

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) С 2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ

К.А. Кулиев¹, А.З. Залов¹, Г.М. Талыбов², Ш.А. Мамедова¹

¹Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, ул. У. Гаджибекова, 68, Баку, Азербайджан, AZ 1000

E-mail: zalov1966@mail.ru, kerim.kuliev.69@mail.ru

²Азербайджанский Технический Университет, пр. Г. Джавида, 25, Баку, Азербайджан, AZ 1073

E-mail: gtalibov61@gmail.com

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование марганца(II) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) и аминокфенолами (АФ): 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂) и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃).

Установлено, что марганец(II) в кислой среде (рН 1–7) образует с ДТМФ окрашенное комплексное соединение с максимальным светопоглощением при $\lambda = 445$ нм. Максимальное поглощение разнолигандных комплексов (РЛК) Mn(II)-ДТМФ-АФ наблюдается при $\lambda = 460-465$ нм и $pH_{opt.} 5,6-6,8$. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,46-3,57) \cdot 10^4$. При однократной экстракции хлороформом извлекается 99,1 – 99,3% марганца в виде РЛК. Для образования и экстракции РЛК требуется большой избыток комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(1,12-1,20) \cdot 10^{-3}$ М ДТМФ и $(0,80-0,88) \cdot 10^{-3}$ М-АФ. Большой избыток аминокфенолов вызывает помехи.

Термогравиметрическое исследование показало, что до 210 °С комплекс устойчив, при 220 °С теряет воду, а начиная с 280 °С разложение идет взрывообразно.

Большие количества щелочных, щелочно-земельных металлов и РЗЭ не мешают определению марганца. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой или 20%-ным раствором SnCl₂; Cu(II) и Cr(VI) – тиомочевинной; Ti(IV) - аскорбиновой кислотой, Zr(IV), Nb(V) и Ta(V) - фторид-ионами. Ионы Ti(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДТМФ и АФ образуют окрашенные соединения и мешают определению марганца. Изучение зависимости экстракции от времени контакт фаз показало, что оптимальное время перемешивания, необходимое для извлечения РЛК марганца, равно 5 мин. В отличие от однороднолигандных, РЛК марганца(II) с ДТМФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Необходимое время контакта фаз 5 мин. Закон Бера соблюдается в пределах 0,05 – 14 мкг/мл марганца. Результаты исследований образования и экстракции РЛК марганца(II) с ДТМФ и АФ, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения марганца в различных природных и промышленных объектах.

Ключевые слова: марганец, 2,6-дитиол-4-метилфенол, аминокфенол

ANALYTICAL APPLICATION OF MIXED-LIGAND COMPLEXES OF MANGANESE(II) WITH 2,6-DITHIOL-4-METHYLPHENOL AND AMINOPHENOLS

K.A. Kuliev¹, A.Z. Zalov¹, G.M. Talybov², Sh.A. Mamedova¹

¹Azerbaijan State Pedagogical University, st. U. Gadzhibekov, 68, Baku, Azerbaijan, AZ 1000

E-mail: zalov1966@mail.ru, kerim.kuliev.69@mail.ru

²Azerbaijan Technical University, 25 G. Javid Ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1073

E-mail: gtalibov61@gmail.com

The complex formation of manganese(II) with 2,6-dithiol-4-methylphenol (DTMP) and aminophenols (AP) was studied by spectrophotometry: 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol (AP₁), 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol (AP₂) and 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-bromophenol (AP₃).

It has been established that manganese(II) in an acidic medium (pH 1-7) forms a colored complex compound with DTMP with maximum light absorption at $\lambda = 445$ nm. The maximum absorption of the mixed-ligand complexes (MLC) Mn(II)-DTMP-AP is observed at $\lambda = 460-465$ nm and pHopt. 5,6-6,8. The molar absorption coefficients are $(3,46-3,57) \cdot 10^4$. With a single extraction with chloroform, 99.1 – 99.3% of manganese is extracted in the form of MLC. For the formation and extraction of MLC, a large excess of complexing reagents is required. The optimal condition for the formation and extraction of these compounds is $(1.12-1.20) 10^{-3}$ M DTMP and $(0.80-0.88) 10^{-3}$ M-AP. A large excess of aminophenols causes interference.

