УДК 543: 422.3. 554.4. 242.51

Комплексообразование в редокс-системе марагнец(VII) - 4-сульфо-2(4`- сульфонафталин-1`-азо) нафтол-1

А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, e- mail: alexch@ukr.net

Поступила: 26 июля 2010 г. / Принята к публикации: 2 сентября 2010 г.

Изучены особенности комплексообразования в окислительно-восстановительной системе марганец(VII)—4-сульфо–2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтол-1 в водном растворе при различной кислотности среды. Доказано образование марганца(II) в данной редокс-системе при pH 2 и марганца(IV) при pH 6. Соответственно предложены две аналитические формы с максимумами светопоглощения при 370 нм и 430 нм, характеризующиеся различными минимальными пределами определения микроколичеств марганца.

CHEBOTAREV A.N., EFIMOVA I.S. COMPLEXATION IN MANGANESE(VII)—4-SULFO-2(4`- SULFONAPHTHALENE-1`-AZO)NAPHTHOL-1 REDOX-SYSTEM. The peculiarities of complexation in manganese(VII)—4-sulfo-2(4`- sulfonaphthalene-1`-azo)naphthol-1 redox-system in aqueous solution at various pH values have been studied. The formation of manganese (II) at pH=2 and manganese (IV) at pH=6 has been proved in this redox system. We propose two analytical forms with light absorption peaks at 370 and 430 nm, respectively, characterized by manganese microquantities various minimal detection limits.

Ключевые слова: *марганец, кармоаз*ин, *комплексообразование, аналитические формы.*

Keywords: *manganese, karmoazine, complexation, analytical forms.*

В связи с обострением проблем загрязнения биосферы различными тяжелыми металлами (**М**) [1, 2] нередко приводящим к острым токсико-экологическим ситуациям, немаловажным и необходимым является создание и разработка экспрессных и селективных методик их определения с использованием органических реагентов (**ОР**) [3, 4]. С этих позиций особый интерес представляют реакции комплексообразования с участием М и ОР, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) реакционных систем и, как следствие, форм и состояния их компонентов [5]. Сужает круг М и ОР способных принимать участие в таких реакциях без введения вспомогательных веществ их относительная величина ОВП, которая обуславливает возможность взаимного окисления-восстановления и последующего образования комплексного соединения (**КС**), зачастую выступающего в качестве новой аналитической формы для данного иона М.

Преимущество таких реакций в химическом анализе проявляется в увеличении их избирательности при определении М в сложных по составу объектах. Ярким примером является чувствительная и достаточно селективная реакция хрома(VI) с бесцветным органическим реагентом 1,5-дифенилкарбазидом в водном растворе, в ходе которой хром(VI) восстанавливается до хрома(III), а 1,5-дифенилкарбазид окисляется до 1,5-дифенилкарбазона с образованием в качестве аналитической формы — малинового комплекса „хром(III)—1,5-дифенилкарбазон” [6]. Авторами [7] была предпринята попытка использования в качестве редокс-реагента по отношению к хрому(VI) представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтола-1 (кармоазин—**КАН**).

Однако, реакция комплексообразования КАН с хромом(VI), сопровождающаяся изменением ОВП данной системы не получила практического применения в аналитической химии по причинам ее недостаточной чувствительности, а также в силу неопределенности физико-химических свойств продуктов реакции и сложности протекающего процесса взаимного окисления-восстановления реагирующих компонентов. К тому же, полностью отсутствует инфор-

©А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова

мация об участии КАН в качестве ОР в химических реакциях с другими ионами металлов. Нами показано [8, 9], что из числа известных редокс-металлов, кроме Cr(VI) ($E^{CrO_4^{2-}/Cr^{3+}}$=1,33 В), КАН реагирует с ионами Hg(II), V(V), Mn(VII) и Ce(IV) в связи со значительной величиной их ОВП: 0,91 В; 1,36 В; 1,51 В и 1,74 В, соответственно.

