

**Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“**

**Химически факултет**

***Видка Василева Диварова***

***„Изследване на тройни йонно-асоциирани комплекси  
на кобалт с участие на тетразолиеви соли“***

**АВТОРЕФЕРАТ**

**НА ДИСЕРТАЦИЯ ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНА  
И НАУЧНА СТЕПЕН „ДОКТОР“**

*Област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика;  
Професионално направление 4.2. Химически науки  
Научна специалност Неорганична химия*

**Научен ръководител: доц. д-р Атанас Николов Димитров**

**Рецензенти:**

**проф. дхн Мариана Йонова Митева**

**проф. д-р Мария Милинова Миланова**

**Пловдив**

**2015 г.**

Защитата на дисертацията ще се състои на 06. XI. 2015г. от 11.00 часа в 116 к. з. на ПУ „П. Хилендарски“. Материалите по защитата са на разположение в централната библиотека на ПУ „П. Хилендарски“.

Дисертацията е обсъдена на разширен катедрен съвет в катедра „ОНХ с МОХ“ и насочена за защита към утвърдено специализирано жури. Изследванията, включени в дисертацията, са извършени в същата катедра. Дисертацията съдържа:

- 163 страници
- 48 фигури
- 33 таблици
- 245 цитирана литература

## *Използвани символи и съкращения*

<b><i>TS</i></b>	монотетразолиеви соли
<b><i>PAR</i></b>	4-(2-пиридилазо)резорцинол
<b><i>TAR</i></b>	4-(2-тиазолилазо)резорцинол
<b><i>TTC</i></b>	2,3,5-трифенил-2Н-тетразолиев хлорид
<b><i>MTT</i></b>	3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиев бромид
<b><i>TV</i></b>	3-(2-нафтил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид
<b><i>INT</i></b>	2-(4-йодофенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолиев хлорид
<b><i>DTS</i></b>	дитетразолиеви соли
<b><i>NTC</i></b>	3,3'-(4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид)
<b><i>BTC</i></b>	3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид)
<b><i>NBT</i></b>	3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис[2-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолиев хлорид]
<b><i>ЙАК</i></b>	йонно-асоциирани комплекси
<b><i>ТЙАК</i></b>	тройни йонно-асоциирани комплекси
<b><i>A</i></b>	светлинна абсорбция
<b><i>C</i></b>	концентрация
<b><i>K<sub>D</sub></i></b>	константа на разпределение
<b><i>K<sub>ex</sub></i></b>	константата на екстракция
<b><i>R</i></b>	фактор на извличане
<b><i>β</i></b>	асоциационна константа
<b><i>ε</i></b>	моларна абсорбируемост
<b><i>λ</i></b>	дължина на вълната

## ВЪВЕДЕНИЕ

Кобалтът е сравнително малко разпространен химичен елемент. Той и неговите съединения притежават разнообразни свойства и се използват в различни отрасли на промишлеността, медицината, фармацията и др.

Сплавите, с участие на кобалт, се характеризират с особена твърдост, магнитна, химична и температурна устойчивост. Те се прилагат при работа в корозионноустойчива и агресивна среда, като конструкционни материали, за изработване на металорежещи инструменти и ламели за трансформатори и електрически двигатели, за заваряване на детайли и др. Съединенията на кобалта намират приложение, като катализатори и пигменти в керамиката, химическата и стъкларска промишлености и в някои бои.

Кобалтът се отнася към групата на незаменимите биогенни химични елементи. Той влиза в състава на витамин В<sub>12</sub>, участва в синтеза на хемоглобина, оказва влияние на белтъчната и мастна обмяна. Недостигът на кобалт в организма може да предизвика анемия, инфекциозни, онкологични и др. заболявания. В хуманната и ветеринарна медицина недостигът му се компенсира чрез медикаменти, съдържащи кобалт.

Кобалтът е типичен комплексообразувател, което в съчетание с различни по природа лиганди, позволява синтезирането на практически неограничен брой комплексни съединения, разнообразни по състав, свойства и области на приложение.

Йонните асоциати, образувани с органични катиони на тетразолиеви соли, са теоретично изучавани в химията на координационните съединения. Те са добре разтворими в органични разтворители и течна-течната им екстракция, в съчетание със спектрофотометрията, е достъпен и прилаган метод за изследване на йонно-асоциирани комплекси.

Способността на кобалта да образува оцветени хелатни аниони, които лесно асоциират с големи по обем органични катиони, представлява интерес за неизследваните му йонни асоциати с участие на тетразолиеви катиони. Това насочи изследванията в дисертационния труд върху йонно-асоциираните комплекси, образувани между анионните хелати на кобалта с азопроизводни на резорцинола и катиони на моно- или дитетразолиеви соли.

## 1. Цел и задачи

Целта на дисертационната работа е да се проведат системни и задълбочени екстракционно-спектрофотометрични изследвания на тройни йонно-асоциирани комплекси, образувани между **Co(II)**, 4-(2-пиридилазо)резорцинол (**PAR**) или 4-(2-тиазолилазо)резорцинол (**TAR**) и с участие на монотразолиеви **TS** (**TTC**, **INT**, **MTT** или **TV**) или дитетразолиеви соли **DTS** (**NTC**, **NBT** или **BTC**).

За постигане на поставената цел са формулирани следните задачи:

1. Получаване на тройни йонно-асоциирани комплекси на анионните хелати, образувани във водна среда, между **Co(II)**, азопроизводните на резорцинола **H<sub>2</sub>R** (**PAR**, **TAR**) и с участие на монотразолиеви (**TS**) или дитетразолиеви соли (**DTS**).

2. Екстракция на получените йонни асоциати в органичен разтворител и определяне на оптималните условия за максимално им извличане.

3. Определяне на молните отношения между взаимодействащите компоненти в тройните йонно-асоциирани комплекси.

4. Количествена характеристика на равновесията във водна среда и разпределението на асоциатите между водната и органична фази.

5. Изчисляване на аналитични характеристики на изследваните системи.

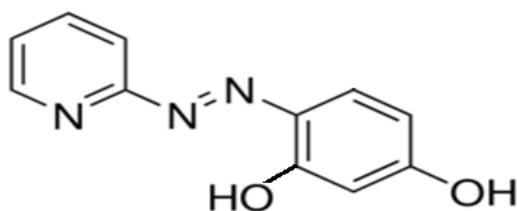
При постигане на основните цели на дисертационната работа, да се търсят възможности за приложение на изследваните екстракционни системи за количествено определяне на кобалт в подходящи обекти.

## 2. Експериментална част

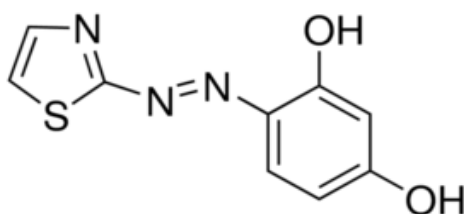
Представените изследвания в дисертационната работа са проведени със следните реактиви:

➤ **Азосъединения**

- 4-(2-пиридилазо)резорцинол (**PAR**);

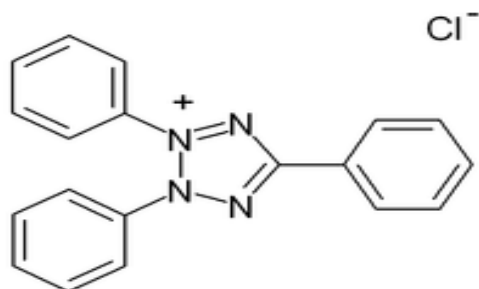


- 4-(2-тиазолилазо)резорцинол (**TAR**).

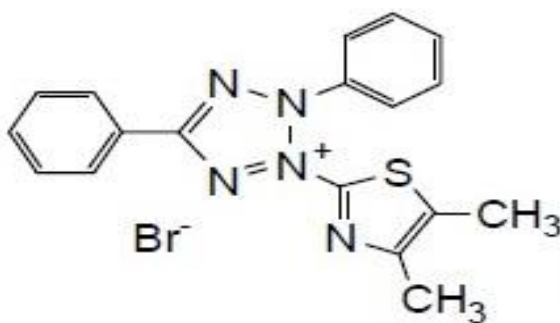


➤ **Монотетразолиевы соли TS (TTC, INT, MTT, TV):**

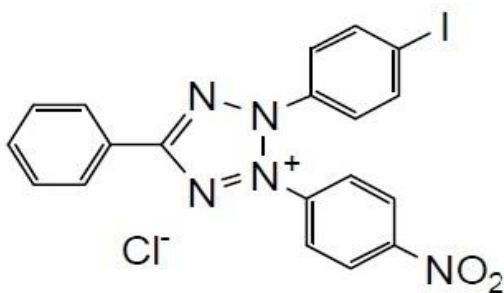
- 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолиев хлорид (**TTC**);



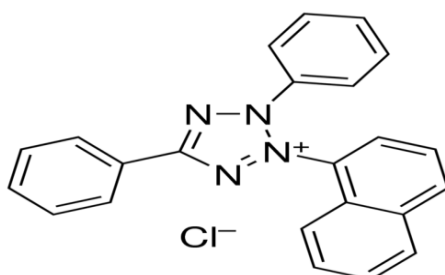
- 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиев бромид (Thiazolyl Blue Tetrazolium) (**MTT**);



- 2-(4-йодофенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолиев хлорид (**INT**);

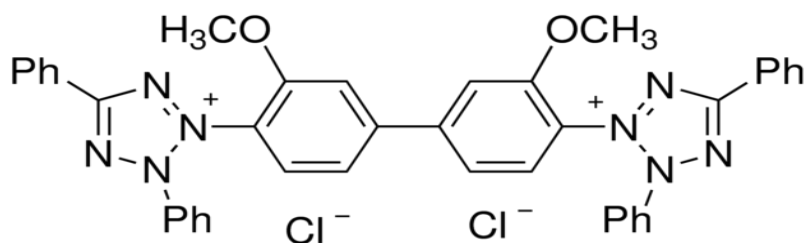


- 3-(2-нафтил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид (Tetrazolium Violet) (**TV**).

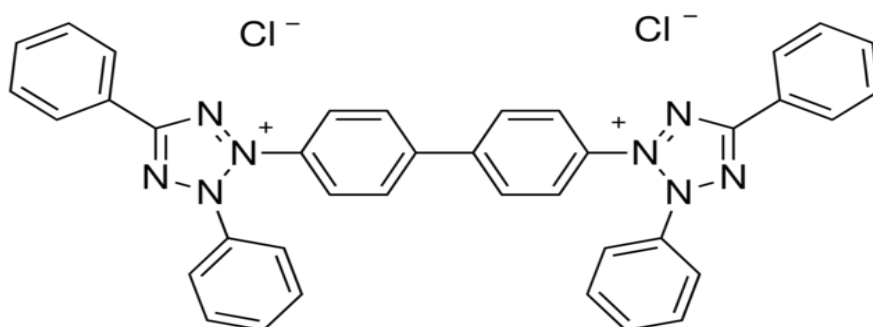


➤ **Дитетразолиевы соли DTS (NTC, NBT, BTC):**

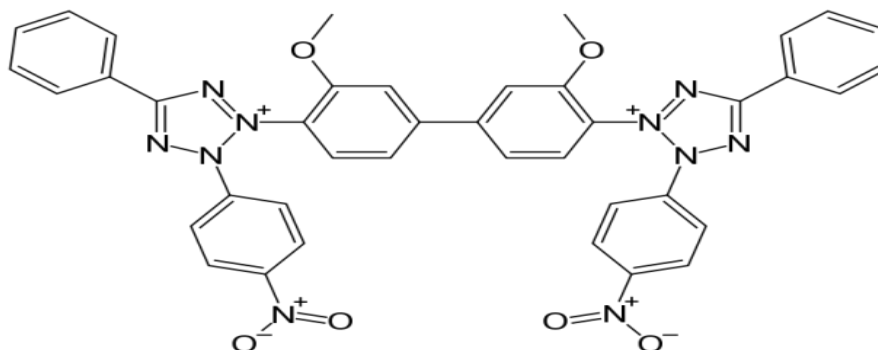
- 3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид), (Blue Tetrazolium chloride) (**BTC**);



- 3,3'-(4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид) (Neotetrazolium chloride) (**NTC**);



- 3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис[2-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолиев хлорид], (Nitro Blue Tetrazolium chloride) (**NBT**).



## 2. 1. Екстракционна-спектрофотометрични изследвания на тройни йонно-асоциирани комплекси на $Co(II)$ с участие на монотетразолиеве соли ( $TS$ )

Представени са изследвания върху получаването и охарактеризирането на тройни йонно-асоциирани комплекси в 8 екстракционни системи с участието на  $Co(II)$ , азопроизводните на резорцинола  $PAR$  и  $TAR$  и монотетразолиевите соли  $TTC$ ,  $INT$ ,  $MTT$  и  $TV$ .