A thermogravimetric study showed that the complex is stable up to 210 °C, at 220 °C it loses water, and starting from 280 °C decomposition proceeds explosively.

Large amounts of alkali, alkaline earth metals and REE do not interfere with the determination of manganese. The interfering effect of Fe(III) was eliminated with thioglycolic acid or 20 % SnCl₂ solution; Cu(II) and Cr(VI) - thiourea; Ti(IV) - ascorbic acid, Zr(IV), Nb(V) and Ta(V) - fluoride ions. Ti(IV), Nb(V), and Ta(V) ions form colored compounds with DTMP and AP and interfere with the determination of manganese. The study of the dependence of extraction on the contact time of the phases showed that the optimal moving time required for the extraction of RLC manganese is 5 min. Unlike homogeneous ligands, manganese (II) MLCs with DTMP and AP are stable in aqueous and organic solvents and do not decompose for three days, and after extraction for more than a month. Required phase contact time 5 min. Beer's law is respected within 0,05 – 14 µg/ml of manganese. The results of studies on the formation and extraction of MLC manganese (II) with DTMP and AP, the physicochemical and analytical characteristics of these compounds served as the basis for the development of new methods for the extraction-photometric determination of manganese in various natural and industrial objects.

Key words: manganese, 2,6-dithiol-4-methylphenol, aminophenol

Для цитирования:

Кулиев К.А., Залов А.З., Талыбов Г.М., Мамедова Ш.А. Аналитическое применение разнолигандных комплексов марганца(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и аминафенолами. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 81–88. DOI: 10.6060/rcj.2024682.11.

For citation:

Kuliev K.A., Zalov A.Z., Talybov G.M., Mamedova Sh.A. Analytical application of mixed-ligand complexes of manganese(II) with 2,6-dithiol-4-methylphenol and aminophenols. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 81–88. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.11.

ВВЕДЕНИЕ

Марганец активно влияет на обмен белков, углеводов и жиров. Важной также считается его способность усиливать действие инсулина и поддерживать определенный уровень холестерина в крови. В присутствии марганца организм полнее использует жиры, повышается усвояемость меди. Так же микроэлемент регулирует процессы кроветворения, усиливает синтез гормонов щитовидной железы - тироксина и трийодтиронина, участвует в синтезе интерферона и укрепляет иммунитет и поддерживает нормальную свёртываемость крови.

Марганец защищает стенки артерий, делая их устойчивыми к образованию атеросклеротических бляшек. Марганец жизненно важен для функции мозга, для образования кожного пигмента, входит в состав белков и ферментов. Обладает выраженной антиоксидантной активностью.

Концентрация опасных для здоровья веществ, таких как хром, железо, алюминий, марганец и т.п., должна быть ниже установленных нормативных значений.

Развитие современного индустриального общества создает необходимость в осуществлении оперативного и надежного контроля содержания

тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами и неизбежно поступающих в объекты окружающей среды. Содержание марганца является одним из основных показателей при химическом анализе природной воды. При этом повышенная концентрация марганца – одна из основных причин неприятного вкуса воды и негативного влияния на состояние здоровья человека.

Марганец в виде ферромарганца применяется для «раскисления» стали при ее плавке, то есть для удаления из нее кислорода. Кроме того, он связывает серу, что также улучшает свойства сталей. Марганец вводят в бронзы и латуни. В связи с этим возникла необходимость в разработке аналитических методов, позволяющих осуществлять контроль за содержанием его в различных средах.

Определение микроколичеств марганца (II) в стандартных и природных объектах до сих пор представляет аналитический интерес и одним из перспективным является спектрофотометрический метод [1–6].

Марганец принадлежит к элементам, для определения которых разработано многих методов. Следы марганца можно экстрагировать в хлороформ в виде оксихинолината, тиоксихинолината или комплекса с ТТА. Более высокой чувствительности можно достичь, используя формальдоксим. Еще более чувствительна экстракционно-фотометрическая методика с ПАН [7]. Очень чувствительным методом является определение марганца кислородным оранжевым [7].