Установлено [10, 11], что взаимодействие Hg(II) и Cr(VI) с КАН, сопровождается окислением реагента до азоксисоединения (кармоазона) с последующим связыванием восстановленной формы иона металла. При этом наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы светопоглощения на ≈ 80–90 нм относительно собственного поглощения исходного реагента ($\lambda_{макс}$=530 нм).

Однако, в случае Mn(VII), V(V) и Ce(IV), характеризующиеся сравнительно большими значениями ОВП окисление молекулы КАН сопровождается разрывом одной или двух связей азогруппы, что приводит к нарушению сопряженности в хромофорной редокс-системе и гипсохромному сдвигу максимумов полос светопоглощения в коротковолновую область спектра [12, 13].

Следует отметить, что наиболее чувствительная и достаточно селективная спектрофотометрическая методика определения Mn(II) в объектах окружающей среды основана на его способности к окислению в присутствии сильных неорганических окислителей до Mn(VII) [14, 15] и регистрацией собственных полос светопоглощения иона MnO_4^- в видимой области спектра, характеризуется малой чувствительностью (ε=2230). В тоже время, достаточно чувствительная ($1\cdot10^{-4}$ %) методика определения Mn(II) с использованием 8-меркаптохинолина не обладает избирательностью и требует проведения дополнительных стадий отделения ионов Pb(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), In(III), Ga(III) и др. [14]. Исходя из выше изложенного, сочетание относительной селективности и достаточной чувствительности при разработке новых методик определения ионов Mn(II) в объектах различной природы, является одной из актуальных задач аналитического контроля.

В настоящей работе изучены особенности взаимодействия Mn(VII) с КАН в водных растворах с учетом специфики протекающих процессов, а также свойств их основных компонентов методами спектрофотометрии и потенциометрии. На основании выполненных экспериментов рассмотрена возможность использования выявленных продуктов взаимодействия в качестве аналитических форм, которые могут быть положены в основу новых спектрофотометрических методик определения Mn(II) после его предварительного перевода в окисленную форму — Mn(VII).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходные растворы Mn(VII) готовили растворением навесок $KMnO_4$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде, точную концентрацию которых устанавливали спектрофотометрическим методом по характерным спектрам светопоглощения, согласно [14]. Растворы КАН с концентрацией $1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3 готовили растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Собственное светопоглощение водных растворов КАН сопровождается наличием одной широкой и интенсивной полосы при $\lambda_{макс}$=530 нм (ε=14000). Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп (ФАГ) молекулы КАН характеризуются следующими константами ионизации: $pK_{N=N}$=2,02; pK_{OH}=9,22 [9].

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы Mn(VII) и КАН с концентрациями в пределах $1\cdot10^{-4}\div1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3 смешивали в разных мольных соотношениях Mn(VII):КАН в интервале pH 0÷8 (ΔpH=1), которые создавали с использованием растворов NaOH и H_2SO_4. Светопоглощение полученных реакционных смесей регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200÷700 нм при толщине поглощающего слоя 1 см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации.

Потенциометрическое титрование водного раствора Mn(VII) ($C_{Mn(VII)}$ =$1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3, $V_{Mn(VII)}$ =1 мл) проводили при комнатной температуре (20±1 ^{0}C), путем постепенного добавления водного раствора КАН (ΔV=0,1 мл; $C_{КАН}$= $1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3) и фиксированием изменение ОВП реакционной смеси с помощью платинового электрода (индикаторного) и иономера ЭВ-74.

