УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 148, кн. 4 Естественные науки *2006*

УДК 541.49.547.26'118.54.04

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В РАСТВОРАХ И ПРИ СОРБЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С N-АЦИЛАМИДОФОСФАТАМИ

М.П. Кутырева, М.С. Старикова, Н.А. Улахович, А.Р. Мухаметзянова, Р.А. Черкасов, Н.Г. Забиров, Ф.Д. Соколов

Аннотация

Изучено комплексообразование и сорбционное извлечение катионов кобальта N-ациламидофосфатами общей формулы RC(X)NHP(Y)(OPr-i)$_2$, где R= PhNH, Ph; X, Y = S, O в растворе и иммобилизованном состоянии. В качестве носителя для модифицирующего агента (RC(X)NHP(Y)(OPr-i)$_2$) использовали нитроцеллюлозную мембрану. Установлено, что максимальная степень извлечения катионов кобальта из водных растворов наблюдается в области pH = 7.8–8.4. Обнаружено, что образующиеся комплексные формы в водном растворе удерживаются на поверхности носителя и вымываются в раствор 96% этанола. Установлено, что модификация мембраны соединением PhNHC(S)NHP(S)(OPr-*i*)$_2$, позволяет селективно извлекать и концентрировать катионы Co^{+2}. При использовании в качестве модифицирующего агента соединения PhC(S)NHP(O)(OPr-*i*)$_2$, наблюдается преимущественно селективное извлечение катионов Co^{+3}.

Введение

В настоящее время активно развиваются способы анализа объектов экологического контроля, в основе которых лежит сорбционное извлечение и концентрирование компонентов из растворов, с последующим их определением с использованием методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной, прямой и дифференциальной и масс-спектрометрии, а также электрохимического определения ионов металлов [1–7]. Так в работах [1, 2] представлены каталитический метод определения и предварительное концентрирование ионов Ni(II), Zn(II), Cd(II) на хелатообразующем сорбенте и их последующее пламенно-атомно-абсорбционное определение. Предложены методики определения $1\cdot10^{-4}$ – $3\cdot10^{-3}$ мкг/л ионов Ni(II), Zn(II), Cd(II) (с визуальной регистрацией скорости процесса для кадмия) [1]. Исследовано влияние pH и объема анализируемого раствора, объема элюента, скорости подачи растворов образца и элюента. Степень извлечения *R*, % изучаемых ионов при оптимальных условиях превышает 95%. пределы обнаружения Zn(II) – 17.2 нг/мл и Cd(II) – 15.0 нг/мл [2]. Разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика и тест-шкала для определения Zn(II) с пределами обнаружения 0.011 и 0.018 нг/мл [3].

Предложен подход к анализу платиносодержащих материалов, включающий высокотемпературное растворение проб в кислотах под действием микроволнового излучения; сорбционное концентрирование благородных металлов

на комплексообразующих сорбентах и их определение инструментальными методами (масс-, атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектрометрией) [4].

Достоинства электрохимических методов анализа: возможность определения малых концентраций ионов металлов (до 10^{-7} моль·л$^{-1}$); селективность, быстрота выполнения анализа; анализ смеси веществ без предварительного разделения; определение содержания катионов металлов в различных степенях окисления [8, с. 383–386].

В работах [5, 6] представлены методики инверсионно-вольтамперометрического и кулонометрического определения ионов Cu(II). Показана возможность определения ≥ 0.007 мкг/л Cu(II) при 40-кратном избытке мышьяка [5]. Минимальная определяемая концентрация меди при токе генерации $1\cdot10^{-3}$ А и времени 10 с составляет $5\cdot10^{-7}$ моль/л [6]. На основании вольтамперометрического изучения электрохимического поведения Pd(II) и Pt(IV) на фоне 1М HCl +0.1М гидрохлорид этилендиамина на углеграфитовом электроде найдены оптимальные условия одновременного кулонометрического определения 0.2–3 мг Pt(IV) и Pd(II) по реакциям окисления Pt(II) → Pt(IV) и Pd(0) → Pd(II) [7].

В настоящей работе представлена методика сорбционного извлечения и концентрирования катионов Co^{+2} и Co^{+3} на нитроцеллюлозной мембране, модифицированной комплексообразующими реагентами класса N-ациламидофосфатов.

1. Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали $Co(NO_3)_2$ и $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ Диапазон рабочих концентраций солей кобальта составил $1\cdot10^{-11} – 1\cdot10^{-2}$ моль/л. В качестве модифицирующих агентов использовали N-фенил-N'-диизопропокситиофосфорилтиомочевину – PhNHC(S)NHP(S)(OPr-*i*)$_2$ – (**L^{I}**); N-фенил-N'-диизопропоксифосфорилтиомочевину – PhNHC(S)NHP(O)(OPr-*i*)$_2$ – (**L^{II}**); N-диизопропоксифосфорилтиобензамид – PhC(S)NHP(O)(OPr-*i*)$_2$ – (**L^{III}**). Концентрации реагентов в полимерном носителе составили $1\cdot10^{-3}$ моль/л. В качестве матрицы для модификации использовали полимерную мембрану на основе нитрата целлюлозы типа «коллоксилин», содержащей около 11.5–12% нитрогрупп. Рабочая площадь модифицированного сорбента 7 см^2.

Для pH-метрического титрования и поддержания pH растворов в системе металл-лиганд использовали прибор pH-150-М (Белоруссия). Точность определения pH составляла 0.01 лог. ед. Измерения pH проводили при температуре (25 ± 0.05)°С. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод, предварительно выдержанный в смешанном растворителе в течение суток и калиброванный по растворам гидроксида натрия и соляной кислоты известной концентрации ($1\cdot10^{-9} – 1\cdot10^{-3}$ моль/л). Во всех случаях при измерении кислотности водно-пропанольных растворов значения pH рассчитывали по разности $pH = pH_{эксп} – \Delta$ ($\Delta = –0.68 \pm 0.09$). Органические реагенты, используемые для модификации, диссоциируют как одноосновные кислоты $HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$. Значение K_{HL} рассчитывали из известного соотношения:

$$K_{\mathrm{HL}} = \frac{\left(A_{\mathrm{CM}} - A_{\mathrm{HL}}\right)\left[\mathrm{H}^{+}\right]}{A_{\mathrm{L}} - A_{\mathrm{CM}}}, \quad (1)$$

где A_{HL} – оптическая плотность кислотной формы реагента; A_{L} – оптическая плотность солевой формы реагента; A_{CM} – оптическая плотность раствора, содержащего кислотную и солевую формы реагента. Значения pK определены расчетным и графическим способами.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре HITACHI-U-2000 (Япония) в области длин волн 190–900 нм. Для измерения использовали кварцевые кюветы с толщиной 1 см. Точность измерения оптической плотности (A) составляла ±1%. Молярные коэффициенты экстинкции (ε_λ, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) растворов при нескольких длинах волн (λ, нм) рассчитывали по соотношению:

$$\varepsilon_\lambda = \left(A - A_0\right)/\left(c_L l\right), \quad (2)$$

где A и A_0 – оптические плотности раствора растворителя в присутствии и в отсутствие реагентов соответственно, а c_{L} – концентрация изучаемого реагента.

Обработку результатов спектрофотометрических исследований для расчета состава и констант равновесия и образования комплексов проводилась в соответствии с программой CPESSP [9, с. 10–49]. Для этого использовали зависимости оптической плотности растворов от концентрации металла при постоянной концентрации комплексообразующего реагента. На основе рассчитанных степеней накопления комплексов (α) из электронных спектров поглощения различного состава с помощью программы Excel 2000 построены графики накопления всех значимых форм изучаемых комплексов. Работа программы основана на минимизации целевой функции F при выбранной стехиометрии равновесий:

$$F = \sum_{j=1}^{N} \frac{\left(A_{\text{эксп.},j} - A_{\text{расч.},j}\right)^2}{\sigma^2 A_{\text{расч.},j}^2}, \quad (3)$$

где $A_{\text{эксп.},j}$ и $A_{\text{расч.},j}$ – экспериментально измеренная и рассчитанная величина оптической плотности раствора, соответственно; j и N – номер и количество экспериментов; σ – относительная погрешность измерения A. При использовании программы CPESSP оценка достоверности полученных результатов проводится по критерию Фишера, исходя из величин σ и найденного значения Fmin [10].

Использовали атомно-абсорбционный спектрометр HITACHI-Z-6100 (Япония) с зеймановской коррекцией фона и лампами с полым катодом для определения катионов кобальта. Атомизация металла происходила в смеси ацетилена и воздуха.