В последнее время сорбционные методы широко используются при определении следовых количеств различных элементов. Особое внимание в качестве эффективных сорбентов привлекают имидазолатные каркасные структуры (ИКС) не только благодаря высокой удельной поверхности, но и из-за возможности их получения в «мягких» условиях [8].

Спектрофотометрически исследован гетеролигандный комплекс марганца с 1,10-фенантролином и *o*-нитробензолазосалициловой кислотой. Разработаны фотометрические методы определения марганца в водопроводной воде [9]. Предложен метод определения марганца при помощи сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния [10]. В сточных водах марганец спектрофотометрически определены производными 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-Н-индол-2-илиден) пропенил]-3 Н-индолия [11].

Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с про-

изводными *o*-гидрокситиофенола и 2,6-дитиолфенола в присутствии гидрофобных аминов [12–15]. Вопросам удаления из сточных вод различных производств биогенных элементов в последнее время уделяется все больше внимания. Методом UV-Vis спектрофотометрии были изучены состав и устойчивость координационных соединений ионов d-элементов с органическими реагентами в водных растворах [16,17].

Развитие координационной химии связано с разработкой новых методов синтеза и исследования координационных соединений, а также с поиском новых лигандов для получения соединений с нужными свойствами. В данной работе исследовано комплексообразование марганца(II) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) и аминоксенолами (АФ). Из аминоксенолов использованы 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ1), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ2) и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ3).

Целью настоящей работы было установление состава и устойчивости комплексов марганца, образующихся в растворах при небольшом избытке реагентов, установление границ pH комплексообразования, а также выяснение химизма этих реакций в умереннокислой среде (pH 1,5–7,5). На основе полученных данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств марганца в разных объектах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворы. В работе использовали 0,01 М растворы ДТМФ и АФ в хлороформе. Стандартный раствор Mn (II) (1 мг/л) приготовили растворением безводного MnSO₄ в воде, содержащей 1 мл конц. H₂SO₄, и разбавляли водой до 1 л [7]. Безводную соль получают из кристаллогидрата сульфата марганца(II) высушиванием при 150 °С и последующим прокаливанием при 400 °С. Рабочие растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. Для создания необходимого значения pH использовали фиксанал HCl (pH 1–2) и ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3–11). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 и на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-120 со стеклянным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии марганца(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом образуется окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали анионный характер однороднолигандного комплекса. При изучении электромиграции комплекса установлено, что окрашенный в желтый цвет дителиофенолятный комплекс марганца (II) перемещается к катоду. При определении знака заряда однороднолигандного комплекса методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему АФ наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Синтезированный реагент анализирован и идентифицирован ИК- и ¹Н ЯМР- спектроскопией [18–20].

ИК (KBr): 3460 ν (ОН), 3050 ν (СН), 2570 ν (SH), 2962 и 2872 ν (-СН₃), 1555 ν (С₆Н₅), 1390 ν_{ас} (-СН₃).

¹Н ЯМР (300,18 МГц, δ, С₆D₆): δ 5.24 (с, 1Н, ОН), δ 3.32 (с, 2Н, 2SH), δ 7.11-7.35 (м, 2Н, Ar-Н), δ 2.38 (с, 3Н, СН₃).

Спектры светопоглощения комплексов марганца(II) с ДТМФ и АФ исследовали в широком интервале рН среды. Установлено, что марганец(II) в кислой среде (рН 1–7) образует с ДТМФ окрашенное комплексное соединение с максимальным светопоглощением при λ = 445 нм.

Надо отметить, что реагент представляет собой трехосновную слабую кислоту и в кислой среде (рН 0-5) находится в молекулярной форме с максимальным поглощением при λ = 274 нм.