В качестве конкурирующих (маскирующих) лигандов или так называемых „перехватчиков" по отношению к ионам Mn(II) образовавшихся в результате окислительно-восстановительной реакции служили органические кислоты — щавелевая, лимонная, винная [16]. При необходимости определения заряда реализующегося комплекса в системе Mn(VII)—КАН применяли экстракционно-фотометрическую методику [10] где в качестве экстрагента использовали бутанол (х.ч.), а противоионами выступали катионные поверхностно-активные вещества (**ПАВ**): цитилпиридиний хлорид (**ЦПСl**), этоний (**ЭТ**).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрическое исследование редокс-системы Mn(VII)—КАН в указанном диапазоне pH позволило установить, что взаимодействие компонентов в растворе сопровождается значительным гипсохромным сдвигом основных полос поглощения характерных для исходных

компонентов. Так, исчезают собственная полоса КАН при 530 нм, дуплет для MnO_4^- при 528 нм и 548 нм, а также возникают новые полосы поглощения, интенсивность и положение которых в спектре связана с величиной pH среды (рис. 1).

Из рис.1. следует, что в интервале pH 0÷3 (кривые 1-4) образуется два светопоглощающих соединения, которым отвечают полосы с максимумами при 330 нм и 370 нм. Кривая 5 (pH 4) характеризуется сплошным слабоинтенсивным поглощением с неярко выраженными максимумами в области 360÷430 нм, что с нашей точки зрения обусловлено наличием при pH 4 смеси продуктов реализующихся в данной редокс-системе.

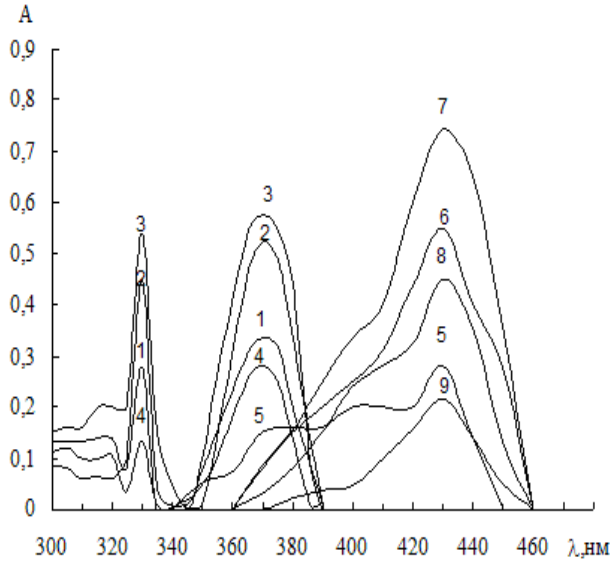
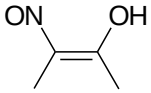


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов системы Mn(VII)—КАН в зависимости от кислотности среды: *1*–pH 0; *2*–pH 1; *3*–pH 2; *4*–pH 3; *5*–pH 4; *6*–pH 5; *7*–pH 6; *8*–pH 7; *9*–pH 8. $C_{Mn(VII)}=C_{КАН}=7{,}6\cdot10^{-5}$ моль/дм^3.

В интервале pH 5÷8 (кривые 6-9) образуется только одно соединение, которому отвечает широкая и достаточно интенсивная полоса с максимумом при 430 нм.

Наблюдаемые различия в электронных спектрах, можно объяснить с учетом окислительных свойств ионов Mn(VII) по отношению к восстановителям в кислых и нейтральных средах [14]. По нашему мнению, при взаимодействии Mn(VII) с КАН стадия взаимного окисления-восстановления предшествует стадии комплексообразования. Причем, в кислой среде (pH 2) Mn(VII) восстанавливается до Mn(II), а КАН деструктивно окисляется до двух самостоятельных азотсодержащих органических соединений возможно с различной степенью окисления атома азота. Последующая стадия комплексообразования протекает между ионами Mn(II) и одним из соединений диспропорционирования молекулы КАН в структуре которого, вероятней всего, присутствует функционально-аналитическая группа,

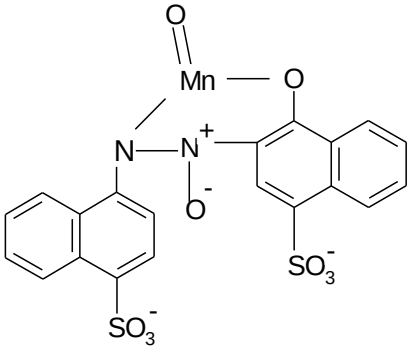


участвующая в образовании нового продукта взаимодействия с максимумом светопоглощения при 370 нм (**КС(I)**). Подтверждением сказанного могут служить реакции комплексообразования ионов М с рядом ОР, в состав которых входит выше указанная ФАГ.