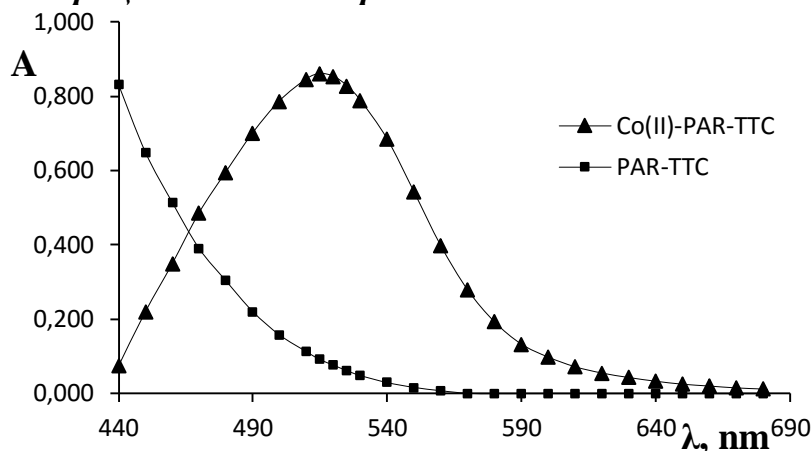
- ❖  $Co(II) - PAR - TTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - INT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - MTT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - TV - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - TTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - INT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - MTT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - TV - H_2O - CHCl_3$

За постигане на максимално извличане на получените йонни асоциати в органичната фаза и количествено изследване на равновесията в течностните екстракционни системи е необходимо да се установят оптималните условия на екстракция: абсорбционен спектър на тройните йонно-асоциирани комплекси, рН на водната фаза, време на екстракция и концентрация на реактивите. Определянето им позволява, чрез прилагане на утвърдени в химичните изследвания методи, да се изчислят константите, характеризиращи екстракционните равновесия. За постигането на поставените цели е приложен екстракционна-спектрофотометричен метод.

### 2.1.1. Екстракционна система $Co(II) - PAR - TS(TTC) - H_2O - CHCl_3$

- **Оптимални условия на екстракция**

#### Абсорбционен спектър



Фиг. 1. Зависимост на светлинната абсорбция от дължината на вълната на йонно-асоциирания комплекс  $Co(II)-PAR-TTC$   
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{TTC}=4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH=5,0$

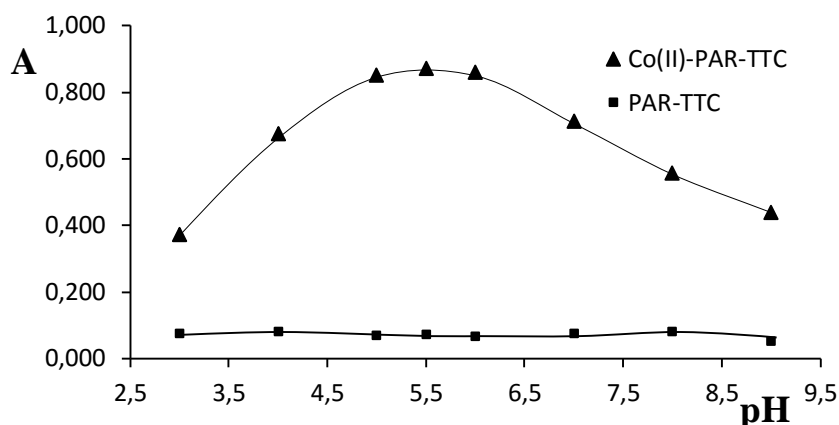


Абсорбционният спектър на йонния асоциат  $Co(II)-PAR-TTC$  е снет спрямо празна проба, разработена по аналогичен начин, а абсорбционният спектър  $PAR-TTC$  – спрямо  $CHCl_3$  (фиг. Фиг. 1).

Максималното поглъщане на светлината от видимата част на спектъра ( $\lambda_{max}=515\div 520\text{ nm}$ ) е изместена с  $5\div 6\text{ nm}$  по отношение на максимума на хелатния анионен комплекс на  $Co(II)-PAR$  ( $510\text{ nm}$  във водна среда при  $pH=3,5\div 10,0$  [1-9]).

### *pH на водната фаза*

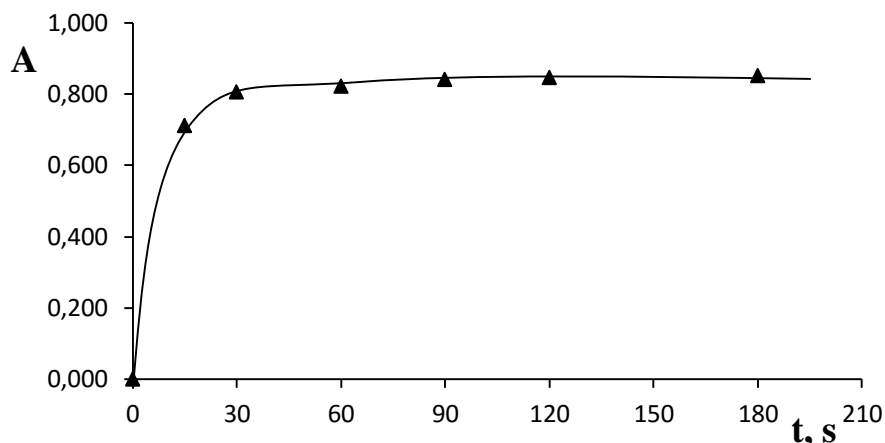
Максималната екстракция на йонния асоциат, образуван между  $TTC^+$  и хелатния анионен комплекс  $Co(II)-PAR$ , се постига в  $pH$  интервал  $5,0\div 6,0$  (Фиг. 2).



Фиг. 2. Зависимост на светлинната абсорбция на екстрахирания йонен асоциат  $Co(II)-PAR-TTC$  от  $pH$  на водната фаза  
 $C_{Co(II)}=1,7\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=2,0\times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{TTC}=4,5\times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$

### *Време на екстракция*

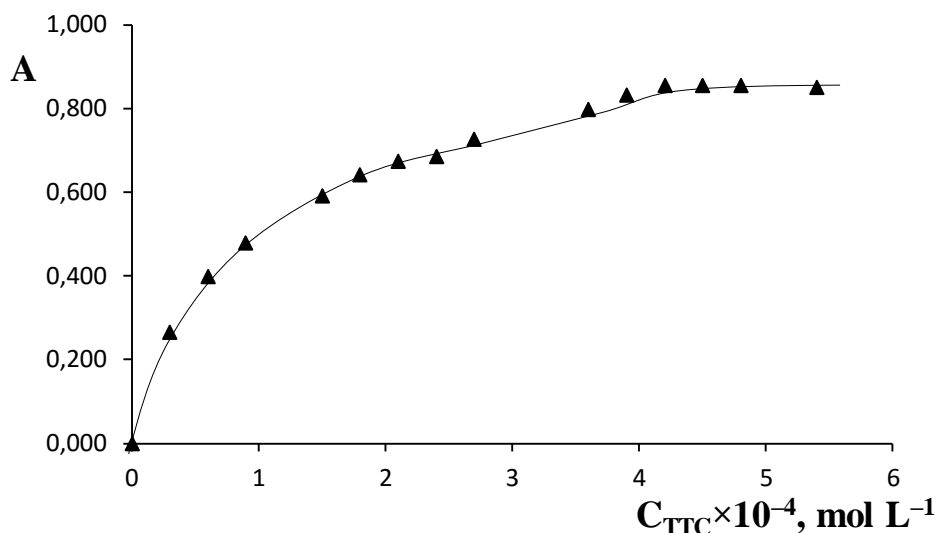
За максималното извличане на асоциата в органичната фаза е необходимо екстракцията да продължи не по – малко от  $60\text{ s}$  (Фиг. 3). По-продължителното провеждане на екстракцията не влияе върху екстракционното равновесие. Експериментите са продължени при време на екстракция  $120\text{ s}$ .



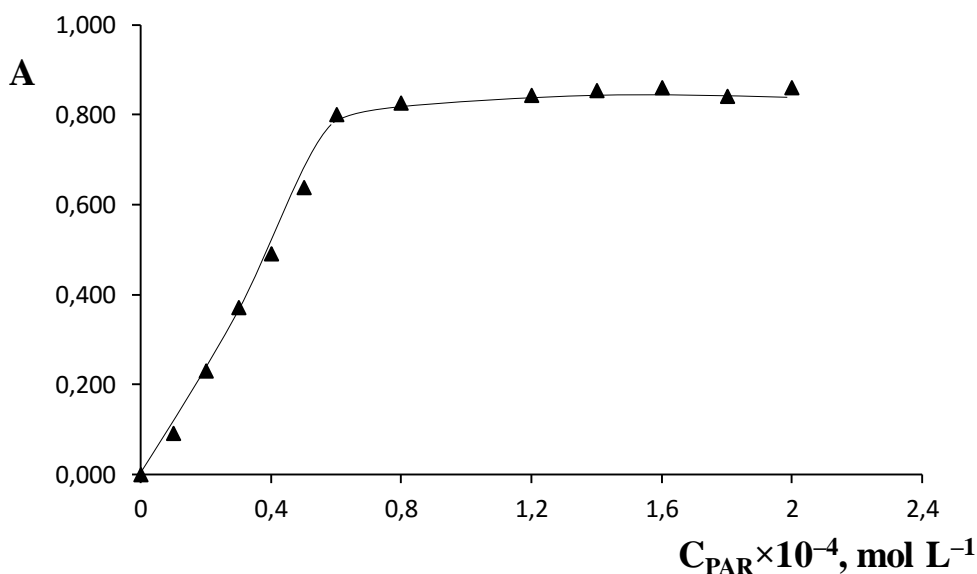
Фиг. 3. Зависимост на светлинната абсорбция от времето на екстракция за комплекса  $Co(II)-PAR-TTC$   
 $C_{Co(II)}=1,7\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=2,0\times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{TTC}=4,5\times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ;  $\lambda=515\text{ nm}$

### Концентрация на реактивите

Проследено е влиянието на концентрацията на прибавените реактиви *PAR* и *TTC* върху екстракцията на изследвания йонен асоциат (Фиг. 4 и Фиг. 5). Експерименталните данни показват, че за постигне на максимално извличане на тройния йонно-асоцииран комплекс в органичната фаза, в екстракционната система трябва да се съдържа 8,2 кратен излишък на *PAR* (концентрация не по-ниска от  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) и 26,5 кратен излишък на *TTC* (концентрация не по-ниска от  $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).



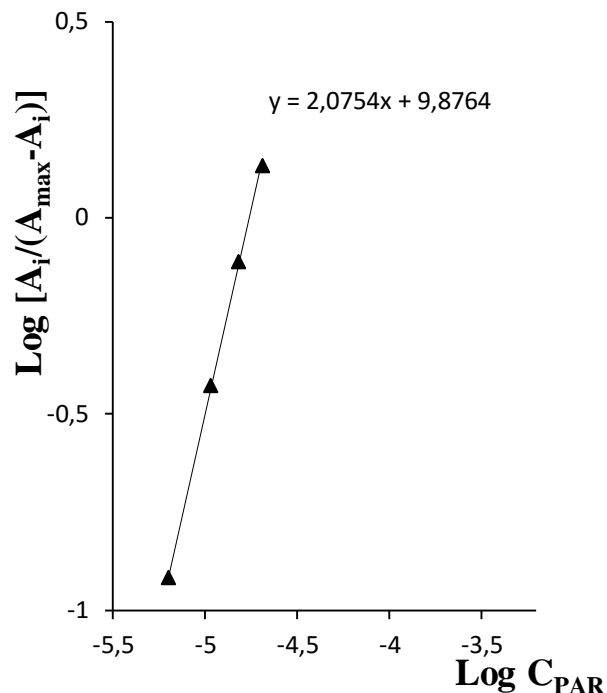
Фиг. 4. Зависимост на светлинната абсорбция на тройния йонно-асоцииран комплекс *Co(II)*–*PAR*–*TTC* от концентрацията на *TTC*  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 5,5$ ;  $\lambda = 515 \text{ nm}$



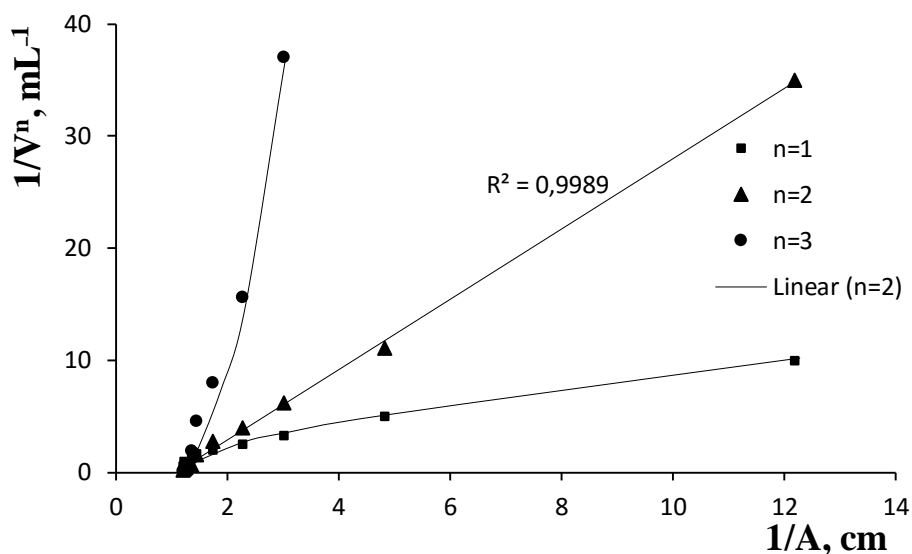
Фиг. 5. Зависимост на светлинната абсорбция на тройния йонно-асоцииран комплекс *Co(II)*–*PAR*–*TTC* от концентрацията на *PAR*  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{TTC} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 5,5$ ;  $\lambda = 515 \text{ nm}$