При введении аминифенолов в растворе Mn(II)-ДТМФ образуется РЛК желто-коричневого цвета. При этом наблюдается батохромный сдвиг по сравнению со спектром однороднолигандного комплекса (рис. 1) и максимальный выход комплексообразования сдвигается в более слабокислую среду (рис. 2). Максимальное поглощение РЛК Mn(II)-ДТМФ-АФ наблюдается при λ = 460–465 нм и рН_{опт.} 5,6–6,8. Молярные коэффициенты поглощения составляют (3,46–3,57) · 10⁴. Область существования комплексных соединений находится в пределах рН 1,0–7,0.

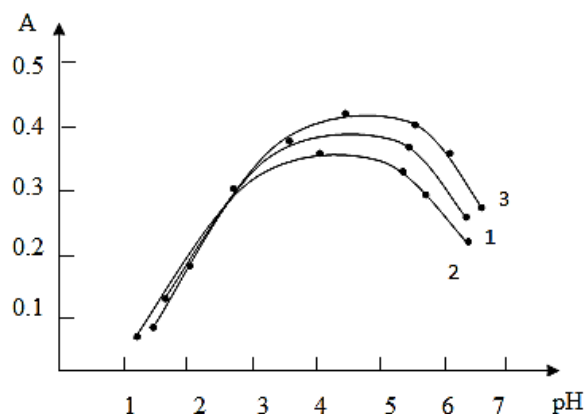


Рис. 1. Зависимость оптической плотности разнолигандных комплексов от рН водной фазы.

1. Mn(II)-ДТМФ-АФ₁, 2. Mn(II)-ДТМФ-АФ₂, 3. Mn(II)-ДТМФ-АФ₃ С_{Mn(II)} = 3,63 · 10⁻⁵ М, С_{ДТМФ} = 1,2 · 10⁻³ М, С_{АФ} = 0,8 · 10⁻³ М, КФК-2, 440 нм, ℓ = 0,5 см

Для экстракции комплексов использованы хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол, дихлорэтан. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание марганца в органической фазе определяли фотометрически 8-меркаптохинолином [1] после реэкстракции, а в водной фазе – по разности. Основность АФ практически не влияет на степень извлечения марганца. При однократной экстракции хлороформом извлекается 99,1 – 99,3% марганца в виде ионного ассоциата.

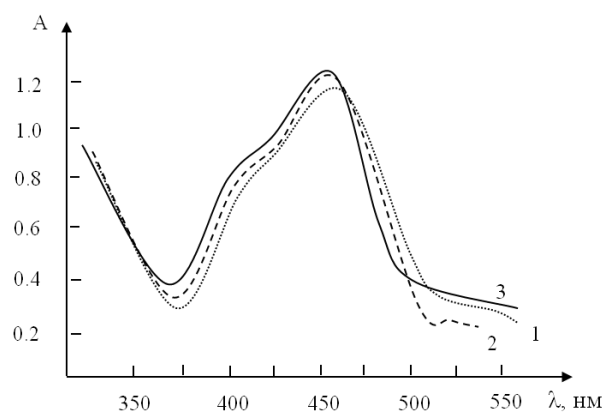


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов Mn(II)-ДТМФ-АФ₁ (1), Mn(II)-ДТМФ-АФ₂ (2) и Mn(II)-ДТМФ-АФ₃ (3) С_{Mn(II)} = 3,63 · 10⁻⁵ М, С_{ДТМФ} = 1,2 · 10⁻³ М, С_{АФ} = 0,8 · 10⁻³ М, КФК-2, 440 нм, ℓ = 0,5 см

Для образования и экстракции РЛК требуется большой избыток комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(1,12-1,20) \cdot 10^{-3}$ М ДТМФ и $(0,80-0,88) \cdot 10^{-3}$ М-АФ. Большой избыток аминофенолов вызывает помехи.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия [21]. Образование РЛК можно представить следующим образом. Ионы марганца при взаимодействии с двумя молекулами ДТМФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного АФ (рис. 3).

