



Научная статья

УДК 543.42.062:546.74

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

## Исследование комплексообразования никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и аминифенолами



К. А. Кулиев , Ш. А. Мамедова, Н. Н. Ефендиева

Азербайджанский государственный педагогический университет, Азербайджан, AZ 1000, г. Баку, ул. У. Гаджибекова, д. 68

Кулиев Керим Аваз оглы, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и органической химии, [kerim.kuliev.69@mail.ru](mailto:kerim.kuliev.69@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4710-6406>

Мамедова Шафа Ага кызы, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и органической химии, [memmedova.shafa@mail.ru](mailto:memmedova.shafa@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9488-377X>

Ефендиева Наиба Насраддин кызы, старший преподаватель кафедры аналитической и органической химии, [nefendiyeva2@gmail.com](mailto:nefendiyeva2@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-6887-2089>

**Аннотация.** Физико-химическими методами исследовано комплексообразование никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом (ДММФ) и гидрофобными аминами. В качестве гидрофобного амина использованы гидроксилсодержащие амины–аминифенолы (АФ). Из аминифенолов использован 2(N, N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>1</sub>), 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>2</sub>), и 2(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>3</sub>). Разнолигандные комплексы образуются в слабокислой среде (pH<sub>opt</sub> 4.6–6.4). За одну экстракцию Ni(II) извлекается хлороформом на 98.6–99.5% в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $1.12 \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ДММФ и  $0.88 \times 10^{-3}$  моль/л – АФ. Изменение концентрации реагентов не изменяет состав комплексов. РЛК Ni(II) с ДММФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Соотношение реагирующих компонентов в РЛК соответствует Ni(II) : ДММФ : АФ = 1 : 2 : 2. При образовании РЛК координирующим является ион Ni<sup>2+</sup>. Комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДММФ. Максимальное светопоглощение наблюдается при  $\lambda = 520–530$  нм. Молярные коэффициенты светопоглощения равны  $(3.78–3.95) \times 10^4$ . На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения никеля в различных промышленных и природных объектах.

**Ключевые слова:** никель, 2,6-димеркапто-4-метилфенол, разнолигандные комплексы

**Для цитирования:** Кулиев К. А., Мамедова Ш. А., Ефендиева Н. Н. Исследование комплексообразования никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и аминифенолами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 31–43. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

### Investigation of nickel(II) complexing with 2,6-dimercapto-4-methylphenol and aminophenols

Kerim Avaz oglu Kuliev , [kerim.kuliev.69@mail.ru](mailto:kerim.kuliev.69@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4710-6406>

Shafa Aga qizi Mamedova, [memmedova.shafa@mail.ru](mailto:memmedova.shafa@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9488-377X>

Naiba Nasraddin qizi Efendiyeva, [nefendiyeva2@gmail.com](mailto:nefendiyeva2@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-6887-2089>

Azerbaijan State Pedagogical University, 68 U. Hajibekov, Baku, AZ 1000, Azerbaijan

**Abstract.** Complexing of nickel(II) with 2,6-dimercapto-4-methylphenol (DMMP) and hydrophobic amines was studied using physicochemical methods. Hydroxyl-containing amines-aminophenols (AP) were used as a hydrophobic amine. On the part of aminophenols, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol (AP<sub>1</sub>), 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol (AP<sub>2</sub>), and 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromophenol (AP<sub>3</sub>) were used. Mixed-ligand complexes were formed in a weakly acidic medium (pH<sub>opt</sub> 4.6–6.4). Ni(II) is recovered by chloroform by 98.6–99.5% in the form of a mixed-ligand complex (MLC) per single extraction. The optimal conditions for the formation and extraction of these compounds are  $1.12 \times 10^{-3}$  mol/L concentration of DMMP and  $0.88 \times 10^{-3}$  mol/L – AP. Changing the concentration of the reagents does not change the composition of the complexes. MLC of Ni(II) with DMMP and AP are stable in aqueous and organic solvents



and do not decompose within three days and for more than a month after extraction. The ratio of reacting components in MLC corresponds to Ni (II): DMMP : AP = 1 : 2 : 2. In the formation of MLC, the coordinating ion is Ni<sup>2+</sup>. Complexing proceeds with the displacement of a proton from a DMMP molecule. Maximum light absorption is observed at  $\lambda = 520-530$  nm. The molar coefficients of light absorption are  $(3.78-3.95) \times 10^4$ . Based on the obtained data photometric methods for the determination of nickel in various industrial and natural objects were developed.

**Keywords:** nickel, extraction-photometric method, 2,6-dithiol-4-methylphenol, mixed-ligand complex

**For citation:** Kuliev K. A., Mamedova Sh. A., Efendieva N. N. Investigation of nickel(II) complexing with 2,6-dimercapto-4-methylphenol and aminophenols. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 31–43. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Никель(II) является биологически активным металлом. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений никеля в организм токсично действует на метаболизм, вызывая морфологические изменения в клетке и тем самым оказывая канцерогенное действие на нее [1]. Никель играет большую роль в биологических процессах, протекающих в организме, и является индикатором некоторых заболеваний. В то же время переходные металлы – токсичные элементы, их присутствие в воздухе и природных водах регламентируется на уровне ПДК.

Предпочтительными объектами анализа для определения никеля являются никелевые и медно-никелевые сплавы, высоколегированные стали с содержанием никеля более 20%, никелевые шламы и отходы никелевого производства.

Для определения никеля использовались несколько аналитических методов, включая плазменную атомно-абсорбционную спектроскопию [2], атомно-абсорбционную спектрометрию в графитовой печи [3], электротермическую атомно-абсорбционную спектрометрию [4], атомно-флуоресцентную спектрометрию [5] и оптическую эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [6]. Однако указанные выше методы требуют использования дорогих инструментов или материалов и растворителей высокой чистоты.

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Чаще всего применяют диоксисмы, оксизосоединения, а также тиокарбоновые кислоты [7]. По комплексообразующим свойствам Ni(II) напоминает главным образом Fe(II), Co(II), Cu(II) и платиновые металлы. В фотометрических методиках определения никеля (II) используют реакции с диоксисмами и дитизонами [7].

Изучено комплексообразование Ni (II) с  $\alpha$ -кетоглутаровой кислотой [8], 2-[(2-меркапто-фенилимино) метил] фенолом [9], 1-азобензола-3-(3-гидрокси-2-пиридил)-триазеном [10],

азопроизводными хромотроповой кислоты – 2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) нафталин 1,8-дигидрокси-3,6-дисульфوناتрия и 2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо) нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфوناتрия [11], ди-2-пиридилкетонбензоилгидразоном [12], 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфоокислотой [13] и 1,3-бис (3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном [14]. Предложена экстракционно-спектрофотометрическая методика определения с пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазоном [15].