Электрохимические исследования проводились с использованием вольтамперометрической системы СВА-1БМ (Болгария) с трёхэлектродной ячейкой, термостатированной при 25 ± 0.05ºС. Рабочим электродом служил стационарный ртутно-плёночный электрод с серебряной подложкой с соляным мостиком; электрод сравнения – насыщенный хлор-серебряный; вспомогательный элек-

трод – платиновая проволока. Кислород из раствора удаляли током инертного газа – аргона. Циклические вольтамперограммы регистрировали на фоне 0.1М $LiClO_4$ в 96%-ном изопропаноле и этаноле. Скорость линейной развёртки потенциала составила 200–500 мВ/с. Область измерения потенциалов составила от –0.145 В до –2.0 В.

Число электронов (n), участвующих в электрохимической реакции, определяли методом сравнения с высотой первой одноэлектронной волны бензофенона с учетом поправки на различие молекулярных масс. Значение n рассчитывали по уравнению (4), которое получено комбинацией уравнения Ильковича с уравнением Стокса – Эйнштейна при пренебрежении некоторыми различиями формул молекул и плотности изучаемого и стандартного соединений (в данном случае бензофенона):

$$n_X = \frac{I_{(\text{пр.})X} \cdot n_{\text{ст.}} \cdot M_{\text{ст.}}^{1/6} \cdot C_{\text{ст.}}}{I_{(\text{пр.})\text{ст.}} \cdot n_X \cdot M_X^{1/6} \cdot C_X}, \quad (4)$$

где $I_{(\text{пр.})X}$ и $I_{(\text{пр.})\text{ст.}}$ – предельные токи; M_X и $M_{\text{ст.}}$ – молекулярные веса; C_X и $C_{\text{ст.}}$ – концентрация исследуемого вещества (X) и стандартного соединения (ст.). Воспроизводимость регистрируемых токов электровосстановления оценивалась статически.

1.1. Получение модифицированного сорбента. Для получения модифицированного сорбента 0.06 г нитроцеллюлозы растворяли в смеси органических растворителей толуола и этилацетата в соотношении 0.25 мл 1.75 мл соответственно. В систему добавляли навеску модифицирующего вещества, предварительно растворенного в 0.75 мл толуола. Раствор перемешивали в течение 3–4 мин. Затем систему переносили на чашку Петри (d = 90 мм) и равномерно распределяли по ее поверхности. Матрицу высушивали с помощью вентилятора, промывали дистиллированной водой и отделяли от чашки Петри. Для работы использовались модифицированные мембраны, вырезанные из исходной по шаблону с рабочей площадью 7 см^2.

1.2. Методика сорбционного извлечения. В статических условиях определяемый катион кобальта сорбируют на поверхности нитроцеллюлозной мембраны в виде комплексов с модифицирующим реагентом. Для этого модифицированную мембрану с рабочей площадью 7 см^2 помещали в 30 мл водного раствора соли металла с концентрацией $1 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (pH = 1.65–9.18) и инкубировали 20–120 мин. Затем мембрану вынимали из раствора и фиксировали оставшуюся концентрацию катионов кобальта методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с использованием градуировочного графика, описываемого уравнением:

$$A = 0.00523 + 199.47 c_M. \quad (5)$$

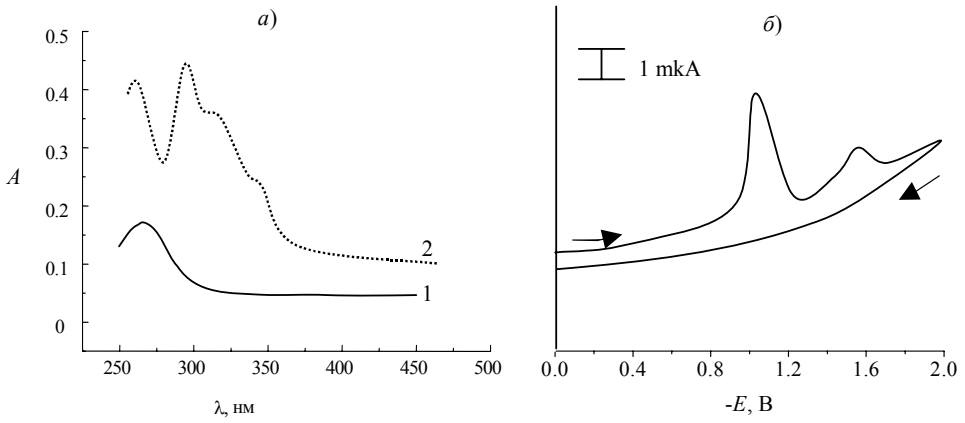

Рис. 1. *а*) электронные спектры поглощения растворов L^I (1) и CoL^I_2 (2) в 96%-ном изопропаноле на фоне 0.01 моль/л $LiClO_4$; *б*) – циклические вольтамперограммы восстановления комплексов CoL^I_2 в 96%-ном изопропаноле на фоне 0.1 М $LiClO_4$ ($C_L = C_{CoL2} = 5\cdot10^{-4}$ моль/л)