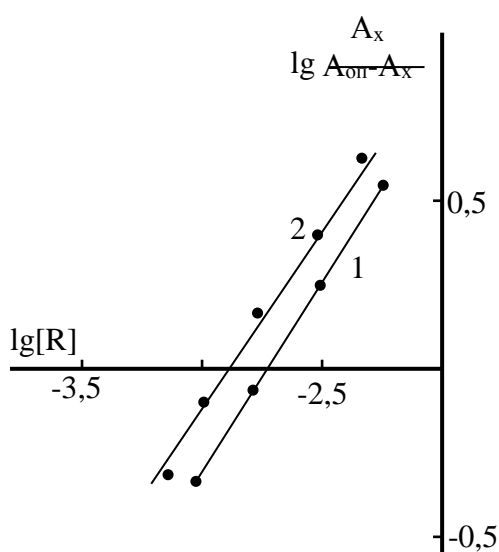


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия для Mn(II)-ДТМФ-АФ₁(а) и Mn(IV)-ДТМФ-АФ₃ (б). 1 – Mn:ДТМФ; 2 – Mn:АФ, $C_{Mn(II)} = 3.63 \cdot 10^{-5}$ М, СФ-26, $\lambda = 440$ нм, $l = 1$ см

Изучение зависимости экстракции от времени контакт фаз показало, что оптимальное время перемешивания, необходимое для извлечения РЛК марганца, равно 5 мин. В отличие от однороднолигандных, РЛК марганца(II) с ДТМФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Необходимое время контакта фаз 5 мин. Закон Бера соблюдается в пределах 0,05 – 14 мкг/мл марганца.

Методом пересечения кривых [21] определены состав разнолигандных комплексов и вычислены их константы устойчивости. Но с увеличением ионной силы водного раствора константа экстракции уменьшается.

Отсутствие интенсивной полосы при 2580 cm^{-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 cm^{-1} показывает, что -ОН группа образует связь с комплексообразователем. Обнаружение полос поглощения при 2380–2260 cm^{-1} указывает на присутствие протонированного АФ. Полосы поглощения при 690 cm^{-1} можно отнести к деформационному колебанию бензольного кольца. В ИК-спектрах комплексов наблюдается полоса поглощения при 625–615 cm^{-1} , отвечающие ν_{M-S} [19, 20].

На основании соотношения реагирующих компонентов в образующихся комплексах, числа вытесняемых водородных ионов и ионной формы комплексообразователя, можно представить вероятную структуру РЛК на примере Mn(II)-ДТМФ-АФ₁ (рис. 4):

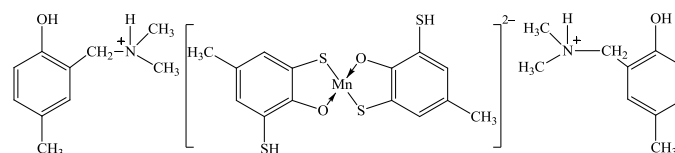


Рис. 4. Схема разнолигандного комплекса Mn(II)-ДТМФ-АФ₁

Mn(II) в комплексах находится в негидролизованном состоянии. Катион Mn^{2+} подвержен гидролизу в незначительной степени. pH начала осаждения $Mn(OH)_2$ равен 8,7, а pH полного осаждения 10–14. При этом число протонов, вытесняемых марганцем из одной молекулы ДТМФ, оказалось равным 1 [22].

Термогравиметрическое исследование комплекса Mn(II)-ДТМФ-АФ₁ показало, что до 210 °С комплекс устойчив, при 220 °С теряет воду, а начиная с 280 °С разложение идет взрывообразно. В интервале температур 480–560 °С потеря массы составляет 45,7% (вторая стадия) и, вероятнее всего, связана с разрушением связей в координационном соединении и удалением связанного в комплекс АФ 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 44,9% - разлагается ДТМФ. Конечным продуктом термолитиза комплекса является Mn_2O_3 . Общая потеря массы в интервале температур 50-900 °С составляет 75%.

Влияние посторонних ионов. Для оценки селективности предлагаемых методик определения марганца в неводных растворах нами изучено влияние многих посторонних катионов и некоторых

комплексующих анионов на результаты определения марганца раствором ДТМФ и АФ. Большие количества щелочных, щелочно-земельных металлов и РЗЭ не мешают определению марганца. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой или 20%-ным раствором SnCl₂; Cu(II) и Cr(VI) – тиомочевинной; Ti(IV) - аскорбиновой кислотой, Zr(IV), Nb(V) и Ta(V) – фторид-ионами.