Исследованы трехкомпонентные комплексы никеля (II) с 1,10-фенантролином и тиосалициловой кислотой [16], 2,2-дипиридиллом и динитробензоласалициловой кислотой [17], 2-фенил-4,6-диамино-1,3,5-триазином и 8-оксихинолином [18], комплексами ряда карбоксиметиленаминов: иминодиуксусной, 2-гидроксиэтилиминодиуксусной, нитрилотиуксусной кислотами и малоновой кислотой [19] и 2,2<sup>1</sup>,3,4-тетрагидрокси-3<sup>1</sup>-сульфо-5-нитробензолом в присутствии катионов поверхностно-активных веществ – хлорида цетилпиридиния, бромида цетилпиридиния и бромида цетилтриметиламмония [20].

Были разработаны экстракционно-спектрофотометрические методы для определения никеля (II) в различных образцах [21–24].

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [25]. Исследовано комплексообразование никеля (II) с 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами (фенантролин и батофенантролин) [26].

Представленная работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандных комплексов (РЛК) Ni(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолами (ДММФ) и гидроксилсодержащими гидрофобными аминами (аминофенолами). Из аминофенолов (АФ) использован 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>).



## Материалы и методы

**Реагенты и растворы.** Стандартный раствор (1 мг/мл) никеля 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [27]. Титр раствора устанавливали гравиметрически – диметилглиоксимом. Растворы с концентрацией 0.1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0.01 М растворы ДММФ и АФ в хлороформе. В качестве растворителя применен очищенный хлороформ.

Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор  $\text{HCl}$  или ацетатный буферный раствор. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ( $\mu = 0,1$ ) введением рассчитанного количества  $\text{KCl}$ .

**Аппаратура.** Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord M 80. Процесс термолитиза соединений изучали с использованием дериватографа системы «Shimadzu TGA-50Н» на воздухе в интервале 20–1000° С, скорость нагревания – 10 град/мин. Исследуемые вещества и эталон нагревали в платиновых тиглях.

**Методика.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили от 0.1 до 1.0 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора никеля(II), 2.8 мл 0.01 М раствора ДММФ и 2.2 мл 0,01 М раствора АФ (объем органической фазы составлял 5 мл). Необходимое значение рН устанавливали добавлением 1 М раствора  $\text{HCl}$  или буферного раствора. Объем водной фазы доводили до 20 мл дистиллированной водой. После полного расслаивания фаз органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм ( $l = 0,5$  см).

## Результаты и их обсуждение

**Влияние рН водной фазы.** Изучение зависимости комплексообразования от рН показывает, что эффективность экстракции сильно зависит от рН раствора, а количественная экстракция РЛК максимальна при рН 4.6–6.4. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, интервал  $\text{pH}_{\text{опт}}$  шире, чем в случае двухкомпонентного соединения.

С уменьшением рН раствора экстракция постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы ДММФ и, вероятнее всего, в растворе он находится в недиссоциированном виде. При  $\text{pH} \geq 7$  комплексы практически не экстрагируются,

что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ. С другой стороны, увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов  $[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2]^{4-}$  и  $[\text{Ni}(\text{ДММФ})_3]^{7-}$ , так как диссоциация ДММФ по второй сульфгидрильной группе ( $\text{pK}_2=8.72$ ) продолжает возрастать. При высоких значениях рН процесс комплексообразования осложняется гидролизом иона металла.

Зависимость оптической плотности от рН представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах рН подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения во всех трех случаях.

**Выбор экстрагента.** Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , ксилол, изобутанол, амиловый и бензоловый спирты (рис. 2). Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CCl}_4$ . За одну экстракцию  $\text{Ni}(\text{II})$  извлекается хлороформом на 98.6–99.5% в виде РЛК. Учитывая большую доступность хлороформа, дальнейшие исследования проводили с ним. 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 меняются.

**Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания.** РЛК  $\text{Ni}(\text{II})$  образуются в присутствии небольших избытков комплексообразующих реагентов и аминофенолов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $1.12 \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ДММФ и  $0.88 \times 10^{-3}$  моль/л – АФ. При изменении концентрации реагентов состав комплексов не изменяется. РЛК  $\text{Ni}(\text{II})$  с ДММФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8 мин. Таким образом, кинетика комплексообразования и извлечения никеля с ДММФ и АФ быстрая. При слабом нагревании (до 30° С) окраска развивается мгновенно. Изучена зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном рН.

**Спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК и  $\text{Ni}(\text{II})$  наблюдается при 520–530 нм (рис. 3), где комплексообразующий реагент не поглощает

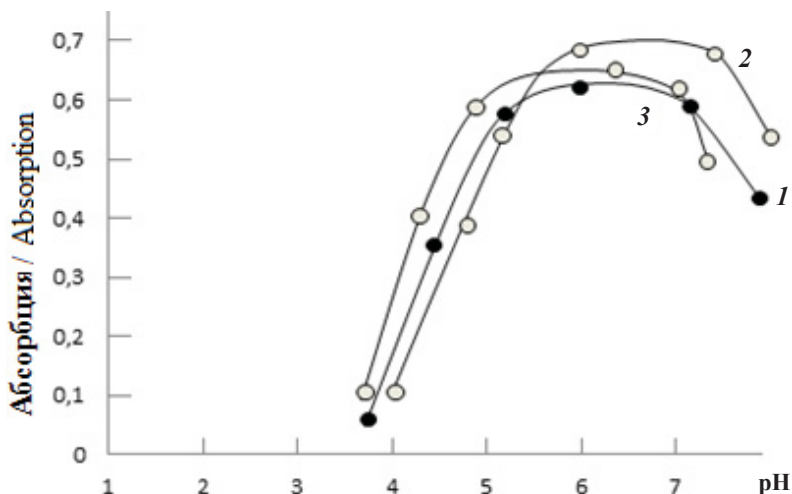


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК никеля (II) от pH водной фазы: 1 – Ni-ДММФ-АФ<sub>1</sub>; 2 – Ni-ДММФ-АФ<sub>2</sub>; 3 – Ni-ДММФ-АФ<sub>3</sub>.  $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$  M;  $C_{ДММФ} = 1.12 \times 10^{-3}$  M;  $C_{АФ} = 0.88 \times 10^{-3}$  M, КФК-2, 540 нм,  $l = 0,5$  см. Раствор сравнения «холостой опыт»

