-acetylarsenazo / S.L. Zhao, X.Xia, H.Ma [et al.] // *Talanta*, -1994. V.41, № 8, -p.1353–1356.

541. Zhao, S.L. Highly sensitive colourreaction of nickel with a new chromogenic reagent benzothiazolyl diazoaminoazobenzene and its application / S.L.Zhao, X.Xia, X.Kong [ et al.] // *Talanta*, -1997. V.45, №1, - p.13–17.
542. Zucchi, C. Sensitive spectrophotometric determination of vanadium with hydrogen peroxide and 2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol after extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine / C.Zucchi, M.Forneris, L.Martinez [et al.] // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, -1998. 360, - p.128-130.