Ионы Ti(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДТМФ и АФ образуют окрашенные соединения и мешают определению марганца. Однако эти элементы образуют комплексы в более кислой среде. Избирательность фотометрического определения марганца при помощи ДТМФ представлена в табл. 1.

В табл. 2 приведены некоторые аналитические характеристики методик определения Mn(II)

Таблица 1

Влияние посторонних ионов на определение марганца(II) в виде РЛК с ДТМФ и АФ (введено 30,0 мкг Mn)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено V, мкг	s _r
Co(II)	220		30,0	0,03
Ni(II)	220		30,2	0,03
Al(III)	220		29,8	0,04
Fe(II)	300		29,6	0,04
Fe(III)	80	SnCl ₂ , тиогликолевая кислота	30,2	0,04
Cd(II)	210		30,2	0,03
Zr(IV)	75	NaF	30,5	0,05
Cu(II)	80	SC(NH ₂) ₂	29,8	0,05
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,6	0,05
W(VI)	25		29,8	0,04
Mo(VI)	5		30,3	0,05
Cr(III)	350		30,2	0,02
Nb(V)	25	NaF	30,2	0,06
Ta(V)	25	NaF	30,2	0,05

Таблица 2

Результаты спектрофотометрического определения марганца в металлическом никеле (n=6; p=0,95), %

Анализируемый объект	Методики	Найдено Mn, % (10 ⁻⁵) \bar{x}	S	S _r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Металлический никель марки (Н-0)	Формальдоксим	9,85	0,0000394	0,040	(9,85±0,41)·10 ⁻⁴
	8-Меркаптохинолин	8,94	0,0000402	0,045	(8,94±0,42)·10 ⁻⁴
	ДТМФ+АФ ₁	9,81	0,0000255	0,026	(9,81±0,26)·10 ⁻⁴
	ДТМФ+АФ ₂	9,78	0,0000244	0,025	(9,78±0,25)·10 ⁻⁴

Определение марганца в металлическом никеле. Навеску образца (0.5 г) в 15 мл смеси (3:1) соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, соли растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу объемом 25 мл, и в аликвотной части экстракционно – фотометрически определяют марганца с ДТМФ и АФ в оптимальных условиях (табл. 2).

Определение марганца в растительных образцах. В чашку или тигель берут измельченную навеску растительной пробы (2 г), взвешенную с точностью 0.01 г, добавляют 5 мл 96%-ный этиловый спирт, накрывают часовым стеклом и оставляют на 24 ч. Пробы высушивают и затем обугливают на электроплитке до прекращения выделения

дыма, не допуская воспламенения. Затем тигля помещают в холодную муфельную печь и, повышая ее на 50 °С каждые полчаса, доводят температуру печи до 450 °С и продолжают минерализацию в течение 10–15 ч до получения серой золы [23].

Охлажденную до комнатной температуры золу смачивают по каплям азотной кислотой (1:1), выпаривают на водяной бане, помещают в муфельную печь, доводят ее температуру до 300 °С и выдерживают 30 мин. Этот цикл повторяется несколько раз до получения золы белого или слегка окрашенного цвета без обугленных частиц в аликвотной части (5 мл) экстракционно – фотометрически определяют марганца с ДТМФ и АФ в оптимальных условиях (табл. 3).

Определение марганца в образце листового чая. Навеску образца («Принцесса Нури») массой 5 г помещали в фарфоровый тигель, добавляли 3 см³ концентрированной серной кислоты, нагревали на электрической плитке до прекращения выделения паров кислоты, затем помещали тигель в муфельную печь и выдерживали при температуре 500 °С в течение 8 ч. Полученную золу растворяли в биди-

стиллированной воде с добавлением азотной кислоты при нагревании, переносили в колбу объемом 50 см³, доводили до метки, тщательно перемешивали. В аликвотной части (5 мл) определяли марганец с ДТМФ и АФ в оптимальных условиях (табл. 3).