2. Результаты и их обсуждение

Ранее было установлено, что кобальт с N-(тио)ациламидофосфатами общей формулы $RC(X)NHP(Y)R'_2$ образует комплексные формы состава CoL_2 [11, 12]. Степень окисления центрального атома кобальта в данных соединениях ранее не оценивалась. В ходе дальнейших исследований установлено, что в зависимости от природы донорных атомов лиганда и заместителя у тиокарбонильной группы центральный ион кобальта в растворах при образовании комплексных соединений может находиться в степенях окисления +2 или +3. Для этого были изучены электронные спектры поглощения и электровосстановление комплексов кобальта с L^I, L^{II}, L^{III}.

Изучение электронных спектров поглощения L^I показало, что данное соединение имеет интенсивную полосу поглощения в области длин волн 280 нм (рис. 1, *а*, кривая 1). Комплекс данного лиганда с катионом кобальта имеет вторую полосу поглощения, смещенную в длинноволновую область с максимумом при 305 нм (рис. 1, *а*, кривая 2). Данные РСА свидетельствуют об образовании одной комплексной формы кобальта с L^I, имеющей тетраэдрическое строение [12]. Степень окисления центрального атома кобальта +2 подтверждена методом циклической вольтамперометрии. Наличие на циклической вольтамперограмме двухэлектронного необратимого пика при потенциале –1.17В отвечает электровосстановлению координированного Co^{+2} до Co^0 (рис. 1, *б*).

При замене тиофосфорильной (P=S) группировки на фосфорильную (P=O) кобальт с лигандом L^{II} образует неразделяемую смесь комплексных форм $Co^{+2}L_2$ $Co^{+3}L_3$ со степенью окисления кобальта +2 и +3 соответственно. В электронных спектрах поглощения L^{II} имеется одна интенсивная полоса поглощения в области длин волн 278 нм (рис. 2, *а*, кривая 1). В электронных спектрах поглощения комплексов кобальта с L^{II} появляются две дополнительные полосы поглощения при длинах волн 208 нм (при низких концентрациях лиганда) и

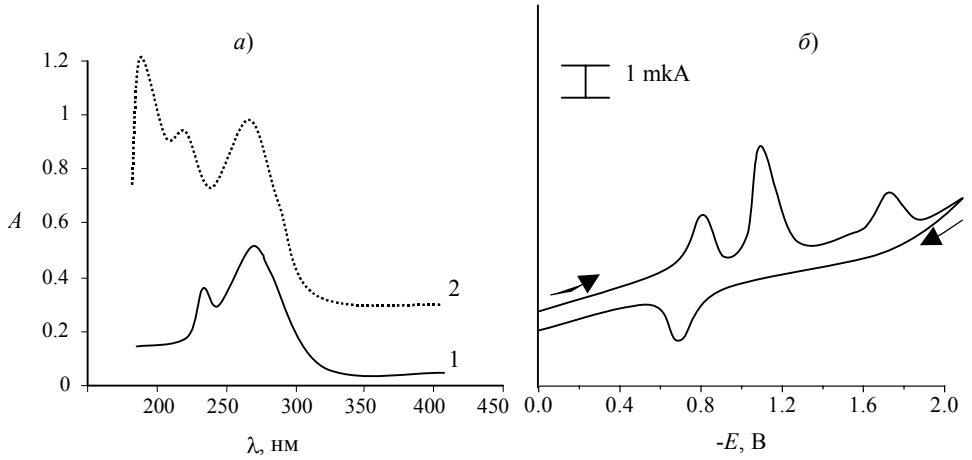

Рис. 2. *а*) электронные спектры поглощения растворов L^{II} (1) и комплексных форм [Co-L^{II}] (2) в 96%-ном изопропаноле на фоне 0.01 моль/л $LiClO_4$; *б*) циклические вольтамперограммы восстановления комплексов кобальта с L^{II} в 96%-ном изопропаноле на фоне 0.1 M $LiClO_4$ ($C_L = C_{CoL2} = 5\cdot10^{-4}$ моль/л)