• **Молни отношения**

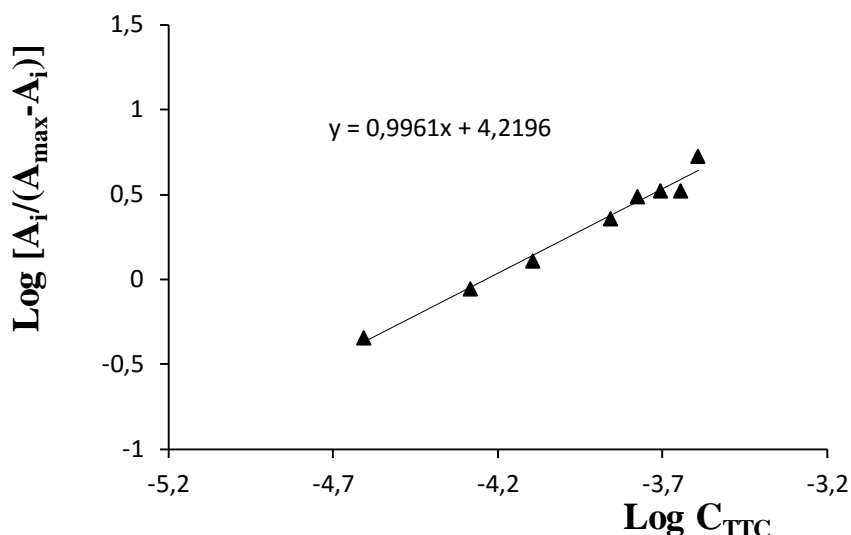
При установените оптимални условия на екстракция са определени молните отношения  $Co(II):PAR$  и  $Co(II):TTC$  по метода на изместване на равновесието [10] (Фиг. 6 и Фиг. 8) и метода на Асмус [11] (Фиг. 7, Фиг. 9 и Таблица 1). От анализа на графичните зависимости следва, че молното отношение между компонентите е  $Co(II) : PAR = 1 : 2$  и  $Co(II) : TTC = 1 : 1$ .



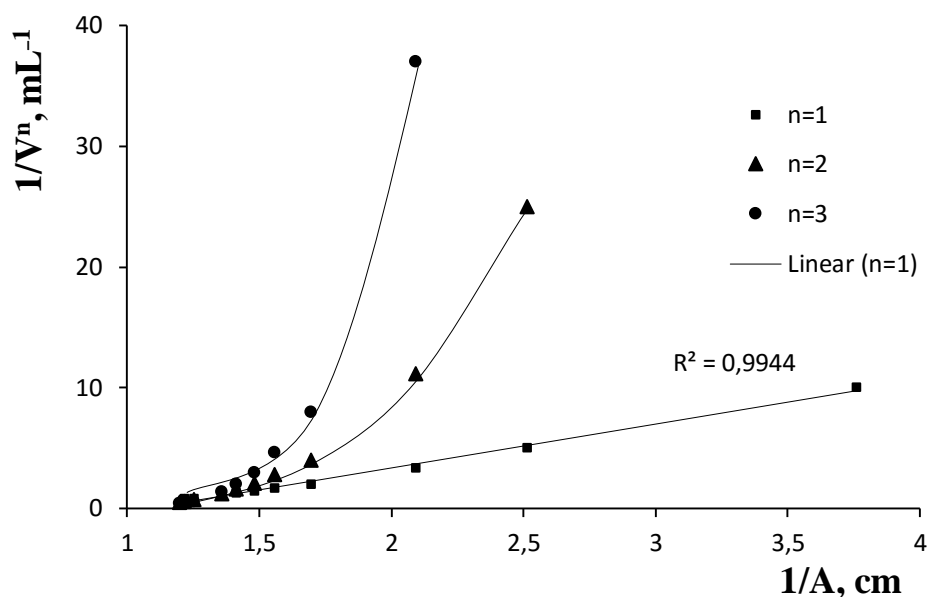
Фиг. 6. Определяне на молното отношение  $Co(II):PAR$  по метода на изместване на равновесието  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{TTC} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 5,5$ ;  $\lambda = 515 \text{ nm}$



Фиг. 7. Определяне на молното отношение  $Co(II):PAR$  по метода на Асмус  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{TTC} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 5,5$ ;  $\lambda = 515 \text{ nm}$



Фиг. 8. Определяне на молното отношение  $Co(II):TTC$  по метода на изместване на равновесието  
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH=5,5$ ;  $\lambda=515 \text{ nm}$



Фиг. 9. Определяне на молното отношение  $Co(II):TTC$  по метода на Асмус  
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH=5,5$ ;  $\lambda=515 \text{ nm}$

**Таблица 1. Молни отношения  $Co(II):PAR$  (n) и  $Co(II):TTC$  (m) по метода на Асмус**

Екстракционна система	Стойности на квадрата на коефициента на корелация $R^2$ , съответстващи на молно отношение 1, 2 и 3	
	$Co(II) : PAR$	$Co(II) : TTC$
Co(II)-PAR-TTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$R^2 = 0,9643$ ( n = 1 )	<b><math>R^2 = 0,9944</math> ( m = 1 )</b>
	<b><math>R^2 = 0,9989</math> ( n = 2 )</b>	$R^2 = 0,9038$ ( m = 2 )
	$R^2 = 0,9494$ ( n = 3 )	$R^2 = 0,8216$ ( m = 3 )

Експериментално установените молни отношения на взаимодействие между компонентите в екстракционната система са представени в таблицата с черен шрифт.

**2.1.2. Екстракционни системи**  
***Co(II) – PAR – TS (INT, MTT, TV) – H<sub>2</sub>O – CHCl<sub>3</sub>***

По аналогичен начин са проведени изследвания за установяване на оптималните условия на екстракция (Таблица 2).

**Таблица 2. Оптимални условия на екстракция за системите**  
***Co(II) – PAR – TS (INT, MTT, TV) – H<sub>2</sub>O – CHCl<sub>3</sub>***

<i>Екстракционна система</i>	$\lambda_{max}$ , <i>nm</i>	<i>pH</i>	<i>t, s</i> <i>не по-малко от</i>	<i>Кратен излишък на TS</i>	<i>Кратен излишък на PAR</i>
<i>Co(II)–PAR–INT–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub></i>	515	4,5÷5,0	15	10,6	8,2
<i>Co(II)–PAR–MTT–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub></i>	520	5,0÷6,0	60	14,1	5,0
<i>Co(II)–PAR–TV–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub></i>	520	5,0÷6,0	30	14,7	6,5

Чрез приложение на метода на изместване на равновесието [10] и метода на Асмус [11] е потвърдено молно отношение ***Co(II) : PAR = 1 : 2*** и е установено молно отношение ***Co(II) : TS (INT, MTT, TV) = 1 : 1***.

**2.1.3. Екстракционни системи**  
***Co(II) – TAR – TS (INT, MTT, TV, TTC) – H<sub>2</sub>O – CHCl<sub>3</sub>***

Проведени са експерименти с цел да се проследи влиянието на лиганда върху свойствата на йонно-асоциираните комплекси

За йонно-асоциираните комплекси, образувани между ***Co(II)***, ***TAR*** и монотетразолиевите соли ***TS (INT, MTT, TV, TTC)*** са определени оптималните условия на екстракция (Таблица 3).

**Таблица 3. Оптимални условия на екстракция за системата**  
***Co(II) – TAR – TS – H<sub>2</sub>O – CHCl<sub>3</sub>***

<i>Екстракционна система</i>	$\lambda_{max}$ , <i>nm</i>	<i>pH</i>	<i>t, s</i> <i>не по-малко от</i>	<i>Кратен излишък на TS</i>	<i>Кратен излишък на TAR</i>
<i>Co(II)-TAR-INT-H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub></i>	520	4,5÷5,0	60	9,4	5,9
<i>Co(II)-TAR-MTT-H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub></i>	520	3,5÷5,0	90	7,1	3,5
<i>Co(II)-TAR-TV-H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub></i>	520	4,5÷5,0	90	14,1	5,6
<i>Co(II)-TAR-TTC-H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub></i>	525	5,2÷5,8	30	13,9	9,6

Чрез метода на изместване на равновесието [10] и метода на Асмус [11] са определени следните молни отношения между компонентите в изследваните йонни асоциати: ***Co(II) : TAR = 1 : 2*** и ***Co(II) : TS (INT, MTT, TV, TTC) = 1 : 1***.

• **Равновесни константи, фактор на извличане и моларна абсорбируемост**

В екстракционните системи  $Co(II) - H_2R - TS - H_2O - CHCl_3$  асоциирането между хелатния комплексен анион и тетразолиеви катион  $TT^+$  е йоногенно и се изразява чрез асоциационната константа  $\beta$ . Асоциационната константа  $\beta$  е изчислена чрез няколко независими методи: метод на Холм–Лангмир [12], метод на Харвей–Манинг [13], метод на изместване на равновесието [10] и метод на Комар–Толмачев [11].

Разпределението на йонния асоциат между водната и органична фази количествено се характеризира с константата на разпределение  $K_D$ . Екстракционното равновесие, включващо равновесието във водната фаза и разпределението на йонния асоциат между водната и органична фази, се характеризира количествено чрез екстракционната константа  $K_{ex}$ .

На Таблица 4 са представени стойностите на равновесните константи и на фактора на извличане  $R$ , за системата  $Co(II)-PAR-TTC-H_2O-CHCl_3$ .

**Таблица 4. Равновесни константи  $K_{ex}$ ,  $K_D$ ,  $\beta$  и фактор на извличане  $R$**

Равновесни константи	Тройни йонно-асоциирани комплекси $Co(II)-H_2R (PAR, TAR)-TS (TTC, INT, MTT, TV)$							
	$Co(II)-PAR-TTC$	$Co(II)-PAR-INT$	$Co(II)-PAR-MTT$	$Co(II)-PAR-TV$	$Co(II)-TAR-TTC$	$Co(II)-TAR-INT$	$Co(II)-TAR-MTT$	$Co(II)-TAR-TV$
$Log \beta$	4,3±0,1 <sup>a</sup>	4,9±0,2 <sup>a</sup>	4,6±0,1 <sup>a</sup>	4,9±0,1 <sup>a</sup>	4,8±0,1 <sup>a</sup>	5,1±0,2 <sup>a</sup>	5,1±0,3 <sup>a</sup>	4,8±0,2 <sup>a</sup>
	4,3±0,1 <sup>b</sup>	5,1±0,2 <sup>b</sup>	4,8±0,2 <sup>b</sup>	4,6±0,2 <sup>b</sup>	4,7±0,1 <sup>b</sup>	4,9±0,2 <sup>b</sup>	4,7±0,2 <sup>b</sup>	4,7±0,2 <sup>b</sup>
	4,2±0,1 <sup>c</sup>	4,9±0,3 <sup>c</sup>	4,6±0,2 <sup>c</sup>	4,6±0,2 <sup>c</sup>	4,7±0,3 <sup>c</sup>	5,1±0,4 <sup>c</sup>	4,6±0,2 <sup>c</sup>	4,8±0,5 <sup>c</sup>
	4,5±0,6 <sup>d</sup>	5,0±0,6 <sup>d</sup>	4,8±0,3 <sup>d</sup>	5,0±0,4 <sup>d</sup>	4,6±0,7 <sup>d</sup>	5,2±0,9 <sup>d</sup>	5,0±0,8 <sup>d</sup>	4,9±0,8 <sup>d</sup>
$Log K_D$	0,96±0,01	1,12±0,01	0,85±0,09	1,03±0,04	0,88±0,01	1,25±0,01	1,51±0,01	1,47±0,04
$Log K_{ex}$	5,3±0,1 <sup>e, f</sup>	6,0±0,2 <sup>e</sup>	5,6±0,1 <sup>e</sup>	5,9±0,1 <sup>e</sup>	5,7±0,1 <sup>e</sup>	6,4±0,2 <sup>e</sup>	6,6±0,3 <sup>e</sup>	6,3±0,2 <sup>e</sup>
	5,5±0,6 <sup>g</sup>	6,2±0,2 <sup>f</sup>	5,7±0,2 <sup>f</sup>	5,6±0,2 <sup>f</sup>	5,6±0,1 <sup>f</sup>	6,2±0,2 <sup>f</sup>	6,2±0,2 <sup>f</sup>	6,2±0,2 <sup>f</sup>
		6,1±0,6 <sup>g</sup>	5,6±0,3 <sup>g</sup>	6,0±0,4 <sup>g</sup>	5,5±0,7 <sup>g</sup>	6,5±0,9 <sup>g</sup>	6,5±0,8 <sup>g</sup>	6,4±0,8 <sup>g</sup>
$R, \%$	89,3±0,1	92,8±0,1	91,3±0,2	93,9±0,4	88,6±0,1	94,5±0,1	96,3±0,1	96,5±0,1