В табл. 4 представлены некоторые спектрофотометрические характеристики комплексов Mn(II)-ДТМФ-АФ.

Таблица 3

Результаты определения марганца(II) в растениях ($n = 6, P = 0.95$)

Анализируемый объект	Методика	Найдено в образце, мг/кг	S	S _r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
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 ₃	6,51	0,09	0,014	6,51 ± 0,094
	ДТМФ+АФ ₁	6,40	0,10	0,016	6,40 ± 0,105
	ДТМФ+АФ ₂	6,52	0,10	0,015	6,52 ± 0,10
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 ₃	2,2	0,03	0,015	2,2 ± 0,031
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 ₂	1,5	0,037	0,025	1,5 ± 0,039
	ДТМФ+АФ ₃	1,6	0,046	0,029	1,6 ± 0,048
Черный чай крупнолистовой байховый	8-Меркаптохинолин	0,16	0,053	0,041	0,16 ± 0,056
	ДТМФ+АФ ₂	0,16	0,050	0,044	0,16 ± 0,052
	ДТМФ+АФ ₃	0,15	0,054	0,045	0,16 ± 0,057

Таблица 4

Характеристика РЛК марганца(II) с ДТМФ и АФ

Соединение	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	lgβ _к	lgK _p	lgK _{эк}
Mn(ДТМФ) ₂ (АФ ₁ Н ₂)	5,8-6,8	465	3,46	0,05-14	12,8 ± 0,04	6,06	15,50
Mn(ДТМФ) ₂ (АФ ₂ Н ₂)	5,6-6,7	462	3,53	0,05-14	12,7 ± 0,07	6,18	15,55
Mn(ДТМФ) ₂ (АФ ₃ Н ₂)	5,6-6,6	460	3,57	0,05-16	12,6 ± 0,08	6,25	15,40

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. 1974. Москва, Наука, 222 с.
2. Залов А.З. Вестник СПбГУ. 2015. Сер. 4. Т. 2 (60). Вып. 1. С. 61–71.
3. Залов А.З. Заводская лаборатория. 2015. Т. 81. № 4. С. 17–21.
4. Залов А.З., Вердизаде Н. А., Сулейманова Г.С. Азерб. хим. ж. 2015. 3. С. 83–88.
5. Залов А.З. Materials of the scientific conference dedicated to the 90th anniversary of Academician T. Shakhhtakhtinsky.

REFERENCES

1. Lavrukhina A.K., Yukina L.V. Analytical chemistry of manganese. 1974. Moscow, Nauka, 222 p. (in Russian).
2. Zalov A.Z. Bulletin of St. Petersburg State University. 2015. Ser. 4. V. 2 (60). N 1. P. 61–71. (in Russian).
3. Zalov A.Z. Factory laboratory. 2015. 81. 4. P. 17–21. (in Russian).
4. Zalov A.Z., Verdizade N.A., Suleymanova G.S. Azerbaijan chem. J. 2015. 3. P. 83–88.
5. Zalov A.Z. Materials of the scientific conference dedicated to the 90th anniversary of Academician T. Shakhhtakhtinsky.