Например, α-нитрозо-β-нафтол, имеющий в своем составе такую устойчивую группировку атомов, активно связывает ионы двух- и трехвалентных М с образованием комплексных соединений [15].

Узкую полосу при 330 нм можно отнести к фрагменту диспропорционирования молекулы КАН не способного к комплексообразованию, вследствие отсутствия ФАГ в структуре его молекулы

Известно [17], что при взаимодействии Mn(VII) с восстановителями в нейтральных средах Mn(VII) восстанавливается до Mn(IV), и как правило, существует в виде малорастворимого бурого осадка - MnO_2. Однако, при определенных условиях Mn(IV) в водных растворах может существовать в виде моногидрата $MnO_2\cdot H_2O$ или его заметно растворимой формы - $MnO(OH)_2$ [14, 17]. С учетом выше сказанного, можно предположить, что в данной системе при pH 6, Mn(VII) восстанавливается до Mn(IV), а азореагент окисляется с разрывом одной из связей азогруппы, что приводит к нарушению сопряженности связей в его молекуле, и как следствие, гипсохромному сдвигу максимума светопоглощения до 430 нм (рис.1) в результате образования нового соединения — КС(II). Следует отметить, что при длительном хранении (более недели) полученного водного светло-коричневого раствора КС(II) в реакционной системе наблюдается выпадение бурого осадка - MnO_2, что подтверждает возможность существования ионов Mn(IV) в исследуемой системе при pH 6. На основании полученных результатов, а также литературных сведений об особенностях строения комплексов подобного рода [10, 18, 19], можно представить строение КС(II) в виде следующей графической структуры:



©А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова

Для однозначной интерпретации характера взаимодействия ионов Mn(VII) с КАН, а также установления их оптимального соотношения при pH 2 и pH 6, проведено редокс- и pH- метрическое титрование с участием указанных компонентов (рис.2.). Как видно из рис.2, в процессе титрования наблюдается заметное снижение ОВП исследуемых систем: ΔE_{pH2}=0,58 В и ΔE_{pH6}=0,24 В, с выраженным скачком при 0,77 В и 0,51 В, соответственно. Точки эквивалентности (Рис. 2. *а´б´*) приходятся на одинаковый объем (0,5 мл) раствора КАН заданной концентрации, что отвечает соотношению Mn(VII):КАН=1:1 в обеих случаях. Результаты pH-метрического титрования (Рис.2.*а´´б´´*) указывают на заметное повышение pH среды, что свидетельствует об участи в реакции ионов водорода, а выход на плато — на момент равновесия реакции комплексообразования.