<sup>a</sup> изчислено по метода на Холм–Лангмир

<sup>b</sup> изчислено по метода на Харвей–Манинг

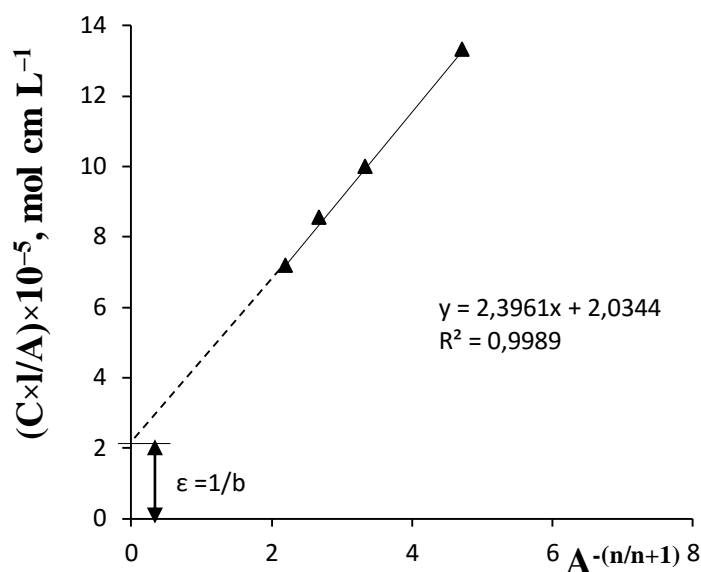
<sup>c</sup> изчислено по метода на изместване на равновесието

<sup>d</sup> изчислено по метода на Комар–Толмачев

<sup>e</sup> изчислено по уравнението  $Log K_{ex} = Log \beta + Log K_D$ , ( $\beta$  е изчислена по методите на Холм–Лангмир и Харвей–Манинг)

<sup>f</sup> изчислено по уравнението  $Log K_{ex} = Log \beta + Log K_D$ , ( $\beta$  е изчислена по метода на Комар–Толмачев)

Методът на Комар–Толмачев (Фиг.10) дава възможност да се изчислят асоциационна константа  $\beta$  и истинската моларната абсорбируемост  $\varepsilon$  на йонния асоциат. Близките стойности на истинската моларна абсорбируемост  $\varepsilon$  и на привидната моларна абсорбируемост  $\varepsilon'$ , намерена по закона на Беер, са показател за отсъствие на странични, пречещи реакции и косвено потвърждават молното отношение  $Co(II) : TS = 1 : 1$  (Таблица 5) [11].



Фиг. 10. Определяне на истинската моларна абсорбируемост  $\epsilon$  и асоциационната константа  $\beta$  по метода на Комар–Толмачев  
 $C_{Co(II)}=C_{TTC}$ ;  $C_{PAR}=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH=5,5$ ;  $\lambda=515 \text{ nm}$

• **Аналитични характеристики**

Аналитичните характеристики на изследваните екстракционни системи са показани на Таблица 5.

**Таблица 5. Аналитичните характеристики на екстракционни системи**

Екстракционна система	Аналитични характеристики					
	Истинска моларна абсорбируемост $\epsilon$ , $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Привидна моларна абсорбируемост $\epsilon'$ , $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Закон на Беер, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Чувствителност по Сендел (SS), $\text{ng cm}^{-2}$	Откриваем минимум (LOD), $\mu\text{g mL}^{-1}$	Определяем минимум (LOQ), $\mu\text{g mL}^{-1}$
Co(II)–PAR–TTC– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(4,9 \pm 0,4) \times 10^4$	$(5,0 \pm 0,1) \times 10^4$	до 1,8	1,18	0,05	0,16
Co(II)–PAR–INT– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^4$	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^4$	до 2,6	1,11	0,08	0,26
Co(II)–PAR–MTT– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(5,7 \pm 0,2) \times 10^4$	$(5,6 \pm 0,2) \times 10^4$	до 2,6	1,06	0,14	0,46
Co(II)–PAR–TV– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(6,1 \pm 0,2) \times 10^4$	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^4$	до 2,8	0,95	0,07	0,25
Co(II)–TAR–TTC– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(4,8 \pm 0,6) \times 10^4$	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^4$	до 1,5	1,38	0,05	1,18
Co(II)–TAR–INT– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^4$	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^4$	до 2,0	1,14	0,10	0,34
Co(II)–TAR–MTT– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(5,6 \pm 0,3) \times 10^4$	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^4$	до 1,8	1,03	0,15	0,49
Co(II)–TAR–TV– $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	$(5,6 \pm 0,2) \times 10^4$	$(5,5 \pm 0,1) \times 10^4$	до 1,4	1,31	0,35	1,17

#### 2.1.4. Обобщение и изводи

От проведеното екстракционно-спектрофотометрично изследване на тройните йонно-асоциирани комплекси на  $Co(II)$  с участие на монотетразолиеви соли, могат да се направят следните обобщения и изводи:

1. Във водната фаза между  $Co(II)$  и азопроизводните на резорцинола  $H_2R$  ( $PAR$ ,  $TAR$ ) се образуват червено оцветени анионни хелатни комплекси.

2. Във водната фаза анионните хелати, в присъствие на монотетразолиеви катиони  $TS^+$ , образуват тройни йонно-асоциирани комплекси.

3. Хромофорният ефект на получените йонни асоциати се дължи на оцветените анионни хелати, а обемистите монотетразолиеви катиони определят малката им разтворимост във вода.

4. Установени са оптималните условия на екстракция, при които тройните йонно-асоциирани комплекси максимално се извличат в органичната фаза.

5. При оптималните условия на екстракция са определени молните отношения на взаимодействие между компонентите, образуващи йонните асоциати:



6. Стойностите на привидната и истинската моларни абсорбируемости са статистически неразличими и са косвено доказателство за установеното молно отношение  $Co(II) : TS = 1 : 1$  (метод на Комар-Толмачев) и за отсъствие на влиянието на странични ефекти.

7. Въз основа на установените молни отношения са предложени схеми на образуване на йонните асоциати във водна фаза, разпределението им между водната и органична фази и екстракцията им в хлороформ. Предполагамата обща формула на йонно-асоциираните комплекси е  $[TS][Co^{II}(HR)R]$ , като при оптималните условия на екстракция, окислението на  $Co(II)$  до  $Co(III)$  и реализиране на  $[TS][Co^{III}R_2]$  е малко вероятно.

8. Стойностите на равновесните константи  $K_{ex}$ ,  $K_D$ ,  $\beta$ , изчислени по независими методи, и факторът на извличане  $R$  (Таблица 4) показват, че във водната фаза се образуват достатъчно стабилни, за този тип съединения, йонни асоциати, които количествено се екстрахират в органичен разтворител.

9. Хелатообразущите лиганди,  $PAR$  и  $TAR$  влияят върху свойствата на изследваните йонни-асоциати, като тези, образувани с участие на  $TAR$  са с по-добри характеристики.

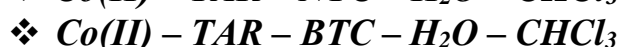
10. Заместителите в молекулите на монотетразолиевите соли ( $TS$ ) стабилизират йонните асоциати във водната фаза и повишават екстрахируемостта им.

11. Аналитичните характеристики на екстракционните системи (Таблица 5), съчетани с предимствата на екстракционно-спектрофотометричния метод показват възможност за приложение на системите за количествено определяне на кобалт в подходящи обекти.



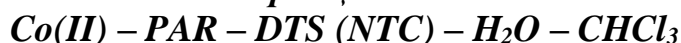
## 2.2. Екстракционни системи с участие на дитетразолиеви соли (DTS)

Екстракционно-спектрофотометрично са изследвани шест системи с участие  $Co(II)$ , азопроизводните на резорцинола ( $PAR$  или  $TAR$ ) и дитетразолиевите соли ( $DTS$ ): неотетразолиев хлорид ( $NTC$ ), блутетразолиев хлорид ( $BTC$ ) и нитроблутетразолиев хлорид ( $NBT$ ). Тези соли образуват обемисти органични катиони със заряд ( $2+$ ) и могат да предложат някои предимства в сравнение с използваните катиони на монотетразолиевите соли, участващи в състава на йонните асоциати [14-17].



За максимално извличане на йонните асоциати в органичния разтворител е необходимо да се установят оптималните условия на екстракция: абсорбционен спектър на йонно-асоциираните комплекси, рН на водната фаза, време на екстракция и концентрация на реактивите. Установените оптимални условия на екстракция дават възможност за определяне на молните отношения на взаимодействие между компонентите в асоциатите и за количествено характеризиране на екстракционните равновесия.

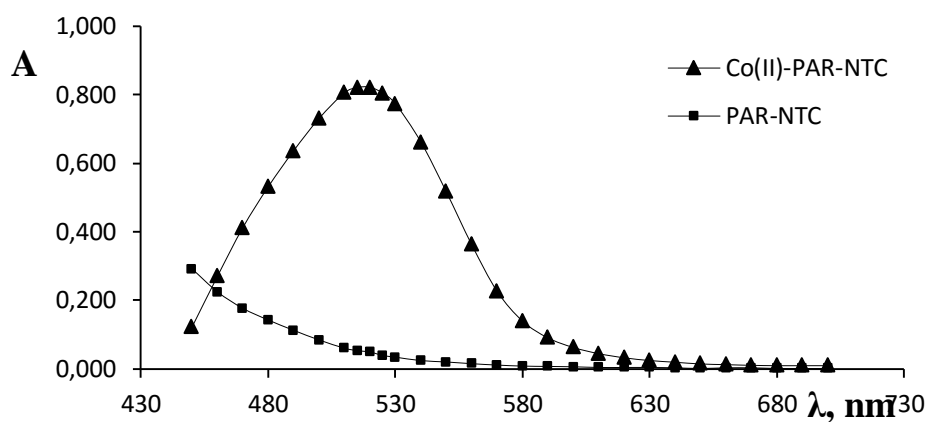
### 2.2.1. Екстракционна система



- **Оптимални условия на екстракция**

**Абсорбционен спектър**

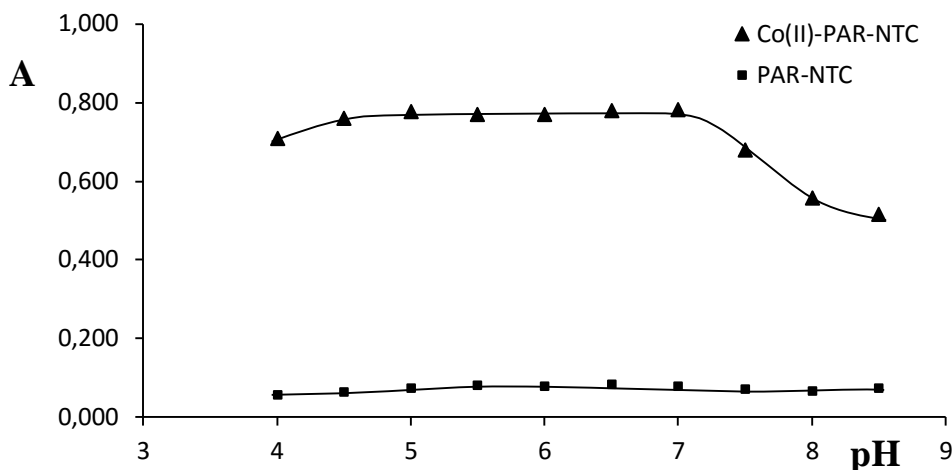
Спектралната характеристика на екстрахирания в хлороформ троен йонно-асоцииран комплекс  $Co(II)-PAR-NTC$  е показан на Фиг.11. Максимално поглъщане на видимата светлина се постига при 520 nm.



Фиг. 11. Зависимост на светлинната абсорбция от дължината на вълната на тройния йонно-асоцииран комплекс  $Co(II)-PAR-NTC$   
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{NTC}=3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH=6,0$

### *рН на водната фаза*

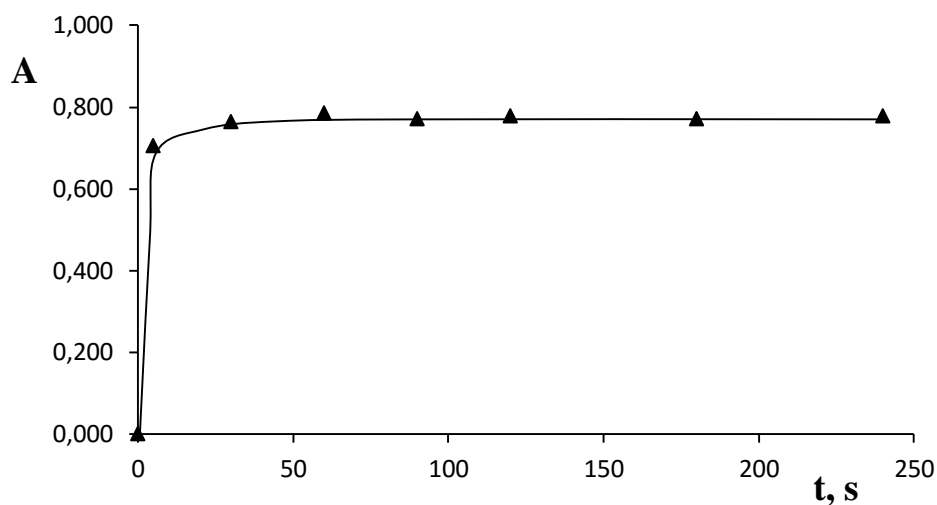
На Фиг. 12 е представена графичната зависимост на количественото извличане на *Co(II)* в органичната фаза от рН на водната фаза. Максималната екстракция на йонно-асоциирания комплекс *Co(II)-PAR-NTC* е в рН интервала 4,5 ÷ 7,0.