- Baku. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry. 2015. С. 156.
6. *Залов А.З., Вердизаде Н. А., Ширалиева С. М., Мамедова Ш. А.* Актуальные проблемы современной химии и биологии. Гянджа. 2016. С. 61–65.
 7. *Марченко З., Бальцежжак М.К.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе. Москва. Бином. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.
 8. *Фуфаева В.А., Филиппов Д.В.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 24–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6354.
 9. *Rustamov N.Kh., Abbasova G.G.* American J. of Analyt. Chem. 2014. V. 5. N 1. P. 275–280.
 10. *Ищенко Н.Н., Ганаго Л.И., Иванова И.Ф.* ЖАХ. 1998. 53. 1. С. 29–31.
 11. *Balogh I.S, Andruch V, Kovács M.* Anal. Bioanal. Chem 2003. 377. 4. P. 709–14.
 12. *Залов А.З., Кулиев К.А., Талыбов Г.М., Новрузова Н.А., Алиев С.Г.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. LXVI. № 4. С. 63–70.
 13. *Залов А.З., Кулиев К.А., Талыбов Г.М., Абаскулиева У.Б., Гусейнова П.Ф.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII. № 1. С. 49–56.
 14. *Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Кулиев К.А.* ЖАХ. 2011. 55. 12. С. 1276–1281.
 15. *Кулиев К.А.* Изв. вузов Химия и хим. технология. 2011. 54. 9. С. 38–42.
 16. *Кузин Е.Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 127–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997.
 17. *Чан Тхи Зьеу Тхуан, Чан Динь Фьен, Тукумова Н.В., Усачева Т.Р.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 6–16. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6955.
 18. *Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррилл Т.* Идентификация органических соединений: Пер. с англ. - М.: Мир, 1983., 704 с.
 19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. Мир. Москва. 1991. 592 с.
 20. *Накамото, К.* ИК-спектр КР неорганических и координационных соединений. Изд. Мир. Москва. 1991. 536 с.
 21. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Изд. Химия. Москва. 1972. 426 с.
 22. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Москва. 1979. 192 с.
 23. *Минеев В. Г.* Практикум по агрохимии. Москва. 2001. 689 с.
- Baku. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry. 2015. P. 156.
6. *Zalov A.Z., Verdizade N. A., Shiraliev S. M., Mamedova Sh. A.* Actual problems of modern chemistry and biology. Ganja. 2016. P. 61–65.
 7. *Marchenko Z., Balcezhak M.K.* Methods of spectrophotometry in UV and visible regions in inorganic analysis. Moscow. Binomial. Knowledge Lab. 2007. 711 p. (in Russian).
 8. *Fufaeva V.A., Filippov D.V.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 5. P. 24–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6354.
 9. *Rustamov N. Kh. Abbasova, G .G.* American J. of Analyt. Chem. 2014. 5. 1. P. 275–280.
 10. *Ishchenko N.N., Ganago L.I., Ivanova I.F.* Russ. J. Analyt. Chem. 1998. 53. 1. P. 29–31.
 11. *Balogh I.S, Andruch V, Kovács M.* Anal. bioanal. Chem 2003. 377. 4. P. 709–14.
 12. *Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., Novruzova N.A., Aliev S.G.* Ros. Khim. Zh. 2022. LXVI. 4. P. 63–70.
 13. *Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., Abaskulieva U.B., Guseinova P.F.* Ros. Khim. Zh. 2023. LXVII. 1. P. 49–56.
 14. *Verdizade N.A., Magerramov A.M., Kuliev K.A.* Russ. J. Analyt. Chem. 2011. 55. 12. P. 1276–1281.
 15. *Kuliev K.A.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2011. 54. 9. P. 38–42.
 16. *Kuzin E.N.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 7. P. 127–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997. (in Russian).
 17. *Chan Tkhi Z'yeu Tuan, Chan Din' Fiyen, Tukumova N.V., Usacheva T.R.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. T. 67. V. 4. P. 6–16. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6955. (in Russian).
 18. *Shrayner R., F'yuzon R., Kortin D., Morrill T.* Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy: Per. s angl. - M.: Mir, 1983. (In Russian).
 19. *Bellami L.* Infrakrasnie spectri slojnikh molecule (The Infra-Red Spectra of Complex Molecules). Moscow, Mir, 1991.
 20. *Nakamoto K.* (IK-spectr KR neorganicheskikh i koordinatsionnikh soedineniy (Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds). Moscow, Mir. 1991.
 21. *Bulatov M.I., Kalinkin I.P.* A practical guide to photocolorimetric and spectrophotometric methods of analysis. Ed. Chemistry. Moscow. 1972. 426 p.
 22. *Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Moscow. 1979. 192 p.
 23. *Mineev V. G.* Workshop on agrochemistry. Moscow. 2001. 689 p.

Поступила в редакцию 24.04.2024
Принята к опубликованию 25.06.2024

Received 24.04.2024
Accepted 25.06.2024