231.5 нм (при высоких концентрациях лиганда) (рис. 2, *а*, кривая 2). Появление второй полосы поглощения при 231.5 нм, по нашему мнению связано, с наличием в исследуемом растворе комплексов Co^{+3} с L^{II}, на что указывает наличие на циклической вольтамперограмме пары одноэлектронных катодно-анодных пиков при потенциалах –0.83 и –0.62В, которые можно отнести к обратимому восстановлению координированного Co^{+3} до Co^{+2} в комплексах с серосодержащими органическими лигандами и одного катодного двухэлектронного пика при потенциале –1.15В, отвечающего восстановлению Co^{+2} до Co^{0} (рис. 2, *б*). Присутствие в смеси Co-L^{II} двух неразделяемых комплексных форм со степенью окисления центрального атома +2 и +3 не дает возможности оценить их структуру методами ЯМР и РСА.

Замена фениламинного заместителя (C_6H_5NH) у тиокарбонильной группы лиганда L^{II} на фенильный (C_6H_5) у L^{III} приводит к образованию трех устойчивых комплексных форм состава CoL^{III}_2, $CoL^{III}_2\times2HL$, CoL^{III}_3, выделенных препаративно [11, 13].

При комплексообразовании катионов кобальта с L^{III} появляется одна дополнительная полоса поглощения при длине волны 600 нм (при низких концентрациях лиганда), указывающая на присутствие тетракоординированного кобальта в составе комплексной формы CoL^{III}_2 (рис. 3, *а*, кривая 1). Широкую полосу поглощения с максимумом при 292 нм можно отнести к присутствию в растворе комплекса CoL^{III}_3 при высоких концентрациях лиганда (рис. 3, *а*, кривая 2). По данным циклической вольтамперометрии степень окисления центрального атома в комплексах CoL^{III}_2 (рис. 3, *б*, кривая 1) и $CoL^{III}_2\times2HL$ – +2 (рис. 3, *б*, кривая 2), а в комплексе CoL^{III}_3 – +3 (рис. 3, *б*, кривая 3) Процесс электровосстановления комплекса CoL^{III}_3 можно представить в виде следующей схемы:

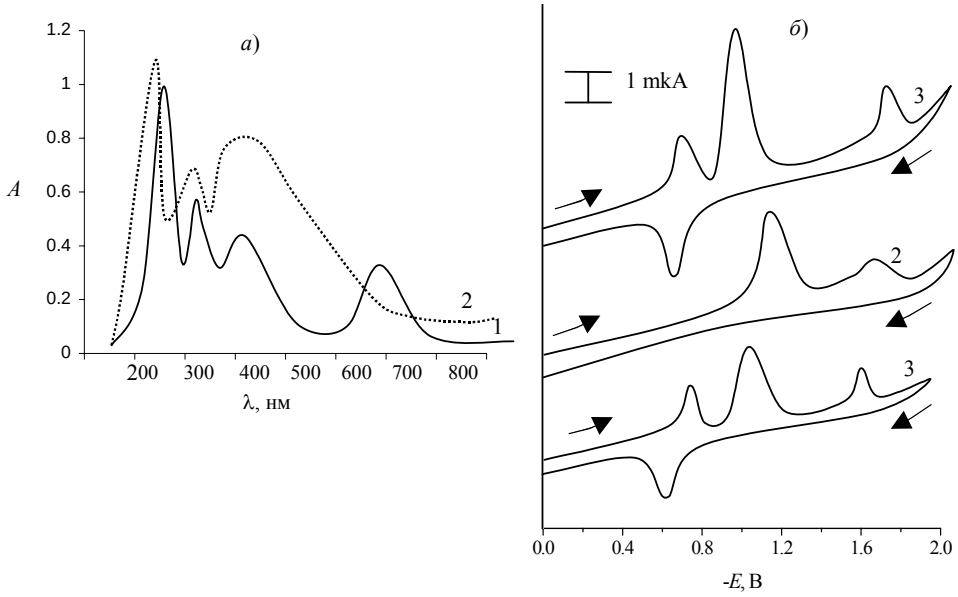

Рис. 3. *а*) электронные спектры поглощения в 96%-ном изопропаноле на фоне 0.01 моль/л $LiClO_4$; *б*) циклические вольтамперограммы восстановления комплексов кобальта с L^{III} в 96%-ном изопропаноле на фоне 0.1 М $LiClO_4$. ($C_L = C_{CoL2} = 5\cdot10^{-4}$ моль/л)

$$Co^{+3}(L^{III})_3 + e \rightleftharpoons [Co^{+3}(L^{III})_3]^- \quad (Ek = -0.8V),$$

$$[Co^{+}3(L^{III})_3]^- \rightarrow Co^{+2}(L^{III})_2 + L^-,$$

$$Co^{+2}(L^{III})_2 + 2e \rightarrow Co^0 + 2L^- \quad (Ek = -1.05V).$$

Изучено комплексообразование катионов кобальта с лигандами L^I и L^{III}, жестко зафиксированными в полимерном носителе на основе нитрата целлюлозы. Методом атомной абсорбции установлено, что максимальное извлечение кобальта из водных растворов за счет комплексообразования с иммобилизованными лигандами происходит при pH ≈ pK_L (табл. 1).

Зависимость извлечения от времени сорбции представлена на рис. 4.

Табл. 1

Значения pH, pK_L, степени извлечения кобальта из водного раствора

Лиганд	pK_L	pH	*R*, %
L^I	8.28 ± 0.03	8.1–8.4	45
L^{III}	8.07 ± 0.03	7.8–8.2	50

Различие во времени извлечения кобальта связано с различием в лабильности солей, используемых для приготовления модельных водных растворов. Так высокая лабильность нитрата кобальта (II) обуславливает малое время извлечения катиона Co^{+2} – 5 мин., а инертность аммиаката кобальта (III) приводят к увеличению времени извлечения катиона Co^{+3} до 15 мин. при одинаковых прочих условиях. Характеристики сорбционного извлечения и концентрирования катионов кобальта из модельных водных растворов в виде комплексных соеди-

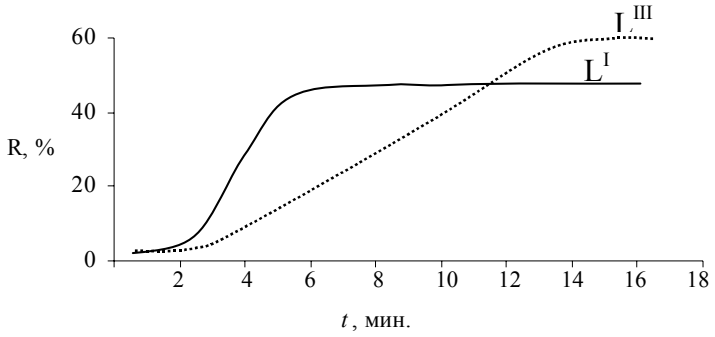

Рис. 4. Степень извлечения катионов кобальта в зависимости от времени сорбции из водных растворов

нений на поверхности нитроцеллюлозных мембран, модифицированных соединениями L^I и L^{III}, представлены в табл. 2.

Табл. 2

Значения степеней извлечения *R*, %, коэффициентов концентрирования S_k катионов кобальта. $C_L = 1\cdot10^{-3}$ моль/л, pH = 7.8–8.4, $t_{извлечения}$ = 5–15 мин. Количество извлечений *n* = 2

Модифицирующий реагент	$pH_{ex.}$	*R*, % (*n* = 2)	S_k	Диапазон определяемых концентраций, моль/л
L^I	8.3	85	300	$3\cdot10^{-7} – 5\cdot10^{-4}$
L^{III}	8.1	95	500	$8\cdot10^{-8} – 5\cdot10^{-4}$

Полученные значения констант распределения катионов кобальта выше, чем при жидкостной экстракции [14, 15].

При изучении свойств модифицированного полимерного носителя обнаружено, что образующиеся комплексные формы в водном растворе удерживаются на поверхности носителя и вымываются в раствор 96% этанола. При этом нитроцеллюлозная матрица не разрушается. Данное свойство было использовано для оценки степени окисления кобальта в извлекаемых комплексных формах.

По данным циклической вольтамперометрии этанольных растворов на фоне 0.1 M $LiClO_4$, содержащих комплексные формы кобальта установлено, что модификация мембраны соединением L^I, позволяет селективно извлекать и концентрировать катионы Co^{+2} (рис. 5, кривая 1). Циклическая вольтамперограмма этанольного раствора CoL^I_2 полностью аналогична вольтамперограмме раствора препаративно выделенного комплекса. При использовании в качестве модифицирующего агента соединения L^{III}, наблюдается преимущественно селективное извлечение Co^{+3} (рис. 5, кривая 2).

Однако, вольтамперограммы препаративно полученного комплекса CoL^{III}_3 и комплекса, переведенного в этанольный раствор из нитроцеллюлозной мембраны после сорбционного извлечения, значительно отличаются. Это может быть связано с составом комплекса, в виде которого извлекается катион Co^{+3} из водного раствора $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$. Аммиачные комплексы Co(III)

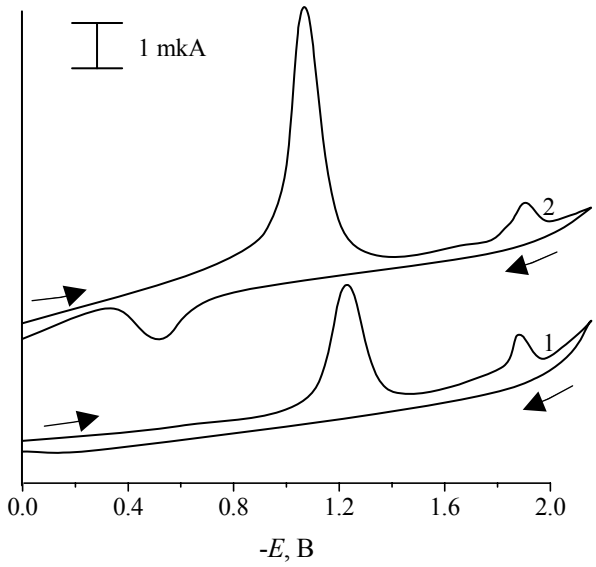

Рис. 5. Циклические вольтамперограммы восстановления комплексов кобальта с L^{I}, L^{III} в этаноле на фоне 0.1 M $LiClO_4$

($lg\beta_6 = 35.21$) разрушаются серосодержащими соединениями [16, с. 425–427]. Наличие в хелатирующем узле лиганда «жесткого» донорного атома кислорода так же обеспечивает преимущество L^{III} при координации с «жестким» катионом Co^{+3}. Влияние электроноакцепторного фенильного заместителя лиганда так же вносит свой вклад в стабилизацию образующейся комплексной формы. Вероятно в этом случае катион Co(III) извлекается из водного раствора в виде смешанно лигандного комплекса, необратимо восстанавливающегося на стационарном ртутно-пленочном электроде по схеме:

$$Co(L^{I})_2 + 2e \rightarrow Co^0 + 2L^{-} \quad (E_k = -1.17V),$$

$$Co^{+3}(L^{III})_3 + 3e \rightarrow Co^0 + 3L^{-} \quad (E_k = -0.96V).$$

Полученные данные были использованы для разработки методики селективного электрохимического определения Co^{+2} и Co^{+3} в модельных растворах с предварительным извлечением и накапливанием катионов в виде соответствующих комплексов на нитроцеллюлозной мембране. Зависимость степени извлечения *R*, % катионов Co^{+2} и Co^{+3} от характера лиганда представлена в виде диаграммы на рис. 6.

Таким образом, в данной работе представлены и обсуждены особенности комплексообразования катионов кобальта с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в растворе. Показано, что селективность извлечения катионов кобальта в различных степенях окисления обусловлена природой донорных атомов и заместителей у хелатообразующего фрагмента RC(S)NHP(X) N-ациламидофосфатов.

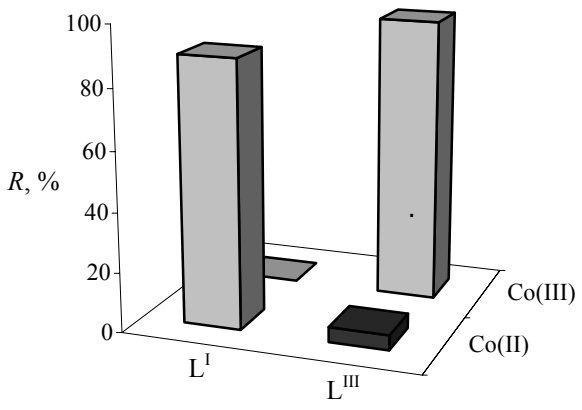

Рис. 6. Зависимость степени извлечения катионов Co^{+2} и Co^{+3} от характера модифицирующего реагента

Summary

M.P. Kutyreva, M.S. Starikova, N.A. Ulakhovich, A.R. Mukhametzanova, R.A. Cherkasov, N.G. Zabirov, F.D. Sokolov. Degree of oxydation of cobalt in solutions and at sorption extraction in complexes with N-acylamidophosphates.