Фиг. 12. Зависимост на светлинната абсорбция от рН на водната фаза на екстрахирувания троен йонно-асоцииран комплекс *Co(II)-PAR-NTC*  
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=C_{NTC}=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

### *Време на екстракция*

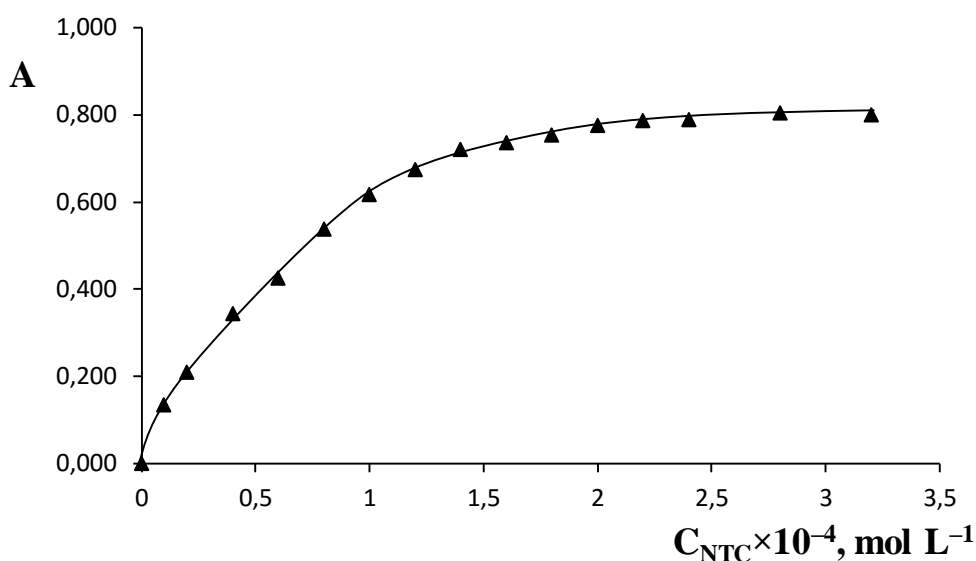
Зависимостта (Фиг. 13) показва, че максимално извличане на *Co(II)* под формата на троен йонно-асоцииран комплекс *Co(II)-PAR-NTC* в органичната фаза се постига при продължителност на взаимодействие между двете фази не по-малко от 120 s.



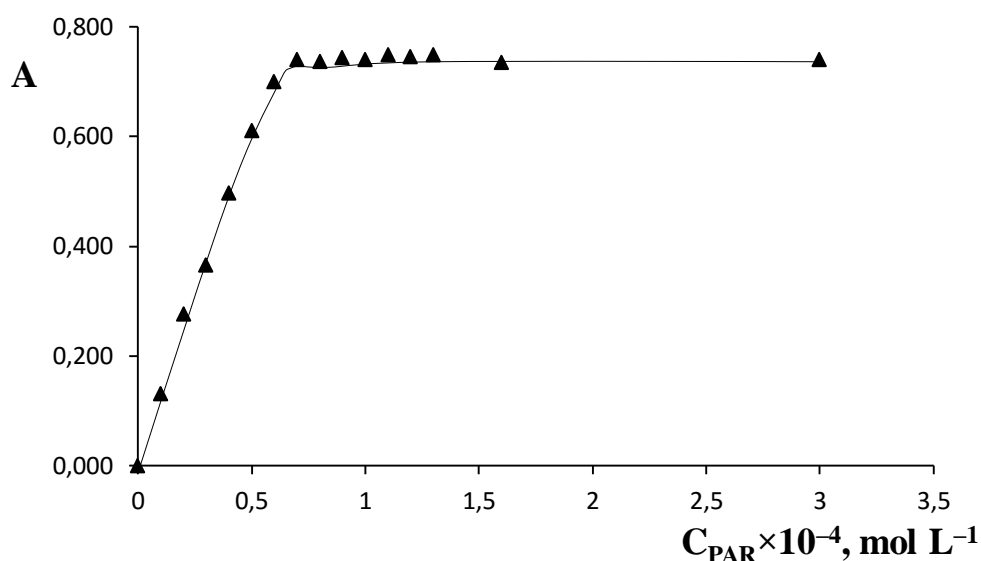
Фиг. 13. Зависимост на светлинната абсорбция от времето на екстракция за йонно-асоциирания комплекс *Co(II)-PAR-NTC*  
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{NTC}=3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$

### Концентрация на реактивите

Последователно са проследени, при постоянни други условия, влиянието на концентрацията на прибавените реактиви *PAR* и *NTC* върху екстракцията на йонния асоциат *Co(II)–PAR–NTC* (Фиг.14 и Фиг.15). От представените зависимости следва, че за постигне на максимално извличане на ТЙАК в органичната фаза, в екстракционната система трябва да се съдържа 4,2 кратен излишък на *PAR* (концентрация не по-ниска от  $0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) и 8,2 кратен излишък на *NTC* (концентрация не по-ниска от  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).



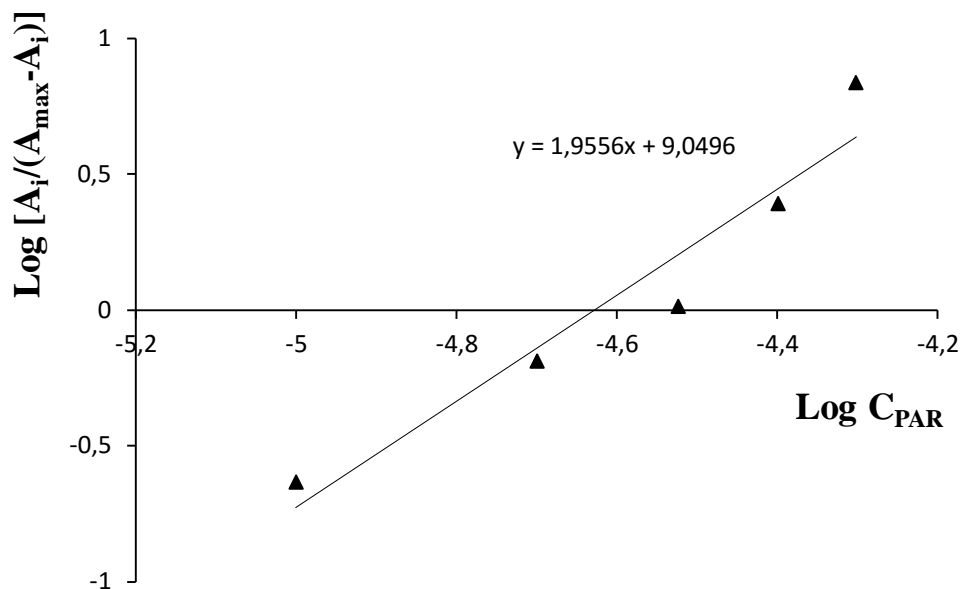
Фиг. 14. Зависимост на светлинната абсорбция от концентрацията на *NTC* при екстракция на йонния асоциат *Co(II)–PAR–NTC*  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR} = 0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$



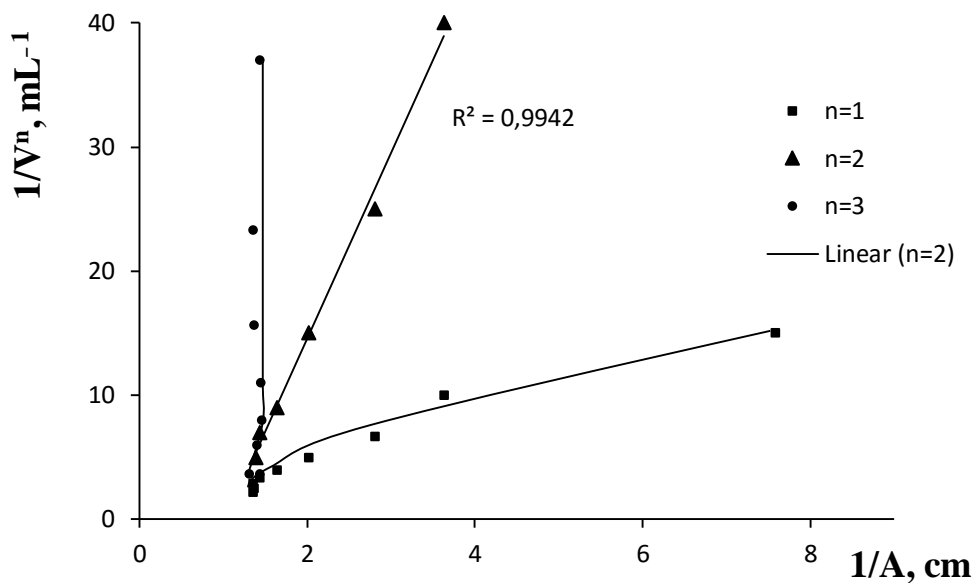
Фиг. 15. Зависимост на светлинната абсорбция от концентрацията на *PAR* при екстракция на комплекса *Co(II)–PAR–NTC*  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{NTC} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$

• **Молни отношения**

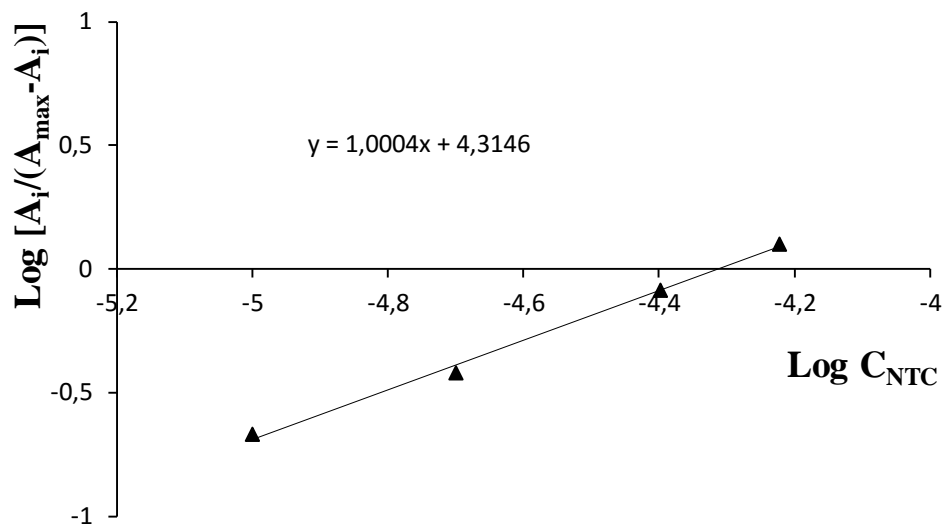
Молните отношения на взаимодействие **Co(II):PAR** и **Co(II):NTC** са определени чрез независими методи: метод на изместване на равновесието [10], метод на Асмус [11] и метод на изомоларните серии [11]. Резултатите са представени на Фиг. 16 ÷ 19 и на Таблица 6.



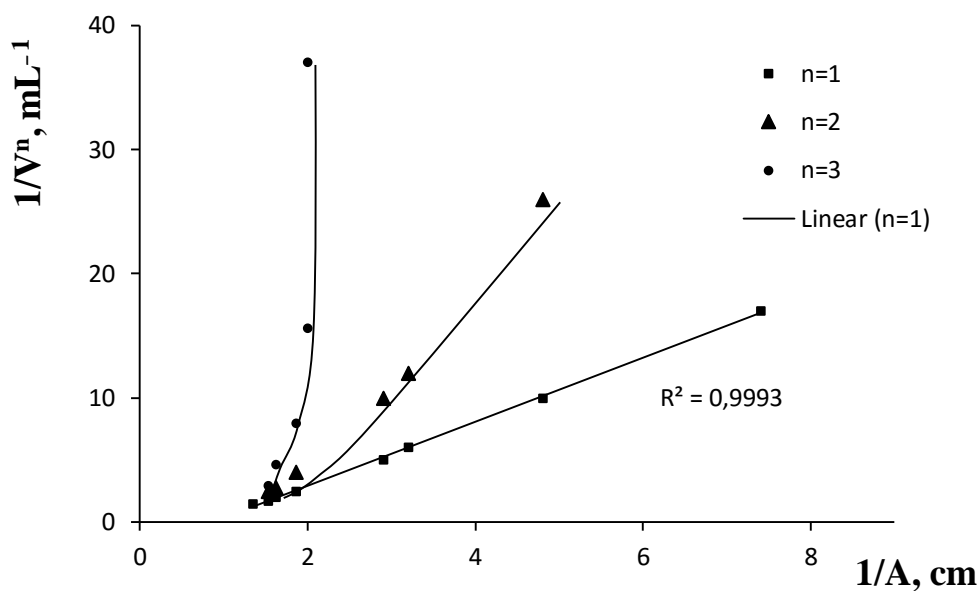
Фиг. 16. Молно отношение **Co(II):PAR**  
по метода на изместване на равновесието  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{NTC} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$



Фиг. 17. Молно отношение **Co(II):PAR**  
по метода на Асмус  
 $C_{Co(II)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{NTC} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$



Фиг. 18. Молно отношение  $\text{Co(II)}:\text{NTC}$   
 по метода на изместване на равновесието  
 $C_{\text{Co(II)}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{PAR}} = 0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$ .