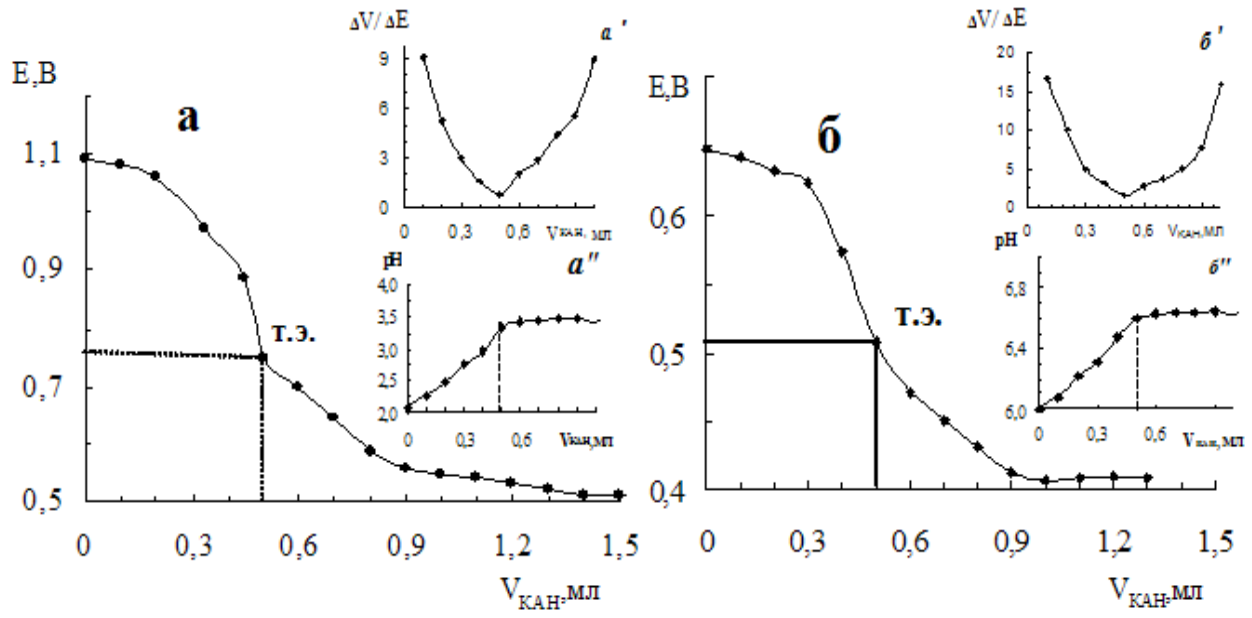


Рис.2. Редокс- (**а**, **б**, *а´, б´*) и pH-(*а´´,б´´*) метрическое титрование водного раствора Mn(VII) раствором кармоазина: **а** – pH 2; **б** – pH 6. $V_{Mn(VII)}$ =1 мл, $C_{Mn(VII)}$ =1·10^{-2} моль/дм^3, $C_{КАН}$= 1·10^{-2} моль/дм^3.

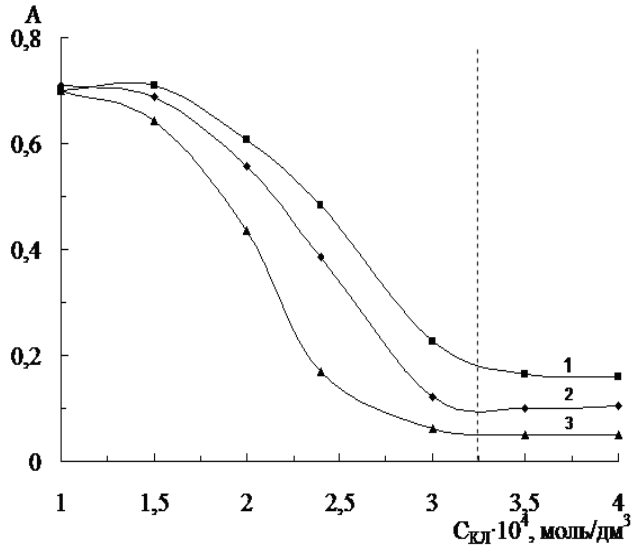


Рис. 3. Зависимость интенсивности светопоглощения системы Mn(VII)—КАН от концентрации конкурирующих лигандов: *1*-щавелевая кислота; *2*-лимонная кислота; *3*-винная кислота. $C_{Mn(VII)}$=$C_{КАН}$=1,6·10^{-4} моль/дм^3, pH=2, $\lambda_{1макс}$=370 нм.

Из результатов титриметрических исследований следует, что глубина окислительно-восстановительного процесса в данном случае связана с величиной pH среды и определяет степень окисления марганца, форму и структуру лиганда, которые входят в соответствующие КС.