The complexion and sorption extraction of cathions of cobalt used N-acylamidophosphates with general formula RC(X)NHP(Y)(OPr-i)$_2$, R = PhNH, Ph; X, Y = S, O in solution and in immobilized condition were studied. The nitrocellulose membrane for modified reagent (RC(X)NHP(Y)(OPr-i)$_2$) was used as polymer carrier. The maximal degree of extraction of cathions of cobalt from water solutions was observed in area of pH = 7.8–8.4. The complexes of cobalt keep in surface of membrane in water solution and wash out in solution of ethanol. The modification of matrix with used of PhNHC(S)NHP(S)(OPr-i)$_2$ was allowed to extract cathions of Co^{+2}. The selective extraction cathions of Co^{+3} at using of PhC(S)NHP(O)(OPr-i)$_2$ as an modify agent was observed.

Литература

1. *Беклемишев М.К., Кирющенков Е.И., Стоян Т.Я., Долманова И.Ф.* Каталитический метод определения металлов ингибиторов Co(II), Zn(II), Ni(II) // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 6. – С. 662–669.
2. *Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М., Азизов А.А.* Предварительное концентрирование Cd(II) и Zn(II) на хелатообразующем сорбенте и их определение пламенно-атомно-абсорбционным методом // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 12. – С. 1251–1254.
3. *Запорожец О.А., Иванько Л.С., Быкова Л.В., Мостовая И.А.* Сорбционно- спектрофотометрическое и тест-определение Zn(II) в виде разнолигандного комплекса с 1, 10-фенантронилом и бромфеноловым синим // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 536–541.
4. *Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.В., Кудникова Т.Ф., Захарченко Е.А., Мохоедова О.Б.* Определение следов благородных металлов в природных объектах // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 5. – С. 536–541.

5. *Каменев А.И., Ляхов А.Б., Орлов С.С.* Инверсионно-вольтамперометрическое определение As(III) и Cu(II) на смешанном фоне ЭДТА и фосфорная кислота // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 1. – С. 179–186.

6. *Шлямина О.В., Морозова И.А., Анисимова Л.А., Будников Г.К.* Экстракционно-кулонометрический способ определения меди в виде 8-гидроксихинолинатов // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 5. –С. 504–506.

7. *Демкин А.М.* Потенциостатическое кулонометрическое определение ионов Pt и Pd при их совместном присутствии // Журн. аналит. химии. – 2001. –Т. 56, № 11. – С. 1201–1206.

8. *Рабинович В.А.* Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

9. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.

10. *Щербакова Э.С.* Метод обработки на ЭВМ результатов физико-химического исследования комплексных соединений в растворах // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1975. – № 6. – С. 1226–1271.

11. *Sokolov F.D., Saphin D.A., Zabirov N.G., Yamalieva L.N., Krivolapov D.B., Litvinov I.A.* Reaction of N-diisopropoxyphosphorylthiobenzamide (HL) with the Co(II) cation: the crystal structure of CoL_2 and $CoL_2{\times}2HL$ complexes // Mend. Com. – 2004. – V. 14, No 2. – P. 51–52.

12. *Брусько В.В., Рахматуллин А.И., Забиров Н.Г.* Комплексы N-диизопропокситиофосфорил-N'-фенилтиомочевины с рядом тиофильных металлов // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 10. – С. 1705–1711.

13. *Sokolov F.D., Yamalieva L.N., Kutyreva M.P., Verat A.U., Khairutdinov B.I., Brusko V.V., Zabirov N.G., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Litvinov I. A.* // The intern. symposium devoted to the 100-th anniversary of academician A.V. Kirsanov. Kiev, Ukraine. Aug. 21–23, 2002. Abstracts. – P. 53.

14. *Торопова В.Ф., Будников Г.К., Улахович Н.А.* Исследование устойчивости комплексных соединений цинка, никеля, кадмия с производными дитиокарбаминовой кислоты в диметилформамиде // Журн. общ. химии. – 1975. – Т. 20, № 3. – С. 653–656.

15. *Торопова В.Ф., Лазарева Г.А., Батыршина Ф.М.* Экстракционные свойства N-(O, O – диизопропокситиофосфорил)тиобензамида // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 10. – С. 1739–1742.

16. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю.* Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для вузов; в 2 кн. – М.: Химия, 2001. – Кн. 1. – 472 с.

Поступила в редакцию
29.05.06

Кутырева Марианна Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Старикова Мария Сергеевна – аспирант кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Улахович Николай Алексеевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Мухаметзянова Алсу Ринатовна – студентка Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Черкасов Рафаэль Асхатович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Забиров Наиль Галиевич – доктор химических наук, профессор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Соколов Феликс Дмитриевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.