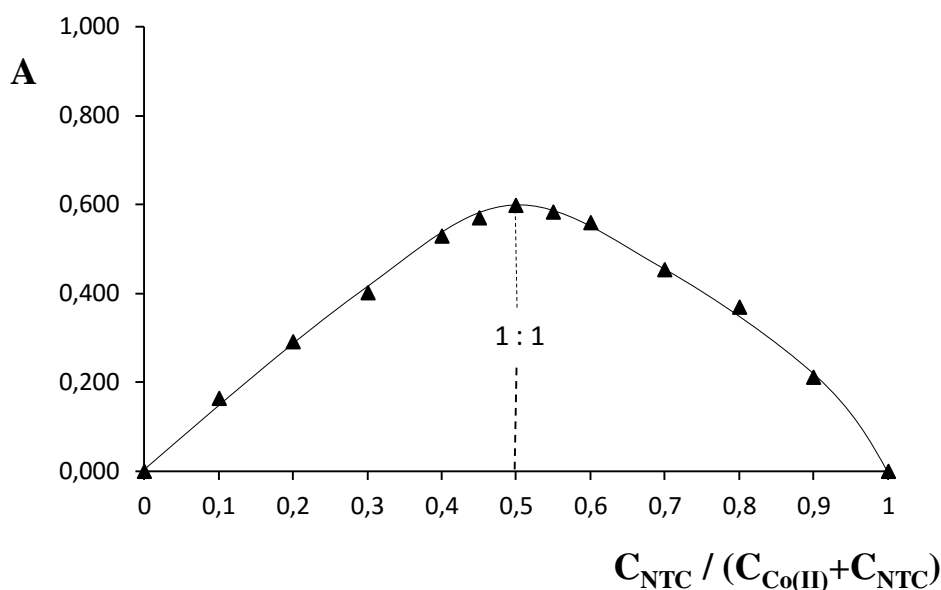
Фиг. 19. Молно отношение  $\text{Co(II)}:\text{NTC}$   
 по метода на Асмус  
 $C_{\text{Co(II)}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{PAR}} = 0,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$ .

**Таблица 6. Молно отношение  $Co(II):PAR$  (n) и  $Co(II):NTC$  (m) по метода на Асмус**

Екстракционна система	Стойности на квадрата на коефициента на корелация $R^2$ , даващ молните отношения 1, 2 и 3	
	$Co(II):PAR$	$Co(II):NTC$
$Co(II)-PAR-NTC-H_2O-CHCl_3$	$R^2 = 0,9525$ ( n = 1 ) $R^2 = \mathbf{0,9946}$ ( n = 2 ) $R^2 = 0,9258$ ( n = 3 )	$R^2 = \mathbf{0,9975}$ ( m = 1 ) $R^2 = 0,8954$ ( m = 2 ) $R^2 = 0,8141$ ( m = 3 )

Установените експериментално молни отношения на взаимодействие между компонентите в екстракционната система са представени с черен шрифт.

От анализа на получените зависимости на Фиг. 16÷19 следва, че молното отношение е:  $Co(II) : PAR = 1 : 2$  и  $Co(II) : NTC = 1 : 1$ . Молното отношение  $Co(II) : NTC = 1 : 1$  е потвърдено и по независим метод – метода на изомоларните серии (Фиг. 20) [11].



Фиг. 20. Молно отношение  $Co(II):NTC$  по метода на изомоларните серии  
 $C_{Co(II)} + C_{NTC} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $C_{PAR} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH = 6,0$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$ .

### 2.2.2. Екстракционна система

#### $Co(II) - PAR - DTS$ (NBT, BTC) – $H_2O - CHCl_3$

Проведени са експерименти за получаване и охарактеризиране на йонни асоциати, образувани между анионния хелат на  $Co(II)$  с  $PAR$  и катиони на дитетразолиевите соли  $DTS$  (NBT и BTC) с цел да се проследи

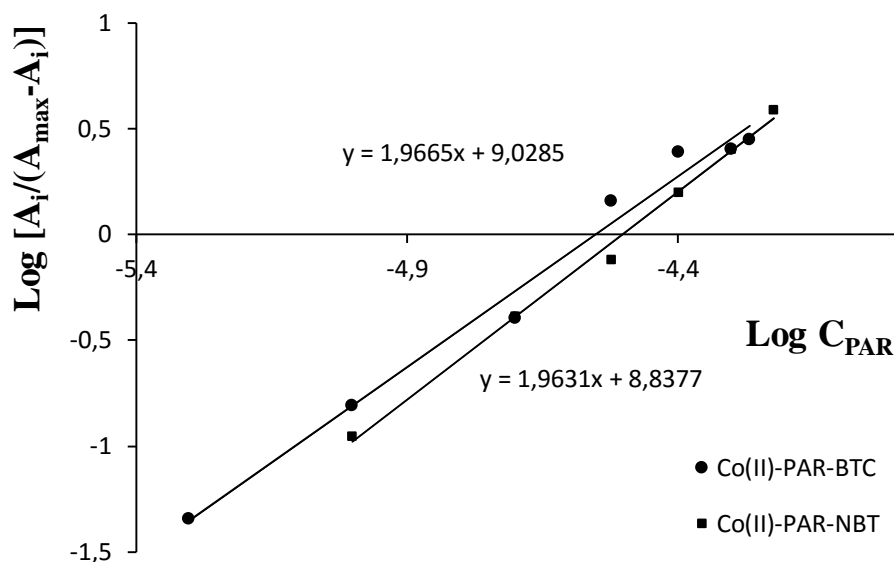
влиянието на заместителите в молекулите на *DTS* върху екстракцията на тройните йонно-асоциирани комплекси.

Обобщени, оптималните условия за екстракция на изследваните тройни йонно-асоциирани комплекси *Co(II)–PAR–DTS* (*BTC*, *NBT*) са представени на Таблица 7.

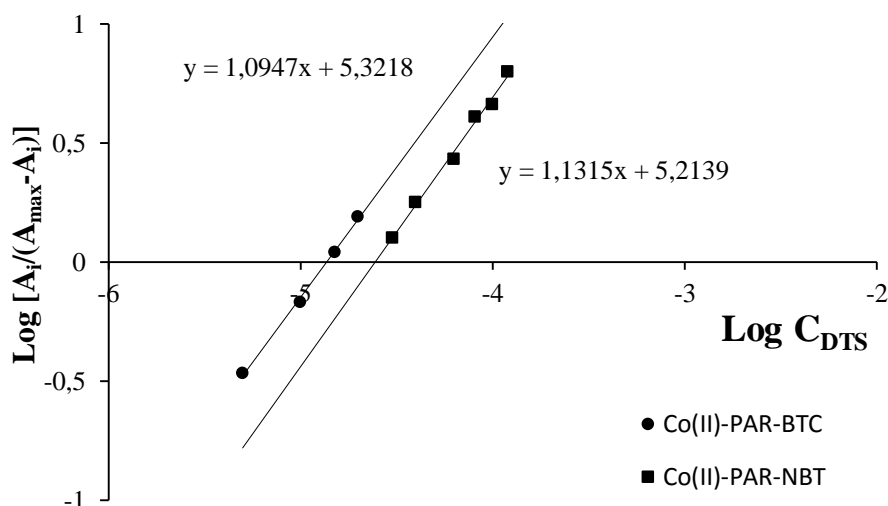
**Таблица 7. Оптимални условия на екстракция за системата *Co(II) – PAR –DTS* (*BTC*, *NBT*) – *H<sub>2</sub>O* – *CHCl<sub>3</sub>***

<i>Екстракционна система</i>	$\lambda_{max}$ , <i>nm</i>	<i>pH</i>	<i>t</i> , <i>s</i> <i>не по-малко от</i>	<i>Кратен излишък на DTS</i>	<i>Кратен излишък на PAR</i>
<i>Co(II)–PAR–BTC–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub></i>	520	5,0÷6,0	30	9,4	5,9
<i>Co(II)–PAR–NBT–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub></i>	520	4,5÷5,2	30	15,5	9,4

Молните отношения *Co(II):PAR* и *Co(II):DTS* са определени по метода на Асмус [11] и метода на изместване на равновесието [10]. Резултатите са представени на Фиг. 21 и Фиг. 22 и на Таблица 8.



**Фиг. 21. Молно отношение *Co(II):PAR* по метода на изместване на равновесието**  
 $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{BTC}=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{NBT}=2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



Фиг. 22 Определяне на молното отношение  $Co(II):DTS$  по метода на изместване на равновесието  $C_{Co(II)}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{PAR}=1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

**Таблица 8. Молно отношение  $Co(II):PAR$  (n) и  $Co(II):DTS$  (m) по метода на Асмус**

Екстракционна система	Стойност на квадрата на коефициента на корелация $R^2$ , даващ молните отношения 1, 2 и 3	
	$Co(II):PAR$	$Co(II):DTS$
$Co(II)-PAR-BTC-H_2O-CHCl_3$	$R^2 = 0,9393$ (n = 1)	<b><math>R^2 = 0,9918</math> (m = 1)</b>
	<b><math>R^2 = 0,9953</math> (n = 2)</b>	$R^2 = 0,9565$ (m = 2)
	$R^2 = 0,8716$ (n = 3)	$R^2 = 0,8886$ (m = 3)
$Co(II)-PAR-NBT-H_2O-CHCl_3$	$R^2 = 0,9564$ (n = 1)	<b><math>R^2 = 0,9928</math> (m = 1)</b>
	<b><math>R^2 = 0,9877</math> (n = 2)</b>	$R^2 = 0,9714$ (m = 2)
	$R^2 = 0,8886$ (n = 3)	$R^2 = 0,9239$ (m = 3)

Експериментално установените молни отношения на взаимодействие между компонентите в екстракционните системи, в таблицата са представени с черен шрифт.

Анализа на графичните зависимости (Фиг. 21 и Фиг. 22) и данните на Таблица 8 потвърди молното отношение между компонентите в йонните асоциати:  $Co(II) : PAR = 1 : 2$  и  $Co(II) : DTS (BTC, NBT) = 1 : 1$ .

### 2.2.3. Екстракционна система $Co(II) - TAR - DTS (NBT, BTC, NTC) - H_2O - CHCl_3$

Проследено е влиянието на промяната на лиганда в хелатния комплексен анион на  $Co(II)$ , (лигандът  $PAR$  е заменен с  $TAR$ ), върху екстракцията на йонните асоциати с участие на дитетразолиеви соли.



На Таблица 9 са представени оптималните условия на екстракция за системата  $Co(II) - TAR - DTS (BTC, NBT, NTC) - H_2O - CHCl_3$

**Таблица 9. Оптимални условия на екстракция за системата  $Co(II) - TAR - DTS (BTC, NBT, NTC) - H_2O - CHCl_3$**

Екстракционна система	$\lambda_{max}$ , nm	pH	t, s не по-малко от	Кратен излишък на DTS	Кратен излишък на TAR
Co(II)-TAR-BTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	520	5,0÷5,5	90	2,9	4,7
Co(II)-TAR-NBT-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	520	5,0÷6,0	90	5,9	7,1
Co(II)-TAR-NTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	520	4,7÷6,0	90	7,1	8,2

Молното отношение между компонентите в йонните асоциати:  $Co(II) : TAR = 1 : 2$  и  $Co(II) : DTS (BTC, NBT, NTC) = 1 : 1$ , са определени чрез приложение на метода на Асмус [11] и метода на изместване на равновесието [10].

• **Равновесни константи, фактор на извличане и моларна абсорбируемост**

Стойностите на равновесните константи, характеризиращи равновесията във водната фаза и разпределението на йонния асоциат  $Co(II)-H_2R (PAR, TAR)-DTS$  между водната и органична фази, са показани на Таблица 10.