Для подтверждения наличия ионов Mn(II) в редокс-системе при pH 2, изучено влияние на реакцию комплексообразования ранее выбранных [16] конкурирующих (маскирующих) лигандов (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что заметное снижение интенсивности светопоглощения в данной редокс-системе связано с ростом концентрации маскирующих лигандов и полным связыванием новообразованных ионов Mn(II) при концентрации конкурирующих лигандов (**КЛ**) 3·10^{-4} моль/дм^3 с образованием соответствующих бесцветных, устойчивых и растворимых комплексов “Mn(II)—КЛ” состава 1:2 [14, 16].

По причине отсутствия информации о способности ионов Mn(IV) к комплексообразованию с маскирующими лигандами, а также вследствие малой стабильности не представляется возможным их непосредственное обнаружение

в реакционной системе. В тоже время, согласно выше приведенной графической структуре КС(II) заряд указанного соединения обусловлен наличием двух отрицательно заряженных сульфогрупп, что подтверждается способностью КС(II) сорбироваться поверхностью сильноосновного анионнообменика АВ-17-8 и полным обесцвечиванием его водного раствора, прошедшего через слой данного ионита. Пропускание светло-коричневого водного раствора КС(II) через слой сильнокислотного катионнообменика КУ-2-8 не приводит к его обесцвечиванию.

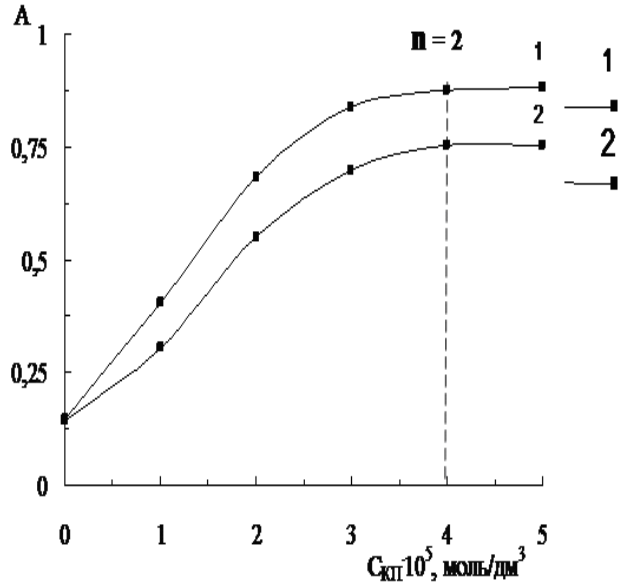


Рис. 4. Зависимость интенсивности поглощения экстракта комплекса КС(II) от концентрации катионов-противоионов: *1* - ЭТ, *2* - ЦПСl. $\lambda_{макс}$=430нм, $C_{КС}$ = 2·10^{-5} моль/ дм^3.

Для доказательства величины отрицательного заряда КС(II), использовали принцип экстракционного извлечения его из водного раствора, в виде нейтральной, малодиссоциированной ионной пары [10]. Для получения таких соединений, а также нейтрализации отрицательного заряда КС(II) в качестве катионов-противоионов (**КП**) использовали КПАВ, способствующие гидрофобизации внешней сферы исследуемого комплекса, и как следствие, увеличению сродства такой ионной пары к слабополярным органическим растворителям.

Типичные кривые экстракционного выделения КС(II) в виде соответствующих неполярных ассоциатов состава “КС(II))—КП” представлены на рис. 4, из которого видно, что процесс экстракционного равновесия наступает при концентрации противоиона 4·10^{-5} моль/дм^3.

Учитывая исходную концентрацию КС(II) 2·10^{-5} моль/дм^3 можно говорить о моменте полной нейтрализации 2-х зарядного анионного комплекса, что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования, которые однозначно указывают на величину заряда КС(II) – „2$^-$” независимо от величины положительного заряда и структурных особенностей противоионов (ЭТ, ЦПСl).