Fig. 1. The dependence of the optical density of MLC of nickel(II) on the pH of the aqueous phase: 1 – Ni-DMMP-AP<sub>1</sub>; 2 – Ni-DMMP-AP<sub>2</sub>; 3 – Ni-DMMP-AP<sub>3</sub>.  $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$  M;  $C_{DMMP} = 1.12 \times 10^{-3}$  M;  $C_{AP} = 0.88 \times 10^{-3}$  M, CPK-2, 540 nm,  $l = 0,5$  cm. Reference solution “blank test”

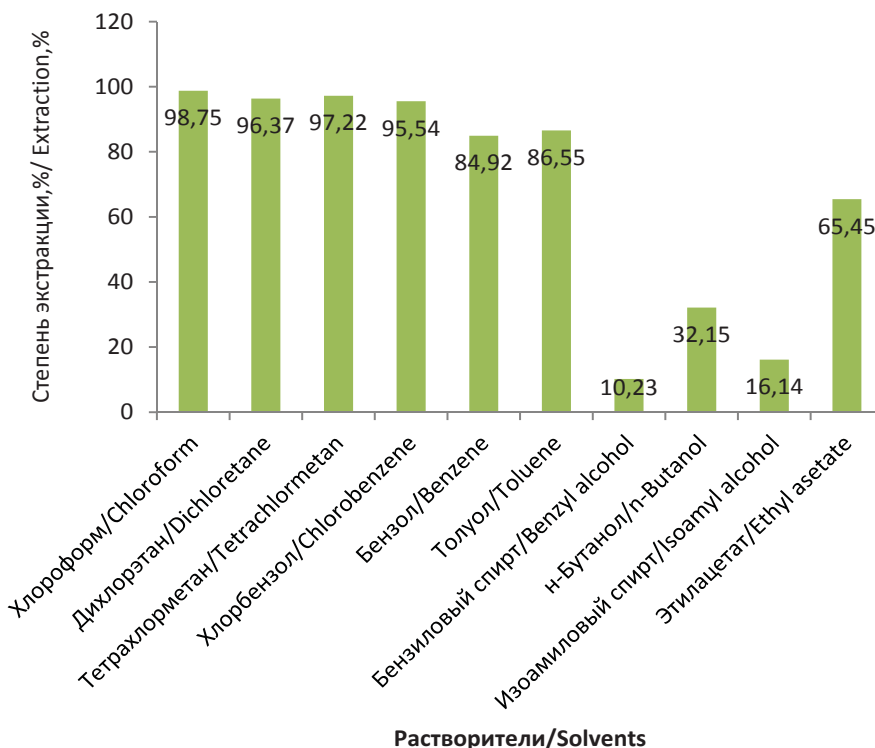


Рис. 2. Влияние растворителей на степень экстракции никеля в виде Ni-ДММФ-АФ<sub>2</sub>  
Fig. 2. The influence of the solvents on the degree of extraction of nickel in the form of Ni-DMMP-AP<sub>2</sub>

(ДММФ максимально поглощает при 274 нм). Таким образом, батохромный сдвиг составляет 246–256 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том,

что образующиеся комплексы являются ионными ассоциатами. Контрастность реакций высока: исходные реагенты бесцветны, а комплексы – красно-фиолетового цвета.

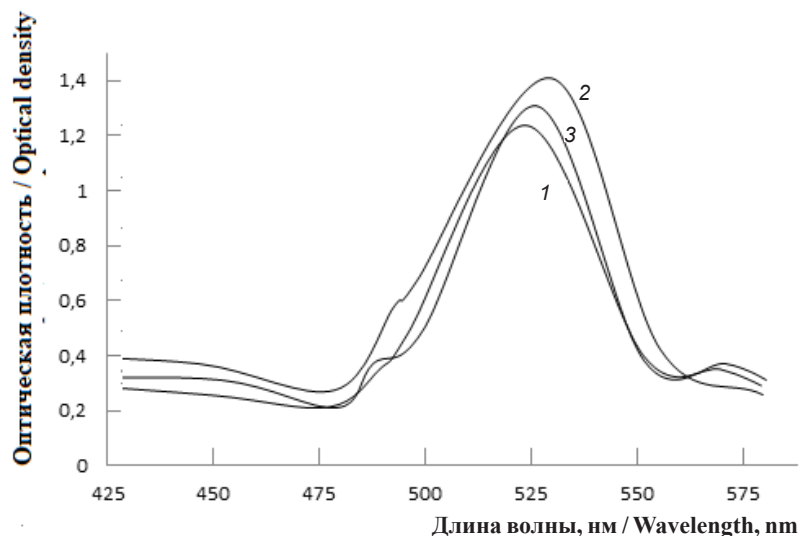


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов никеля (II) с ДММФ и АФ: 1 – Ni-ДММФ-АФ<sub>1</sub>; 2 – Ni-ДММФ-АФ<sub>2</sub>; 3 – Ni-ДММФ-АФ<sub>3</sub>.  $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$  M;  $C_{DMMP} = 1.12 \times 10^{-3}$  M;  $C_{AF} = 0,88 \times 10^{-3}$  M, СФ-26,  $l = 1$  см  
 Fig. 3. The absorption spectra of nickel (II) complexes with DMMP and AP: 1 – Ni-DMMP-AP<sub>1</sub>; 2 – Ni-DMMP-AP<sub>2</sub>; 3 – Ni-DMMP-AP<sub>3</sub>.  $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$  M;  $C_{DMMP} = 1.12 \times 10^{-3}$  M;  $C_{AP} = 0,88 \times 10^{-3}$  M, CP-26,  $l = 1$  sm

**Влияние соотношений объемов фаз.** Степень извлечения Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5 : 5 до 90 : 5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Ni(II). Таким образом, увеличение водной фазы в 18 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения.

**Состав комплексов и Ni (II) с 2,6-димер-капто-4-метилфенолом и аминофенолами.** Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методом прямой линии и подтверждали

методами сдвига равновесия и относительного выхода [28]. Данные, приведенные на рис. 4, показывают, что в составе РЛК соотношение Ni(II):ДММФ:АФ = 1:2:2.

**ИК-спектроскопическое исследование РЛК.** Характер связи в комплексах Ni(II) уточняли посредством ИК-спектроскопического анализа выделенного комплекса, ДММФ и АФ<sub>1</sub>. ИК-спектры сняты на спектрофотометре Specord M 80 в спектральной области 400–4000 см<sup>-1</sup> при 300 К.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см<sup>-1</sup>, наблюдаемое в спектре ДММФ, и появление в ИК-спектрах комплексов двух полос

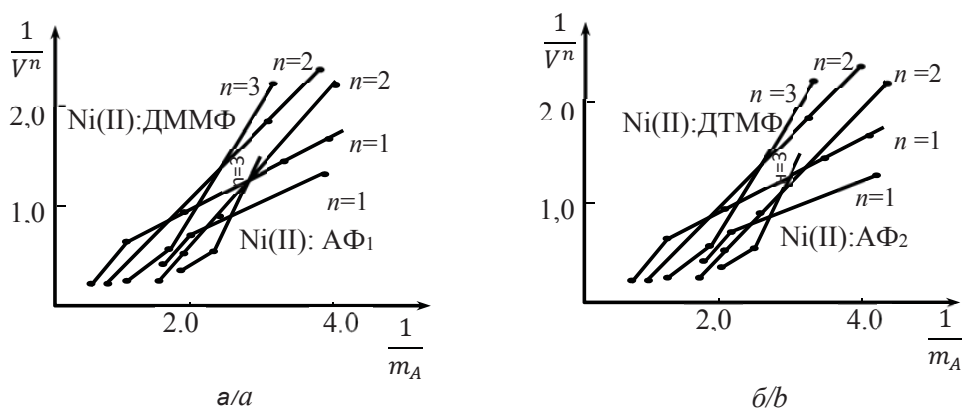


Рис. 4. Определение состава комплексов методом прямой линии для: а – Ni-ДММФ-АФ<sub>1</sub>; б – Ni-ДММФ-АФ<sub>2</sub>.  $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$  M; pH = 5; СФ-26,  $l = 1$  см  
 Fig. 4. Determination of the composition of complexes using the straight line method for: а – Ni-DMMP-AP<sub>1</sub>; б – Ni-DMMP-AP<sub>2</sub>.  $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$  M; pH = 5; CP-26,  $l = 1$  sm



поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорят о том, что одна из сульфгидрильных групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при  $3460\text{ см}^{-1}$  показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи. Обнаружение полос поглощения при  $2385\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие протонированного АФ<sub>1</sub> [29, 30]. Предполагается, что в экстрагируемом соединении ионы Ni(II) связаны основными валентными связями с атомом серы, а атом кислорода гидроксильной группы участвует в образовании координационной связи. 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.

В ИК-спектрах комплекса характерные колебания связи Ni-O видны в низкочастотной области  $525\text{ см}^{-1}$ , что говорит о смещении пика в низкочастотную область от  $470$  к  $525\text{ см}^{-1}$ . Характерный пик связи Ni-N виден в низкочастотной области  $458\text{ см}^{-1}$ .

**Термогравиметрическое исследование комплексов.** Термогравиметрический анализ Ni-ДММФ-АФ показывает, что на кривой ДТА комплекса в области температур  $440\text{--}580^\circ\text{C}$  имеется один экзотермический пик, сопровождающийся, судя по потере массы, отщеплением АФ. При температурах выше  $580^\circ\text{C}$  происходит термолит димеркаптофенола. Конечным продуктом термолитиза комплекса является  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

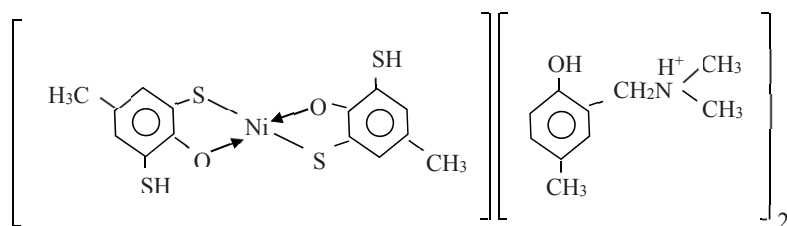
**Химизм образования разнолигандных комплексов Ni(II) с ДММФ и АФ.** Для выяснения химизма процесса комплексообразования необходимы сведения о числе протонов, вытесняемых из ФАГ реагента, а также установление формы

катиона Ni(II), вступающего во взаимодействие с реагентом. При определении реакционной формы Ni(II) и числа вытесняемых протонов использовали метод Назаренко [31, 32]. Построенная зависимость  $-\lg B$  от pH с целочисленным значением тангенса угла наклона наблюдается для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Таким образом, при образовании РЛК координирующим является ион  $\text{Ni}^{2+}$ . Поскольку тангенс угла в данном случае равен 2, комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДММФ.

Для определения действительного состава комплексов предварительно оценивали коэффициенты полимеризации комплексов  $\Upsilon$  по методике [33]. Для всех изученных систем величины  $\Upsilon$  близки к 1 ( $\Upsilon = 1.02\text{--}1.08$ ), т. е. исследуемые реагенты образуют моноядерные комплексы с ионами Ni(II).

При использовании раствора аммиака Ni(II) и ДММФ количественно переходят в водную фазу, при этом АФ остаются на дне посуды в виде осадка. При использовании кислот Ni(II) в значительном количестве переходит в водную фазу. Наилучшими реэкстрагирующими свойствами обладают также растворы минеральных кислот в смеси с перекисью водорода. Степень реэкстракции составляет  $97\text{--}98\%$ . Содержание никеля в комплексах определяли после их разложения царской водкой фотометрически, используя диметилглиоксим [2].

Учитывая соотношения реагирующих компонентов, состояние образующихся комплексов в органической фазе, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования, а также литературные данные, можно предположить следующую вероятную формулу образующихся экстрагируемых внешнесферных РЛК на примере  $[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{АФ})_2$ :



При формировании комплексов образуются пятичленные хелатные циклы.

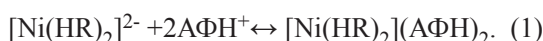
Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения для комплексов при  $\lambda_{\text{макс}}$  рассчитаны по спектрам поглощения. Истинные значения молярных коэффициентов поглощения вычислены методом Комаря. Молярные коэффициенты поглощения комплексов составляют  $\epsilon = (3.78\text{--}3.95) \times 10^4$ .

Двухфазные константы устойчивости комплексов рассчитывали методом пересечения кривых [28]. С увеличением основных свойств третьих компонентов увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Можно предположить, что при комплексо-



образовании с образованием ассоциатов происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2](\text{AФН})_2\}_o}{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2]^{2-}\}_в \{[\text{AФН}^+]^2\}_в}. \quad (2)$$

Поскольку коэффициент распределение ( $D$ ) равен

$$D = \frac{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2](\text{AФН})_2\}_o}{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2]^{2-}\}_в}, \quad (3)$$

то

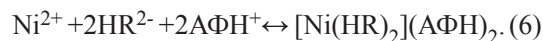
$$K = \frac{D}{[\text{AмН}^+]^2}. \quad (4)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[\text{AФН}^+]. \quad (5)$$

Величины  $K_p$ , вычисленные по формуле (5) составляют 6.4–6.8.

Уравнение реакции экстракции соединений можно записать:



Выражение константы экстракции имеет вид:

$$\lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{HR}^{2-}] - 2\lg[\text{AФН}^+]. \quad (7)$$

Константы экстракции РЛК, рассчитанные по формуле (7), составляют 11.2–11.6.

В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Ni(II).

Таблица 1 / Table 1

**Оптимальные условия образования и аналитические характеристики РЛК никеля (II) с ДФ и АФ**  
**The optimal conditions for the formation and analytical characteristics of MLC of nickel(II) with DP and AP**

Соединение / Compound	рН		$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon 10^{-4}$	$\lg\beta$	R	$\lg K_{\text{эк}}$	$\lg K_p$
	Образования и экстракции / Formation and extraction	Оптимальная / Optimal рН							
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_1\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_1\text{H})_2$	3.2–8.3	5.5–6.4	520	246	3.78	9.57	98.60	11.2	6.4
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_2\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_2\text{H})_2$	3.0–8.2	5.5–6.3	530	256	3.95	9.96	98.75	11.6	6.8
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_3\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_3\text{H})_2$	2.9–8.0	4.6–5.8	525	251	3.85	10.12	99.50	11.5	6.6

**Спектрофотометрическое определение никеля(II).** Применение РЛК во многих случаях приводит к повышению селективности, контрастности реакций, улучшению экстракционных и других свойств. Введение второго реагента приводит к улучшению экстракционных свойств комплексов и снижению предела обнаружения.

Экстракты РЛК никеля подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.04–16 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [34]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 2. На основании уравнений градуировочных гра-

Таблица 2 / Table 2

**Аналитические характеристики комплексов Ni(II)-ДФ-АФ**  
**The analytical characteristics of nickel (II) – DP-AP complexes**

Комплексы / Complexes	ПрО нг/см <sup>3</sup> / LOD ng/cm <sup>3</sup>	ПрКО нг/см <sup>3</sup> / LOQ ng/cm <sup>3</sup>	Чувствительность, по Сендэлли, нг/см <sup>2</sup> / Sensitivity by Sendall ng/cm <sup>2</sup>	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл / Linear range of calibration curves, $\mu\text{g/ml}$	Уравнение градуировочных графиков / The equation calibration curves	Коэффициент корреляции / Correlation coefficient
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_1\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_1\text{H})_2$	13	45	1.53	0.5–15	$0.051+0.608x$	0.9644
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_2\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_2\text{H})_2$	11	36	1.47	0.4–16	$0.045+0.625x$	0.9588
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_3\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_3\text{H})_2$	12	39	1.50	0.5–15	$0.039+0.617x$	0.9744



фигов рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) никеля в виде РЛК.

**Влияние посторонних ионов.** Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения Ni(II) изучено мешающее влияние посторонних ионов. Определению Ni(II) с ДФ и АФ не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и редкоземельных элементов. Мешающее влияние ионов устранено изменением рН среды, с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние Nb(V), Ta(V), Ti(IV) устранено повышением рН, а также с помощью фторид-иона.

Мешающее влияние Fe(III) устраняли ортофосфат-ионом, Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) и Ta(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и Fe(III). В аммиачно-ацетатном буфере Mn(II) более прочно связывается с ЭДТА, чем с фенантролином, что и используется для его маскировки при определении Ni, Co.

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения никеля(II) с некоторыми уже известными.

Таблица 3 / Table 3

**Сравнительные характеристики методик определения никеля(II)**  
**Comparative characteristics of the methods for the determination of nickel (II)**

Реагент/Reagent	рН	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл / Linear range of calibration curves, $\mu\text{g/ml}$
Известные методики / Standard methods				
Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime [35]	12	470		0.26–2.1
N-этил-3-карбазолкарбоксамид-3-тиосемикарбазон / N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone [36]	6.0	400	11140	
7-метил-2-хлорохинолин-3-карбальдегид тиосемикарбазон / 7-methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone [37]	6.0	410	16700	
Тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон / Thiazole-2-carbaldehyde-2-quinolyldrazone [38]	8.7–9.5	522	71700	0–0.7
Пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазон / Pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone [15]	4–6	430	19200	0.5–5
4-гидроксibenзальдегид-4-бромфенилгидразин / 4-hydroxybenzaldehyde-4-bromophenylhydrazin [39]	4	497	12850	0.01–0.1
Предлагаемые методики / Suggested methods				
ДММФ+АФ <sub>2</sub> / DMMP+AP <sub>2</sub>	5.5–6.3	530	39500	0.04–3.8
ДММФ+АФ <sub>3</sub> / DMMP+AP <sub>3</sub>	4.6–5.8	525	38500	0.05–3.6

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения никеля (II) с ДММФ и АФ проверены при определении его в различных объектах (в стали, бронзе, сточных водах и растениях). Разработанные методики позволяют определять никель во всех объектах без предварительного отделения его от сопутствующих элементов. Это удается благодаря избирательности разработанных экстракционно-фотометрических методов.

**Определение никеля в сталях.** Навеску 0.2 г стали растворяют в 20 мл конц. HCl при нагревании. После растворения навески добавляют конц.

HNO<sub>3</sub> по каплям до прекращения вспенивания (1–2 мл). Раствор отфильтровывают в мерную колбу с емкостью 100 мл через фильтровальную бумагу с синей лентой и разбавляют 0.1М HCl до метки. В аликвотных частях определяют содержание никеля. Результаты представлены в табл. 4.

**Определение никеля в бронзе.** Навеску бронзы (0.1г) растворяют в конц. HNO<sub>3</sub> при умеренном нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Результаты представлено в табл. 4.





Таблица 4 / Table 4

**Результаты определения никеля(II) в промышленных материалах ( $n = 5; P = 0,95$ )**  
**The results of the determination of nickel(II) in industrial materials ( $n = 5; P = 0.95$ )**

Методики / Methods	$\bar{X}, \%$	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
8ХФ (С16 <sup>б</sup> )				
Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	0.259	0.00725	0.028	0.259±0.0083
Дитизон / Dithizone	0.258	0.00851	0.033	0.258±0.0098
ДММФ+АФ <sub>1</sub> / DMMP+AP <sub>1</sub>	0.257	0.0113	0.044	0.257±0.013
ДММФ+АФ <sub>2</sub> / DMMP+AP <sub>2</sub>	0.258	0.0065	0.025	0.258±0.0074
ВБ-23НЦ-Cu				
Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	3.25	0.107	0.033	3.25±0.123
Дитизон / Dithizone	3.28	0.125	0.038	3.28±0.144
ДММФ+АФ <sub>2</sub> / DMMP+AP <sub>2</sub>	3.26	0.137	0.042	3.26±0.157
ДММФ+АФ <sub>3</sub> / DMMP+AP <sub>3</sub>	3.29	0.118	0.036	3.29±0.136

Примечание / Note. 8ХФ(С16<sup>б</sup>): С 0.752; Cr 0.732; P 0.01; V 0.639; Si 0.257; Ni 0.258; Cu 0.219; Mn 0.324; Мо 0.193; S 0.0053; В0.0176; 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%.

**Определение никеля в сточных водах.**

Для анализа были взяты два образца сточной (Азернефтяг НПЗ) воды. Пробы сточной воды (1.0 л) испаряют, полученный твердый остаток растворяют в воде, обрабатывают 2 мл конц. HNO<sub>3</sub> и нагревают при 60–70° С до полной отгонки HNO<sub>3</sub>. После этого смесь фильтруют и переводят в колбы вместимостью 50 мл и доводят до метки

дистиллированной водой. Аликвотную часть (5 мл) помещают в делительную воронку, создают оптимальный pH (pH 5), прибавляют 2.8 мл 0.01 М раствора ДММФ и 2.2 мл 0.01 М раствора АФ и определяют никель по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл. 5. Правильность определения установлена методом добавок.

Таблица 5 / Table 5

**Результаты определения никеля в сточных водах ( $n = 6, P = 0,95$ )**  
**The results of the determination of nickel in wastewater ( $n = 6, P = 0.95$ )**

Номер образца / Room sample	Методика / Methods	Фотометрический метод / Photometric method				Метод добавок / Additive method			
		$\bar{X}, \text{мг/л} / \text{mg/l}$	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X}, \text{мг/л} / \text{mg/l}$	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	ДММФ+АФ <sub>2</sub> / DMMP+AP <sub>2</sub>	0.086	0.0046	0.053	0.086±0.0048	0,093	0.0042	0,0045	0.093±0.0044
	ДММФ+АФ <sub>3</sub> / DMMP+AP <sub>3</sub>	0.088	0.0034	0.045	0.088±0.0042	0.088	0.0034	0.0039	0.088±0.0036
2	ДММФ+АФ <sub>2</sub> / DMMP+AP <sub>2</sub>	0.094	0.0048	0.051	0.094±0.0050	0.096	0.0040	0,0042	0.096±0.0042
	ДММФ+АФ <sub>3</sub> / DMMP+AP <sub>3</sub>	0.097	0.0051	0.053	0.097±0.0054	0.098	0.0047	0.0048	0.098±0.0049

**Определение никеля в растениях.** Навеску растений (10–20 г) измельчают и высушивают в фарфоровой чашке сначала при 60–70° С, далее при температуре 105° С. Сухой остаток озоляли в муфельной печи при 500° С. Зола растворяют в разбавленной (1:1) HNO<sub>3</sub> и выпаривают

до влажных солей, которые далее растворяют в воде, отфильтровывают в мерную колбу на 100 мл. Содержание никеля определяют с ДФ и АФ, а также с известными фотометрическими реагентами для никеля [2, 3]. Результаты представлены в табл. 6.



Таблица 6 / Table 6

**Результаты определения никеля (II) в растениях ( $n = 6, P = 0.95$ )**  
**The results of the determination of nickel (II) in plants ( $n = 6, P = 0.95$ )**

Растение / Plant	Методика / Methods	Найдено в образце, мг/кг / Found in sample, mg/kg	Сходимость, % / Convergence, %	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Фасоль / Beans	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	1.68	102	0.059	0.035	1.68±0.062
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	1.65	103	0.041	0.025	1.65±0.043
	ДММФ+АФ <sub>2</sub> / ДММР+АР <sub>2</sub>	1.71	102	0.048	0.028	1.71±0.050
	ДММФ+АФ <sub>3</sub> / ДММР+АР <sub>3</sub>	1.66	99	0.043	0.026	1.66±0.045
Горох / Peas	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	2.46	103	0.110	0.045	2.46±0.116
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	2.35	99	0.090	0.039	2.35±0.096
	ДММФ+АФ <sub>1</sub> / ДММР+АР <sub>1</sub>	2.28	97	0.088	0.039	2.28±0.093
	ДММФ+АФ <sub>2</sub> / ДММР+АР <sub>2</sub>	2.39	102	0.081	0.034	2.39±0.085
Овес / Oats	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	0.43	98	0.020	0.046	0.43±0.021
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	0.46	99	0.013	0.029	0.46±0.014
	ДММФ+АФ <sub>1</sub> / ДММР+АР <sub>1</sub>	0.42	97	0.017	0.041	0.42±0.018
	ДММФ+АФ <sub>2</sub> / ДММР+АР <sub>2</sub>	0.47	102	0.014	0.029	0.47±0.014
Рожь / Rye	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	3.05	104	0.113	0.037	3.05±0.118
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	3.20	102	0.074	0.023	3.20±0.077
	ДММФ+АФ <sub>2</sub> / ДММР+АР <sub>2</sub>	3.12	98	0.090	0.029	3.12±0.095
	ДММФ+АФ <sub>3</sub> / ДММР+АР <sub>3</sub>	2.96	98	0.133	0.045	2.96±0.139

**Заключение**

• Спектрофотометрическими методами исследовано комплексобразование никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и гидрофобными аминами. В качестве гидрофобного амина использованы гидроксилсодержащие амины-аминофенолы. Из аминофенолов использованы 2(N, N-диметиламинометил)-4-метилфенол, 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>2</sub>), и 2(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>3</sub>).

• Разнолигандные комплексы образуются в слабокислой среде ( $pH_{\text{опт}} 4.6-6.4$ ). Соотношение реагирующих компонентов в разнолигандных комплексах соответствует Ni(II) : ДММФ : Ам = 1 : 2 : 2.

• Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl-CH_2Cl$  и  $CCl_4$ . За одну экстракцию Ni(II) извлекается хлороформом на 98.6–99.5% в виде РЛК.

• Максимумы в спектрах светопоглощения наблюдаются при  $\lambda = 520-530$  нм. Молярные коэффициенты светопоглощения равны  $(3.78-3.95) \times 10^4$ . На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения никеля в различных растениях, сточных водах, бронзе и сталях.

**Список литературы**

1. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М. : Высш. шк., 2006. 334 с.
2. Avcı H., Kaya G., Akdeniz I., Ince M., Yaman M. Flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and chromium in various plant leaves used as biomonitors in environmental pollution // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. Vol. 22, № 2. P. 379–387.
3. Dobrowolski R., Otto M. Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon // Journal of Food Composition and Analysis. 2012. Vol. 26, № 1-2. P. 58–65.
4. Sadeghi O., Tavassoli N., Amini M. M., Ebrahimzadeh H., Daei N. Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy // Food Chemistry. 2011. Vol. 127, № 1. P. 364–368.
5. Zeng C., Jia Y., Lee Y. I., Hou X., Wu L. Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation // Microchemical Journal. 2012. Vol. 104. P. 33–37.
6. Beiraghi A., Babaei S., Roshdi M. Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination



- by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Microchemical Journal*. 2012. Vol. 100. P. 66–71.
7. Марченко З., Бальцежак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
  8. Корнев В. И., Шадрин Л. С. Комплексообразование переходных металлов с  $\alpha$ -кето-глутаровой кислотой в водном растворе // *Вестн. Удмурт. ун-та. Физика. Химия*. 2010. № 2. С. 43–47.
  9. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2008. Vol. 22, № 3. P. 323–329.
  10. Xu L., Meng S., Liu Y., Fan Y., Guo Y., Wang J. Spectrophotometric determination of nickel in biological samples using 1-azobenzene-3-(3-hydroxyl-2-pyridyl)-triazene // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 12. С. 1269–1274.
  11. Алиева Р. А., Марданова В. И., Чырагов Ф. М. Комплексообразование никеля(II) с азопроизводными хроматоповой кислоты // *Вестн. БГУ*. 2009. № 1. С. 5–9.
  12. Terra L.H.S.Á., Areias M.C.C., Gaubeura I., Suárezihaa M.E. V. Solvent Extraction-Spectrophotometric determination of nickel(II) in natural waters using di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone // *Spectroscopy letters: An international journal for rapid communication*. 1999. Vol. 32, № 2. P. 257–271.
  13. Иванов В. М., Самарина Т. О., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса никеля(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой // *Вестн. Моск. ун-та. Химия*. 2011. Т. 52, № 4. С. 285–290.
  14. Домина Г. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Цзидэ В. Синтез комплексов 1,3-бис(пирозол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов // *Ползуновский вестник*. 2008. № 3. С. 10–13.
  15. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., Thriveni T., Reddy A. V. 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-thiosemi-carbazone // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2008. 22. P. 285–295.
  16. Пятницкий И. В., Трочинская Г. Н. Экстракция смешанных фенантролинтиосалицилатных комплексов железа(II), кобальта и никеля // *Журн. аналит. химии*. 1973. Т. 28, № 4. С. 704–708.
  17. Рустамов Н. Х., Мустафаев Н. М. Разнолигандный комплекс никеля с 2,2-дипиридиллом и динитробензол-азосалициловой кислотой // *Органические реагенты в аналитической химии: тез. докл. 7-й Всерос. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 151.*
  18. Чырагов Ф. М., Нагиев Х. Д., Гамбаров Д. Г. Изучение комплексообразования Ni(II) с новым реагентом на основе пирокатехина // *Органические реагенты в аналитической химии: тез. докл. 7-й Всерос. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 140.*
  19. Корнев В. И., Семёнова М. Г. Взаимодействие кобальта (II) и никеля(II) с комплексонами ряда карбоксиметиленаминов и малоновой кислотой в водном растворе // *Вестн. Удмурт. ун-та. Физика. Химия*. 2010. № 1. С. 34–41.
  20. Алиева Р. А., Назарова Г. Г., Алиева Ф. С., Марданова В. И., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования никеля (II) с 2,21,3,4-тетрагидрокси-31-сульфо-5-нитроазобензолом в присутствии катионных поверхностно-активных веществ // *Успехи синтеза и комплексообразования: III Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 55-летию РУДН (21–25 апреля 2014 г.): в 2 ч. М.: РУДН, 2014. Ч. 2. С. 126.*
  21. Ravichandran C., Benzil D., Ramachandraith C., Chandrasekhar K. B. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples // *International Journal of Bioassays*. 2015. Vol. 4, № 11. P. 4468–4472.
  22. 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. Vol. 16, № 4. P. 451–459.
  23. 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. Vol. 66, № 2. P. 295–301.
  24. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine // *Chemistry Journal*. 2014. Vol. 4, № 5. P. 20–25.
  25. Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М.: МХТИ, 1972. 145 с.
  26. Кулиев К. А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами // “Kost-2015”: Book of abstracts. International Congress on Heterocyclic Chemistry. М.: МГУ, 2015. С. 457.
  27. Коростелев П. Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
  28. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
  29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
  30. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 592 с.
  31. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии*. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
  32. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР. М.: Наука, 1969. Т. 17. С. 22–29.*
  33. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталеинами // *Журн. неорг. химии*. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
  34. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высш. шк., 1991. 250 с.



35. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel // *Talanta*. 2005. Vol. 66, № 1. P. 40–44.
36. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone // *J. Environ. Manage.* 2008. Vol. 88, № 4. P. 729–36.
37. Jadhav V. A., Kulkarni M. U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II) // *J. Indian Chem. Soc.* 1992. Vol. 69. P. 287–295.
38. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolylhydrazone // *Analytical Sciences*. 1986. Vol. 2, № 6. P. 549–552.
39. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., Lingappa Y., Chiranjeevi P. Nickel(II) Determination by spectrophotometry coupled with preconcentration technique in water and alloy samples // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007. Vol. 28, № 3. P. 373–378.
- References**
1. Sadovnikova L. K., Orlov D. S., Lozanovskaya I. N. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy pri khimicheskoy zagryaznenii* [Ecology and environmental protection during chemical pollution]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2006. 334 p. (in Russian).
2. Avci H., Kaya G., Akdeniz I., Ince M., Yaman M. Flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and chromium in various plant leaves used as biomonitors in environmental pollution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 379–387.
3. Dobrowolski R., Otto M. Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2012, vol. 26, no. 1–2, pp. 58–65.
4. Sadeghi O., Tavassoli N., Amini M. M., Ebrahimzadeh H., Daei N. Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 2011, vol. 127, no. 1, pp. 364–368.
5. Zeng C., Jia Y., Lee Y. I., Hou X., Wu L. Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation. *Microchemical Journal*, 2012, vol. 104, pp. 33–37.
6. Beiraghi A., Babaee S., Roshdi M. Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 2012, vol. 100, pp. 66–71.
7. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskoy analize* [Spectrophotometry methods in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 711 p. (in Russian).
8. Kornev V. I., Shadrina L. S. Complexation of transition metals with  $\alpha$ -ketoglutaric acid in aqueous solution. *Bulletin of the Udmurt University. Series 4: Physics and Chemistry*, 2010, no. 2, pp. 43–47 (in Russian).
9. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino) methyl]phenol. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2008, vol. 22, no. 3, pp. 323–329.
10. Xu L., Meng S., Liu Y., Fan Y., Guo Y., Wang J. Spectrophotometric determination of nickel in biological samples using 1-azobenzene-3-(3-hydroxyl-2-pyridyl)-triazene. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 63, no. 12, pp. 1269–1274.
11. Aliyeva R. A., Mardanov V. I., Chyragov F. M. Complexation of nickel (II) with azo derivatives of chromotropic acid. *Baku University News*, 2009, no. 1, pp. 5–9 (in Russian).
12. Terra L. H. S. Á., Areias M. C. C., Gaubeura I., Suárezihaa M. E. V. Solvent Extraction-Spectrophotometric determination of nickel(II) in natural waters using di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone. *Spectroscopy letters: An international journal for rapid communication*, 1999, vol. 32, no. 2, pp. 257–271.
13. Ivanov V. M., Samarina T. O., Figurovskaya V. N. Optical and colorimetric characteristics of the complex of nickel (II) with 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 285–290 (in Russian).
14. Domina G. A., Potapov A. S., Khlebnikov A. I., Tszide V. Synthesis of complexes of 1,3-bis (pyrazol-1-yl) propanes with transition metal ions. *Polzunovskiy vestnik*, 2008, no. 3, pp. 10–13 (in Russian).
15. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., Thriveni T., Reddy A. V. 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. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2008, vol. 22, pp. 285–295.
16. Pyatnitskiy I. V., Trochinskaya G. N. Extraction of mixed phenanthroline-thiosalicylate complexes of iron (II), cobalt and nickel. *Journal of Analytical Chemistry*, 1973, vol. 28, no. 4, pp. 704–708 (in Russian).
17. Rustamov N. Kh., Mustafayev N. M. Raznoligandnyy kompleks nikelya s 2,2-dipiridilom i dinitrobenzozalitsilovoy kislotoy [Mixed-ligand complex of nickel with 2,2-dipyridyl and dinitrobenzene azosalicylic acid]. *Organicheskiye reagenty v analiticheskoy khimii: tezisy dokladov 7-y Vseros. konf.* [7th All-Russian Conference “Organic Reagents in Analytical Chemistry”]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1999, pp. 151 (in Russian).
18. Chyragov F. M., Nagiyev Kh. D., Gambarov D. G. Izucheniye kompleksobrazovaniye Ni(II) s novym reagentom na osnove pirokatekhina [Study of complexation of Ni (II) with a new reagent based on pyrocatechol]. *Organicheskiye reagenty v analiticheskoy khimii: tezisy*



- dokl. 7-y Vseros. konf. [7th All-Russian Conference "Organic Reagents in Analytical Chemistry"]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1999, pp. 140. (in Russian).
19. Kornev V. I., Semonova M. G. Interaction of cobalt (II) and nickel (II) with complexones of a number of carboxymethyleneamines and malonic acid in aqueous solution. *Bulletin of the Udmurt University. Series 4: Physics and Chemistry*, 2010, no. 1, pp. 34–41 (in Russian).
  20. Aliyeva R. A., Nazarova G. G., Aliyeva F. S., Mardanova V. I., Chyragov F. M. Spektrofotometricheskoye issledovaniye kompleksobrazovaniya nikelya(II) s 2,21,3,4-tetragidroksi-31-sul'fo-5-nitroazobenzolom v prisutstvii kationnykh poverkhnostno aktivnykh veshchestv [Spectrophotometric study of the complexation of nickel (II) with 2,21,3,4-tetrahydroxy-31-sulfo-5-nitroazobenzene in the presence of cationic surfactants]. *III Vseros. nauch. konf. (s mezhdunar. uchasti-yem): "Uspekhi sinteza i kompleksobrazovaniya" Konferentsiya posvyashchena 55-letiyu RUDN*. [Achievements in synthesis and complexation: III All-Russian scientific conference (with international participation, dedicated to the 55th anniversary of RUDN)]. Moscow, Russian University of Friendship of Peoples, 2014, pt. 2, pp. 126 (in Russian).
  21. Ravichandran C., Benzil D., Ramachandraiah C., Chandrasekhar K.B. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples. *International Journal of Bioassays*, 2015, vol. 4, no. 11, pp. 4468–4472.
  22. 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, vol. 16, no. 4, pp. 451–459.
  23. 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, vol. 66, no. 2, pp. 295–301.
  24. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine. *Chemistry Journal*, 2014, vol. 4, no. 5, pp. 20–25.
  25. Kuznetsov V. V. *Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv* [Application of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. Moscow, MKHTI, 1972. 145 p. (in Russian).
  26. Kuliyev K. A. Spectrophotometric study of nickel (II) complexes with 2, b-dithiol-h-ethylphenol and heterocyclic diamines. "Kost-20015": *International Congress on Heterocyclic Chemistry: Book of abstracts*. Moscow, Moscow State University, 2015, pp. 457.
  27. Korostelev P. T. *Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical analytical work]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1964. 401 p. (in Russian).
  28. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photocolometric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 432 p. (in Russian).
  29. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow, Mir Publ., 1991. 536 c. (in Russian).
  30. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul* [The Infrared Spectra of Complex Molecules]. Moscow, 1963. 592 p. (in Russian).
  31. Nazarenko V. A., Biryuk Ye. A. Study of the chemistry of the reactions of ions of multivalent elements with organic reagents. *Journal of Analytical Chemistry*, 1967, vol. 22, no. 1, pp. 57–64 (in Russian).
  32. Nazarenko V. A. Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents. *Transactions of the Commission for Analytical Chemistry of the USSR Academy of Sciences*. Moscow, Nauka Publ., 1969, vol. 17, pp. 22–29 (in Russian).
  33. Akhmedli M. K., Klygin A. Ye., Ivanova L. I., Bashirov E. A. On the chemistry of the interaction of gallium ions with some sulfophthaleins. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1974, vol. 19, no. 8, pp. 2007–2012 (in Russian).
  34. Dorokhova Ye. N., Prokhorova G. V. *Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskiye metody analiza)* [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 250 p. (in Russian).
  35. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. *Talanta*, 2005, vol. 66, no. 1, pp. 40–44.
  36. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *J. Environ. Manage*, 2008, vol. 88, no. 4, pp. 729–736.
  37. Jadhav V. A., Kulkarni M. U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II). *J. Indian. Chem. Soc.*, 1992, vol. 69, pp. 287–295.
  38. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel(II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinoly-3-hydrazone. *Analytical Sciences*, 1986, vol. 2, no. 6, pp. 549–552.
  39. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., Lingappa Y., Chiranjeevi P. Nickel(II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2007, vol. 28, no. 3, pp. 373–378.

Поступила в редакцию 29.10.2020, после рецензирования 19.11.2020, принята к публикации 23.11.2020  
 Received 29.10.2020, revised 19.11.2020, accepted 23.11.2020