**Таблица 10. Равновесни константи, фактор на извличане и моларна абсорбируемост**

Равновесни константи	Тройни йонно-асоциирани комплекси $Co(II)-H_2R (PAR, TAR)-DTS (NTC, BTC, NBT)$					
	$Co(II)-PAR-NTC$	$Co(II)-PAR-BTC$	$Co(II)-PAR-NBT$	$Co(II)-TAR-NTC$	$Co(II)-TAR-BTC$	$Co(II)-TAR-NBT$
$Log \beta$	4,7±0,3 <sup>a</sup>	5,0±0,3 <sup>a</sup>	4,7±0,2 <sup>a</sup>	5,1±0,3 <sup>a</sup>	5,6±0,4 <sup>a</sup>	5,4±0,2 <sup>a</sup>
	4,3±0,2 <sup>b</sup>	4,8±0,2 <sup>b</sup>	4,9±0,2 <sup>b</sup>	4,9±0,3 <sup>b</sup>	5,2±0,2 <sup>b</sup>	5,3±0,2 <sup>b</sup>
	4,2±0,2 <sup>c</sup>	5,1±0,2 <sup>c</sup>	4,9±0,1 <sup>c</sup>	5,0±0,6 <sup>c</sup>	5,8±0,6 <sup>c</sup>	5,3±0,6 <sup>c</sup>
	4,3±0,2 <sup>d</sup>	4,8±0,3 <sup>d</sup>	4,8±0,3 <sup>d</sup>	4,8±0,9 <sup>d</sup>	5,4±0,7 <sup>d</sup>	5,8±0,7 <sup>d</sup>
$Log K_D$	1,02±0,01	1,41±0,02	0,96±0,01	1,37±0,01	1,35±0,02	1,16±0,01
$Log K_{ex}$	5,7±0,3 <sup>e</sup>	6,4±0,3 <sup>e</sup>	5,7±0,2 <sup>e</sup>	6,5±0,3 <sup>e</sup>	7,0±0,4 <sup>e</sup>	6,6±0,2 <sup>e</sup>
	5,3±0,2 <sup>f</sup>	6,2±0,2 <sup>f</sup>	5,9±0,2 <sup>f</sup>	6,3±0,3 <sup>f</sup>	6,6±0,2 <sup>f</sup>	6,5±0,2 <sup>f</sup>
	5,3±0,3 <sup>g</sup>	6,2±0,3 <sup>g</sup>	5,8±0,3 <sup>g</sup>	6,2±0,9 <sup>g</sup>	6,8±0,7 <sup>g</sup>	7,0±0,7 <sup>g</sup>
$R, \%$	91,3±0,1	95,6±0,1	89,9±0,1	95,7±0,1	95,1±0,1	92,8±0,2

<sup>a</sup> изчислено по метода на Холм-Лангмир

<sup>b</sup> изчислено по метода на Харвей-Манинг

<sup>c</sup> изчислено по метода на изместване на равновесието

<sup>d</sup> изчислено по метода на Комар-Толмачев

<sup>e</sup> изчислено по уравнението  $K_{ex} = \log \beta + \log K_D$  ( $\beta$  е изчислена по метода на Холм-Лангмир)

<sup>f</sup> изчислено по уравнението  $K_{ex} = \log \beta + \log K_D$  ( $\beta$  е изчислена по метода на Харвей-Манинг)

<sup>g</sup> изчислено по уравнението  $K_{ex} = \log \beta + \log K_D$  ( $\beta$  е изчислена по метода на Комар-Толмачев)

- **Аналитични характеристики**

Аналитичните характеристики на изследваните екстракционни системи са представени на Таблица 11.

**Таблица 11. Аналитични характеристики на екстракционни системи  $Co(II)-H_2R (PAR, TAR)-DTS-H_2O-CHCl_3$**

Екстракционна система	Аналитични характеристики					
	Истинска моларна абсорбируемост $\epsilon$ , $L mol^{-1} cm^{-1}$	Привидна моларна абсорбируемост $\epsilon'$ , $L mol^{-1} cm^{-1}$	Закон на Беер, $\mu g mL^{-1}$	Чувствителност по Сендел (SS), $ng cm^{-2}$	Откриваем минимум (LOD), $\mu g mL^{-1}$	Определяем минимум (LOQ), $\mu g mL^{-1}$
Co(II)-PAR-NTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$(4,6 \pm 0,1) \times 10^4$	$(4,8 \pm 0,3) \times 10^4$	до 1,6	1,22	0,05	0,16
Co(II)-PAR-BTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$(6,4 \pm 0,3) \times 10^4$	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^4$	до 2,2	1,02	0,32	1,07
Co(II)-PAR-NBT-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^4$	$(5,7 \pm 0,2) \times 10^4$	до 2,2	1,04	0,19	0,65
Co(II)-TAR-NTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$(4,3 \pm 0,3) \times 10^4$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^4$	до 1,6	1,35	0,03	0,11
Co(II)-TAR-BTC-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^4$	$(4,4 \pm 0,2) \times 10^4$	до 1,8	1,35	0,09	0,31
Co(II)-TAR-NBT-H <sub>2</sub> O-CHCl <sub>3</sub>	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^4$	$(4,8 \pm 0,1) \times 10^4$	до 1,8	1,22	0,12	0,40

#### 2.2.4. Обобщение и изводи

От проведеното екстракционно-спектрофотометрично изследване с цел получаване и охарактеризиране на тройни йонно-асоциирани комплекси, образувани между анионните хелати на  $Co(II)$  с азопроизводните на резорцинола  $H_2R (PAR, TAR)$  и с участие на дитетразолиеви катиони, могат да се направят следните обобщения и изводи:

1. Във водната фаза, червено оцветени анионни хелати на  $Co(II)$  с азопроизводните на резорцинола  $H_2R (PAR, TAR)$  образуват с обемистите дитетразолиевите катиони  $DTS^{2+}$  йонни асоциати, които количествено се извличат в органичната фаза.

2. Установени са оптималните условия на екстракция, необходими за максимално извличане на тройните йонно-асоциирани комплекси в органичната фаза.

3. При установените оптимални условия на екстракция, чрез утвърдени в химичната практика методи, са определени молните отношения на взаимодействие между компонентите в йонните асоциати:



4. Молното отношение на взаимодействие  $Co(II):DTS=1:1$  е потвърдено и по независим метод (метод на изомоларните серии), приложен за екстракционната система  $Co(II) - PAR - DTS (NTC) - H_2O - CHCl_3$

5. Въз основа на установените молните отношения са предложени схема на образуване на йонните асоциати, разпределението им между водната и органични фази и екстракцията им в хлороформ и е предложена обща формула на тройните йонно-асоциирани комплекси  $[DTS][Co^II R_2]$ .

6. Азопроизводните на резорцинола  $H_2R (PAR, TAR)$  оказват влияние върху свойствата на анионните хелати на кобалта. Получените тройни йонно-асоциирани комплекси с участие на  $TAR$  са с по-добри показатели.

7. Вида на заместителите в молекули на дитетразолиевите соли влияят върху свойствата на получените асоциати. Наличието на заместители в молекулите на дитетразолиевите соли ( $BTC$  и  $NTC$ ) стабилизират йонните асоциати във водната фаза и повишават екстрахируемостта им (Таблица 10 и Таблица 11).

### 3. Възможности за приложение на изследваните екстракционни системи в химичния анализ

Аналитичните характеристики и стойностите на фактора на извличане на изследваните в дисертационната работа 14 екстракционни системи (Таблицы 4, 5, 10 и 11) показват, че те са приложими в спектрофотометричния анализ за количествено определяне на кобалт в подходящи обекти.

От анализа на данните следва, че тройните йонно-асоциирани комплекси  $Co(II)-TAR-MTT$ ,  $Co(II)-TAR-TV$ ,  $Co(II)-PAR-BTC$ ,  $Co(II)-TAR-NTC$  и  $Co(II)-TAR-BTC$  са с по-добра екстрахируемост в сравнение с останалите йонни асоциати. Изборът на екстракционна система, обаче е съобразен и със себестойността на тетразолиевата сол. Посоченото дава основание за екстракционно-спектрофотометрично изследване на възможността за приложение на системата  $Co(II)-TAR-MTT-H_2O-CHCl_3$  за количествено определяне на кобалт във витамин  $B_{12}$  и сплав от типа "Stellite"6.

При оптималните условия на екстракция за системата  $Co(II) - TAR - MTT - H_2O - CHCl_3$  е изследвано влиянието на странични йони и реактиви върху количествената екстракция на  $5 \mu g Co(II)$  под формата на троен йонно-асоцииран комплекс. Резултатите са представени на Таблица 12.

**Таблица 12. Влияние на странични йони и реактиви  
върху екстракцията на *Co(II)*–*TAR*–*MTT***

<i>Странични йони и реактиви</i>	<i>Страничен йон и реактив μg/10 cm<sup>3</sup> водна фаза</i>	<i>Намерен <i>Co(II)</i>, μg</i>	<i>R, %</i>
Na <sup>+</sup>	10 000	4,86	97,16
K <sup>+</sup>	10 000	4,92	98,32
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 000	5,07	101,48
Mg <sup>2+</sup>	8 000	5,15	103,01
Ca <sup>2+</sup>	10 000	5,14	102,75
Sr <sup>2+</sup>	7 500	5,06	101,12
Ba <sup>2+</sup>	2 500	5,05	100,93
Al <sup>3+</sup>	45	5,25	105,04
Cu <sup>2+</sup>	5	4,76	95,18
Zn <sup>2+</sup>	50	4,69	93,88
Cd <sup>2+</sup>	90	5,24	104,88
Ni <sup>2+</sup>	5	4,86	97,22
Fe <sup>2+</sup>	30	2,78	55,55
Fe <sup>3+</sup>	10	6,69	133,81
Mn <sup>2+</sup>	750	5,15	102,92
Cr <sup>3+</sup>	30	5,18	103,64
Cr(VI)	500	4,74	94,82
V(V)	5	8,11	162,22
V(IV)	55	7,79	155,77
Mo(VI)	10 000	4,94	98,83
W(VI)	10 000	5,08	101,55
F <sup>-</sup>	9 500	5,11	102,12
Cl <sup>-</sup>	10 000	4,78	95,68
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	550	4,90	98,04
SCN <sup>-</sup>	4 500	4,70	93,92
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 000	5,09	101,81
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4 800	4,96	99,24
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6 500	5,10	101,93
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8 500	4,89	97,77
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	5 500	4,83	96,66
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	8 000	4,74	94,87
L-ascorbic acid	550	5,19	103,85

Като оценка за пречещ ефект е прието отклонение по-голямо от ±3%. От представените резултати може да се направи извод, че Al(III), Fe(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), V(V) и Cd(II) в концентрации по-високи от посочените пречат на количественото извличане на кобалта. Fe(II) се окислява и пречещото действие на Fe(III) и Al(III) се отстранява чрез утаяване с NH<sub>3</sub>. След екстракция с дитизон при рН=8,0 в хлороформ, дитизонатите на Cd(II), Zn(II) и Co(II) преминават в органичната фаза. При реекстракция с разтвор на солна киселина (рН=2,0÷3,0), дитизонатите на Cd(II) и Zn(II) се разлагат и органичния слой се анализира за *Co(II)* [18, 19]. Върху количествената екстракция на *Co(II)* оказват влияние Ni(II) и Cu(II), в концентрации по-високи от посочените. V(V) пречи на определянето на *Co(II)*.

### Определяне на кобалт във витамин В<sub>12</sub>

Анализирани са ампули от 1 mL инжекционен разтвор, производство на фармацевтична фирма Sopharma – България, със сертификат за съдържание 1000 µg/mL витамин В<sub>12</sub> – C<sub>63</sub>H<sub>88</sub>Co(II)N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>P. Изчисленото съдържание на кобалта в него е 43,5 µg mL<sup>-1</sup>.

Ампулата от 1 mL витамин В<sub>12</sub>, се прехвърля количествено в бехерова чаша с обем 50 mL и внимателно се прибавят 10 mL к. HNO<sub>3</sub> и 1 mL к. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Така приготвена пробата се нагрива, като първоначално нагриването се извършва при ниска температура, а след това, температурата се повишава до изпаряване на киселините (поява на бели пари от SO<sub>3</sub>). Остатъкът се разтваря в дестилирана вода, нагрива се внимателно и се прехвърля количествено в мерителна колба от 50 mL [20]. От нея се взема аликвотна част от 3 mL и се анализира при оптималните условия на екстракция за системата *Co(II)–TAR–MTT–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub>*.

По описания начин са разработени 10 проби от витамин В<sub>12</sub>, като паралелно с тях, се разработват празни проби и проби със стандартно съдържание на кобалт 43,5 µg mL<sup>-1</sup>. Резултатите са представени на Таблица 13.

Резултатите от анализа са обработени при статистическа сигурност 95%. Съдържанието на витамин В<sub>12</sub> е (1003±24) µg във взетите от 1 mL проби и съвпада със съдържанието на витамин В<sub>12</sub> (1000 µg mL<sup>-1</sup>) означено в сертификата.

Две от разработените проби са анализирани и по метода на атомно-абсорбционната спектрофотометрия. Получените резултати за кобалт, преизчислени като витамин В<sub>12</sub> (1032±31) µg mL<sup>-1</sup>, са статистически неразличими от тези по екстракционно-спектрофотометричния метод. Направените изследвания показват, че предлаганият метод може да бъде приложен за определяне на чистотата на инжекционните форми на витамин В<sub>12</sub>.

**Таблица 13. Изчислени стойности при определяне на кобалт във витамин В<sub>12</sub>**

<i>Проба №</i>	<i>Съдържание на кобалт µg mL<sup>-1</sup></i>	<i>Преизчислен кобалт като витамин В<sub>12</sub>, µg mL<sup>-1</sup></i>
1	44,2	1010
2	42,8	989
3	43,8	1030
4	43,6	1009
5	41,9	981
6	43,1	991
7	44,3	1021
8	45,2	1000
9	45,3	993
10	43,5	1002

### II.3.2. Определяне на кобалт в сплави от типа “Stellite”6

Сплавите от типа “Stellite”6 имат следния състав:

“Stellite”6: Co – 56%; Cr – 27÷32%; W – 4÷6%; C – 0,9÷1,4%; Ni, Fe, Mn, Si < 1%; данни от Интернет – сертификат “Deloro Stellite”, Великобритания.

“Stellite”6: Co – 56%; Cr – 28%; W – 14%; C – 1%; Ni, Fe, Mn, Si < 1%. Сплавта и данните за състава ѝ са предоставени от ХТМУ – София. Сплавта е разработена по следния начин:

0,1000 g сплав се разтварят в 10 mL к.НCl и к.НNO<sub>3</sub> (3:1), след което разтворът се изпарява до сухо. Към сухия остатък се добавят 5 mL HCl (1:1) и полученият разтвор отново се изпарява до сухо. След охлаждане, сухият остатък се разтваря във вода и се прехвърля в мерителна колба от 1000 mL. От този разтвор се взема аликвотна част и кобалтът се определя при оптимални условия на екстракция за системата *Co(II)–TAR–MTT–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub>*. Фотометрирането на анализираната проба се извършва спрямо празна.

От сплавта са анализирани 10 проби. Резултатите от направения анализ (Таблица 14) са обработени при статистическа сигурност 95%. Установеното съдържание на кобалт е (56±2)%.

**Таблица 14. Съдържание на кобалт в сплав тип “Stellite”6**

Проба №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Съдържание на кобалт, %	55,8	56,1	56,8	56,5	54,2	54,9	57,9	58,3	55,7	55,9

Получените резултати от анализиранияте обекти показват, че екстракционната система *Co(II)–TAR–MTT–H<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub>* може да бъде приложена в химичния анализ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дисертационната работа спектрофотометрично са изследвани 14 екстракционни системи:

- ❖  $Co(II) - PAR - TTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - INT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - MTT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - TV - H_2O - CHCl_3$
  
- ❖  $Co(II) - TAR - TTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - INT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - MTT - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - TV - H_2O - CHCl_3$
  
- ❖  $Co(II) - PAR - NTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - BTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - PAR - NBT - H_2O - CHCl_3$
  
- ❖  $Co(II) - TAR - NTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - BTC - H_2O - CHCl_3$
- ❖  $Co(II) - TAR - NBT - H_2O - CHCl_3$

В резултат на проведеното екстракционно-спектрофотометрично изследване е изпълнена целта на дисертационната работа. Получени и охарактеризирани са тройни йонно-асоциирани комплекси, образувани между анионните хелати на  $Co(II)$  с азопроизводни на резорцинола  $H_2R$  ( $PAR$ ,  $TAR$ ) и обемисти органични катиони на монотетразолиевите  $TS$  ( $TTC$ ,  $INT$ ,  $MTT$ ,  $TV$ ) или дитетразолиевите  $DTS$  ( $NTC$ ,  $BTC$ ,  $NBT$ ) соли. По-важните резултати и изводи от изследванията са:

Получените във водна фаза тройни йонно-асоциирани комплекси се извличат добре в хлороформ. Екстракцията протича бързо, в един сравнително широк рН интервал, което е предпоставка за експресност и възпроизводимост на количествените изследвания.

При установените оптимални условия на екстракция, с помощта на утвърдени в химичната практика независими методи, са определени молните отношения на взаимодействие между компонентите в изследваните асоциати:

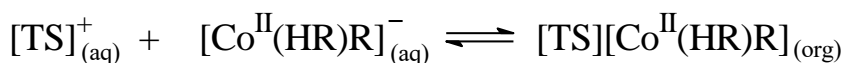
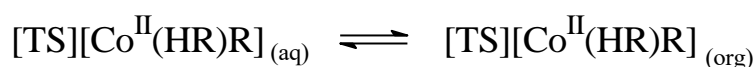
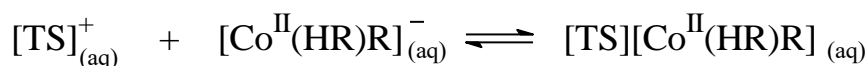


Въз основа на определените молни отношения са предложени формули на йонно-асоциираните комплекси с участие на:

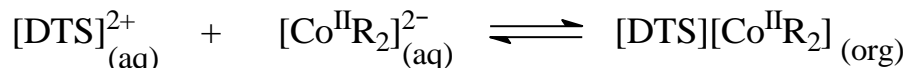
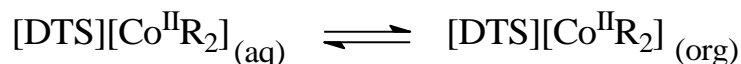
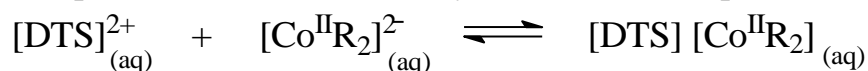
- монотетразолиеви соли **TS** (*TTC, INT, MTT, TV*)  
 $[TS][Co^{II}(HR)R]$ ,  
 $[TS][Co^{III}R_2]$
- дитетразолиеви соли **DTS** (*NTC, BTC, NBT*)  
 $[DTS][Co^{II}R_2]$

Предложени са схеми на образуване на йонните асоциати във водната фаза и разпределението им между две несмесващи се течни фази в:

- екстракционните системи с участие на монотетразолиеви соли:



- екстракционните системи с участие на дитетразолиеви соли



Екстракционният процес е количествено охарактеризиран чрез равновесните константи  $K_{ex}$ ,  $K_D$ ,  $\beta$  и факторът на извличане  $R$ , характеризиращи екстракционното равновесие на изследваните асоциати.

От количествените показатели на екстракция на йонно-асоциираните комплекси следва, че заместителите, както в молекулите на азопроизводните на резорцинола  $H_2R$  (*PAR, TAR*), така и в катионната част на йонните асоциати, влияят върху екстракционното равновесие. По-добри екстракционни характеристики се постигат при тройните йонно-асоциирани комплекси с участие на **TAR**. Заместителите в молекулите на тетразолиеви соли повишават екстрахируемостта на йонните асоциати и чувствителността на определяне.

Аналитичните характеристики на екстракционните системи показват, че количественото извличане на **Co(II)** под формата на йонен асоциат в органичната фаза е с достатъчно висока чувствителност и точност, характерни за йонно-асоциираните комплекси. Екстракционните системи могат да бъдат приложени в спектрофотометричния анализ за количествено определяне на кобалт в подходящи обекти.



След изпълнената в дисертационната работа цел, екстракционно-спектрофотометрично е изследвана и възможността за приложение на системата  $Co(II)-TAR-MTT-H_2O-CHCl_3$  за количествено определяне на кобалт във витамин В<sub>12</sub> и сплав от типа “Stellite”6. Изследвано е влиянието на странични йони върху екстракцията на  $Co(II)$  под формата на троен йонно-асоцииран комплекс в системата  $Co(II)-TAR-MTT-H_2O-CHCl_3$ . Получените резултати от количественото определяне на кобалт във витамин В<sub>12</sub> и сплав от типа “Stellite”6 потвърдиха приложимостта на екстракционните системи за количествено определяне на кобалт в подходящи обекти.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А., Иванов В., *Журнал Аналитической Химии*, 1963, 18, p. 208-215
2. Бусев А., Иванов В., Немцава Ж., *Журнал аналитической химии*, 1968, 13(2), p. 511-515
3. Ivanov V. M., Ershova N. I., Figurovskaya V. N., Ivanov AV, *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 56(2), p. 143-148
4. Pollard F., Hanson P., Geary W., *Analytica Chimica Acta*, 1959, 20, p. 26-31
5. Мамулия С. Г., Пятницкий И. В., Коломиец Л. Л., *Журнал аналитической химии*, 1980, 35, p. 1306-1309
6. Široki M., Marić L., Štefanac Z., Herak M., *Analytica Chimica Acta*, 1975, 75(1), p. 101-109
7. Yotsuyanagi T., Yamashita R., Aomura K., *Analytical Chemistry*, 1972, 44(6), p. 1091-1093
8. Pyatnitskii I., *Analytical Chemistry of Cobalt*, Nauka, Moscow, 1965, p. 27
9. Sizonenko N., Gudzenko L., *Zavodskaya Laboratoriya*, 1985, 51(9), p. 64
10. Zhiming Z., Dongsten M., Cunxiao Y., *Journal of Rare Earths*, 1997, p. 216-219
11. Bulatov M. I., Kalinkin I., *Practical Manual of Photocolorimetric and Spectrophotometric Methods of Analysis*, Khimiya, Leningrad, 1972, p. 239-301
12. Holme A., Langmyhr F., *Analytica Chimica Acta*, 1966, 36, p. 383-391
13. Harvey A. E., Manning D. L., *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(10), p. 4488-4493
14. Гавазов К. Б., Димитров А. Н., Лекова В. Д., *Успехи химии*, 2007, 76(2) p. 187-198
15. Dimitrov A., Lekova V. D., Gavazov K. B., Boyanov B. S., *Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 62(2), p. 122-125
16. Genç F., Gavazov K. B., Türkyilmaz M., *Central European Journal of Chemistry*, 2010, 8(2), p. 461-467
17. Anderson J. L., Armstrong D. W., Wei G. T., *Analytical Chemistry*, 2006, 78(9), p. 2892-2902
18. Marczenko Z., *Spectrophotometric determination of elements*, Horwood, Chichester, 1976
19. Марченко З., Мойски М., Касюра К., *Журнал аналитической химии*, 1967, 22(12), p. 1805-1807
20. Toral M. I., Richter P., Silva L., *Talanta*, 1993, 40(9), p. 1405-1409

### **Списък на научните публикации по дисертационния труд**

1. Divarova V., Gavazov K., Lekova V., Dimitrov A.  
*Spectrophotometric investigation on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4(2-Pyridylazo)resorcinol and tetrazolium salts*  
Chemija, 24 (2), (2013), 81-87
2. Divarova V., Racheva P., Lekova V., Gavazov K., Dimitrov A.  
*Spectrophotometric determination of cobalt(II) in a liquid-liquid extraction system containing 4(2-Thiazolylazo)resorcinol and 2,3,5-triphenyl-2H-tetrazolium chloride*  
J. Chem. Technol. Metall., 48 (6), (2013), 623-630
3. Divarova V., Lekova V., Racheva P., Stojnova K., Dimitrov A.  
*Ternary ion-association complexes of cobalt with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and tetrazolium salts*  
Acta Chim. Slov., 61 (4), (2014), 813-818
4. Divarova V., Stojnova K., Racheva P., Lekova V., Dimitrov A.  
*Liquid-Liquid Extraction of Ion-association Complexes of Cobalt(II)–4-(2-Pyridylazo)resorcinol with Ditetrazolium Salts*  
J. Serb. Chem. Soc., 80(2), (2015), 179-186

### **Участие в постерна сесия на научни форуми**

1. Divarova V., Racheva P., Lekova V., Gavazov K.  
*Spectrophotometric determination of cobalt in a liquid-liquid extraction system*  
Anniversary Scientific Conference with International Participation, 60 Years UCTM, June 4-5, 2013, Sofia, book of abstracts I-15
2. Divarova V., K. Stojnova, P. Racheva, V. Lekova, A. Dimitrov  
*Extraction-spectrophotometric study of ion-association complex of cobalt(II)–4-(2-thiazolylazo)resorcinol with 2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-tetrazolium chloride*  
5<sup>th</sup> National Crystallographic Symposium with International Participation, September 25-27, 2014, Sofia, book of abstract P\_13
3. Divarova V., Stojnova K., Racheva P., Lekova V.  
*Investigation of the Equilibria in a Liquid-Liquid Extraction Systems containing Co(II), 4-(2-Pyridylazo)resorcinol and Monotetrazolium Salts*  
Научна сесия с международно участие, посветена на 70-годишнината на СУБ, 31.10.2014 г., гр. Пловдив, секция Естествени науки, стр.9

### **Участие в научни проекти**

1. НИ11-ХФ-007/27.05.2011 „Актуални и интердисциплинарни изследвания в областта на химията“, Фонд „Научни изследвания“ при ПУ „Паисий Хилендарски“, 2011/2012 г.

2. НИ13-ХФ-006/19.03.2013 „Експериментални, теоретични и методологични разработки за създаване на нови материали и технологии, насочени към опазване здравето на хората и околната среда“, Фонд „Научни изследвания“ при ПУ „Паисий Хилендарски“, 2013/2014 г.

### **Забелязани цитати**

#### **статия 1:**

##### Цитираци източници:

1. Залов А. З.

*Экстракционно-фотометрическое определение марганца(II) с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и аминокфенолами в природных и промышленных объектах*

Заводская лаборатория, 81(4), (2015) 17-21

2. Залов А. З.

*Экстракционно-фотометрическое определение марганца(II) с о-гидрокситиофенолом и аминокфенолами*

Заводская лаборатория, 2(1), (2015) 61-71

#### **статия 2:**

##### Цитиращ източник:

Lilko Dospatliev, Zvezdelina Yaneva

*Determination of Co(II) with iodinitetrazolium chloride (INT)*

Science & Technologies, IV (3), (2014), 31-35