Ввиду того, что в редокс-системе Mn(VII)—КАН при pH 2 молекулы КАН деструктивно окисляются до двух самостоятельно существующих азотсодержащих органических соединений, в состав каждого из которых входит по одной ионизированной отрицательно заряженной сульфогруппе, то при введении в водный раствор данной системы катионов-противоионов невозможно получить однозначной и достоверной информации о величине заряда КС(I).

На основании результатов, полученных спектрофотометрическим и потенциометрическим методами, в качестве аналитических форм, которые могут быть использованы при разработке спектрофотометрических методик определения марганца в различных объектах, выбраны КС(I) и КС(II) с максимумами светопоглощения при 370 и 430 нм, характеризующиеся различными химико-аналитическими свойствами (таблица1).

Как видно из таблицы, независимо от кислотности среды оптимальное соотношение Mn:КАН составляет 1:1 и подтверждено спектрофотометрическими исследованиями с использованием известных классических методов: Остромысленского-Жоба, насыщения (по М и ОР), Адамовича [20].

Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов указывают на достаточную чувствительность реакции, что позволяет определить 0,88 мкг/мл марганца с использованием в системы Mn(VII)—КАН при pH 2 и 0,30 мкг/мл при pH 6. Константа устойчивости КС(I) порядка 10^8, полученная по методу насыщения при условии сохранения постоянства состава комплекса [20] свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе и, несомненно, связано с эффектом хелатирования в процессе комплексообразования.

Дополнительным аргументом в пользу этого факта являются постоянство интенсивности светопоглощения его водного раствора, при $\lambda_{макс}$=370 нм в течение длительного времени. Высокие значения коэффициентов корреляции (R^2) указывают на прямолинейность и достоверность многократно полученных градуировочных зависимостей, которые могут быть использованы при разработке спектрофотометрических методик определения Mn(II) после его предварительного перевода в окисленную форму — Mn(VII).

Для оценки избирательности предложенных аналитических форм в виде - КС(I) и КС(II) изучено влияние ионов, которые могут присутствовать в сложных по составу объектах природного

©А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова

и промышленного происхождения.

Ниже приведены ряды ионов по мере их влияния на основную реакцию.

- pH 2: Na^+ (1:2000), K^+ (1:1500), Cd^{2+} (1:1000), Fe^{3+} (1:1000), NO_3^- (1:1000), Mg^{2+} (1:800), F^- (1:600), Zn^{2+} (1:500), Co^{2+} (1:100), Al^{3+} (1:75), Ni^{2+} (1:50), Cu^{2+}(1:50), Cr^{3+} (1:50), MoO_4^{2-} (1:5), WO_4^{2-} (1:5), Ce^{4+}(1:3), $Cr_2O_7^{2-}$ (1:1);

- pH 6: Na^+ (1:2200), K^+ (1:1800), NO_3^- (1:800), F^- (1:500), Mg^{2+} (1:500), Zn^{2+} (1:100), Ce^{4+}(1:100), $Cr_2O_7^{2-}$ (1:50), Fe^{3+} (1:20), Ni^{2+} (1:15), Co^{2+} (1:15), Al^{3+} (1:15), Cu^{2+}(1:10), Cd^{2+} (1:10), MoO_4^{2-} (1:5), WO_4^{2-} (1:5), Cr^{3+} (1:3);

Таблица 1. Химико-аналитические характеристики изученных комплексов в системе Mn(VII)—КАН в водном растворе (n=3, P=0,95)

Комплекс	Оптимальное pH комплексо-образования	Состав	$\lambda_{макс}$	$\varepsilon_{ср}\cdot10^{-3}$	K	Диапазон линейности зависимости, мкг/мл	Уравнение градуировочного графика
КС(I)	2	1:1	370	7,5	$6\cdot10^8$	0,88÷6,30	A_{370}=0,100+0,073*c,* моль/дм^3 R^2 = 0,99
КС(II)	6	1:1	430	9,5	$7\cdot10^3$	0,30÷8,80	A_{430}=0,080+0,068*c,* моль/дм^3 R^2 = 0,99

Из выше перечисленных ионов, определенное влияние на течение реакции могут оказывать ионы $Cr_2O_7^{2-}$ при pH 2, ввиду протекания параллельной редокс-реакции Cr(VI) с КАН [10].

Несколько повышенное влияние легкогидролизующихся ионов металлов при pH 6, по сравнению с pH 2, связанно с образованием собственных гидроксидов и возможности образования гетерогенной системы при данном значении кислотности среды.

Таким образом, полученные результаты по исследованию особенностей комплексообразования в окислительно-восстановительной системе марганец(VII)—4-сульфо–2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтол-1 в водных растворах при различной кислотности среды позволили проследить образование ионов марганца(II) при pH 2 и марганца(IV) при pH 6.

Предложены две аналитические формы, соответственно, КС(I) и КС(II), характеризующиеся различными минимальными пределами определения марганца, каждая из которых может быть использована при разработке достаточно селективных спектрофотометрических методик его определения в сложных по составу объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. - М.: Химия, 1996. - 320 с.

2. World Health Organization “Trace Elements in Human Nutrition and Health”. – Geneva, 1996. – p.163.

3. Будников Г.К. Определение следовых количеств веществ как проблема современной аналитической химии // Сорос. Образ. журн. - 2000. - Т. 6, № 3. - С. 45-51.

4. Rezaei B. Spektrophotometric determination of manganese(VII) using benzyltriphenylphosphoniumchloride as a new reagent and application of artificial neural network to extending the dynamic range of determination// Журн. аналит. химии. - 2006. - Т. 61, №11 - С. 1165-1169.

5. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. - М.: Химия, 1968. - 319 с.

6. Лаврухина А.К., Юкина Л.В, Аналитическая химия хрома. - М.: Наука, 1979. - 219 с.

7. Кравцова Н.М., Петрашень В.И. Колориметрическое определение хрома визуальным методом с применением кармоазина // Труды Новочеркасского политехнического института им. С. Орджоникидзе. - 1956. - Т. 41. - С. 27-34.

8. Єфімова І.С., Рабошвіль К.В, Чеботарьов О.М. Особливості електрохімічної поведінки 4-сульфо-2(4`-сульфонафталін-1`-азо)нафтолу-1 в окисно-відновних системах з меркурієм(II), хромом(VI), ванадієм(V), манганом(VII) та церієм(IV) //Тез. доп. XII Наук. конф.«Львівські хімічні читання - 2009» - Львів. - 2009. - А15.

9. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты химического анализа. - 2009. - Т. 4, №1 - С. 11-17.

10. Чеботарёв А.Н, Ефимова И.С, Гузенко Е.М, Щербакова Т.М. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром (VI)—4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтол-1 // Укр. хим. журн. - 2008. - Т. 74, №7 - С. 7-12.

11. Чеботарев А.Н, Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) // Вісник Харківського університету - 2008.- № 820, Вып.16 (39) - С. 136-141.

12. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Особенности комплексообразования ионов ртути(II), хрома(VI), марганца(VII) и церия(IV) с 4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтолом-1 // Тез. докл. XXIII междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Одесса. - 2007. - С. 247-248.

13. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения марганца(VII) в растворе и на поверхности твердой фазы // Тез. докл. VIII Украинской конф. по аналит. - Одесса. - 2008. - С. 154.

14. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. -М.: Наука, 1974. - 218 с.

15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.: Мир, 1971. - 501 с.

16. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. - М.: Наука, 1990. - 224 с.

17. Реми Г. Курс неорганической химии, Т.2. - М.: Мир, 1966. - 836 с.

18. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия. - М.: Мир, 1974. - 1132 с.

19. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. - Л.: Гос. Науч.-тех. из-во хим. литры , 1956. - 803 с.

20. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. - М.: Химия. - 1964. 380 с.

©А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова