

О МЕТОДАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

© Магеррамова Латафат Муса гызы

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Азербайджан, г. Баку; кандидат химических наук, преподаватель кафедры «Химия и технология неорганических веществ», afaq61@mail.ru

Аннотация. Марганец является переходным металлом с многогранным спектром применения в промышленных сплавах, особенно в нержавеющей сталях. Этот металл повышает прочность, работоспособность и износостойкость. Оксид марганца используется как окислитель; как добавка к каучуку; и в производстве стекла, удобрений и керамики. Сульфат марганца можно использовать как фунгицид. Марганец также является значимым элементом питания человека, который играет важную роль в метаболизме макроэлементов, формировании костей и системах защиты от свободных радикалов. Это важнейший компонент десятков белков и ферментов. Он содержится в основном в костях, а также в печени, почках и головном мозге. Учитывая высокую значимость марганца с точки зрения различных сфер, необходима разработка эффективных методов определения марганца в промышленных исследованиях, а также в лабораторной практике. Одним из таких методов является спектрофотометрический анализ. В связи с этим, в представленной статье рассмотрены результаты исследований в области спектрофотометрического определения марганца.

Ключевые слова: марганец, соли и оксиды, степень окисления, спектрофотометрический анализ, предел обнаружения, чувствительность по Сенделлу.

ABOUT METHODS OF SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE

© Magerramova Latafat Musa

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Azerbaijan, Baku; Candidate of Chemical Sciences, Lecturer at the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, afaq61@mail.ru

Abstract. Manganese is a transition metal with a wide range of applications in industrial alloys, especially in stainless steels. This metal increases strength, performance and wear resistance. Manganese oxide is used as an oxidizing agent; as an additive to rubber; and in the production of glass, fertilizers and ceramics. Manganese sulfate can be used as a fungicide. Manganese is also a significant human nutritional element that plays an important role in macronutrient

metabolism, bone formation, and free radical defense systems. It is an essential component of dozens of proteins and enzymes. It is found mainly in the bones, but also in the liver, kidneys and brain. Given the high importance of manganese in terms of various fields, it is necessary to develop effective methods for the determination of manganese in industrial research, as well as in laboratory practice. One such method is spectrophotometric analysis. In this regard, in the presented article, the results of research in the field of spectrophotometric determination of manganese are considered.

Key words: manganese, salts and oxides, oxidation state, spectrophotometric analysis, limit of detection, Sendell sensitivity.

Марганец в виде ферромарганца применяется для раскисления (удаления кислорода) стали при её плавке. Кроме того, он связывает серу, что также улучшает свойства сталей. Введение до 12—13 % Mn в сталь, иногда в сочетании с другими легирующими металлами, сильно упрочняет сталь, делает её твёрдой и сопротивляющейся износу и ударам. Такая сталь используется для изготовления шаровых мельниц, землеройных и камнедробильных машин, броневых элементов и т. д. В «зеркальный чугун» вводится до 20 % Mn. Сплав 83 % Cu, 13 % Mn и 4 % Ni (манганин) обладает высоким электросопротивлением, мало изменяющимся с изменением температуры. Поэтому его применяют для изготовления реостатов и пр. Марганец вводят в состав бронзы и латуни. Особенно марганец широко используется при изготовлении сплавов различного назначения. Учитывая высокую значимость марганца для промышленных нужд необходима разработка эффективных методов его определения в промышленных образцах. Одним из эффективных и наиболее распространенных методов определения марганца является спектрофотометрический анализ. В этой работе нами рассмотрены основные результаты исследований в области качественного и количественного определения марганца. Так, в работе [1] разработан простой метод определения следовых количеств марганца с использованием морфолина натрия и дитиокарбамата (Na-MDTC) в качестве хелатирующего агента методом экстракционной спектрофотометрии. Марганец (II) реагирует с МДТС в буфере ацетат натрия-гидроксид натрия с рН 8,0 и дает комплекс коричневого цвета. Поглощение экстрагированного комплекса в хлороформе измеряют при 510 нм. Метод чувствителен до 0,40 ppm, и он свободен от интерференции многих ионов металлов, таких как Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} . Количественные разработанные условия применяются для определения содержания марганца в образцах почв и растительных материалов.

Показано [2], что раствор марганца в гидроксиде натрия при смешивании с бруцином с последующим добавлением HCl дает розовый цвет, имеющий 1 мкг/мл в качестве визуального предела идентификации и максимальное поглощение при 475 нм. Эта цветная реакция была разработана для спектрофотометрического определения марганца в мельчайших количествах. Сообщается максимально допустимый предел других катионов и анионов.

Изучен простой и чувствительный спектрофотометрический метод определения марганца(II) с использованием о-гидроксигидрохинонефталеина (Qn.Ph.) и хлорида тетрадецилдиметилбензиламмония (зефирамин). Метод можно использовать в диапазоне концентраций 0 - 4,0 мкг/мл марганца(II), где чувствительность по Сэнделлу составляла 0,00038 м/см² при 535 нм и применялась для определения марганца(II) в водопроводной воде и сточных водах [3].

Цель работы [4] заключалась в разработке проточно-спектрофотометрического метода определения марганца в стали, основанного на электрохимическом окислении Mn(II) в Mn(VII) на поверхности Pt-электрода за счет каталитического действия Ag(I). Стадия оперативного окисления была достигнута путем подачи образца и раствора электролита непосредственно в электролитическую ячейку. После электролиза инъект гомогенизировали барботированием воздуха. Полученные перманганат-ионы пропускали через спектрофотометр, где контролировали поглощение при 545 нм. Было исследовано влияние постоянного тока, концентрации серебра, времени, скорости потока, концентрации и состава электролита-носителя. Постоянный ток и содержание серебра оказались наиболее значимыми параметрами. Для определения марганца в диапазоне 5,00 - 150 мг/л ($r = 0,9998$) и времени электролиза 60 с, производительность по образцу составила 20 ч⁻¹. Точность оценивалась путем анализа десяти стандартных образцов стали. Результаты точны (RSD < 3%) и согласуются с сертифицированными значениями эталонных материалов и стандартными методами при доверительном уровне 95%.

В работе [5] разработан простой, быстрый, чувствительный и селективный метод спектрофотометрического определения марганца(II). Реагент 2-аминоацетофенон изоникотиноилгидразон (2-ААИНГ) дает водорастворимый комплекс зеленоватого цвета в водной среде ДМФ с марганцем(II). Комплекс Mn(II)-2ААИНН проявляет максимальное поглощение при 435 нм в диапазоне pH 9,0-10,0, где реагент показывает незначительное поглощение. Следовательно, аналитические исследования проводились при 435 нм, абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу составляли $1,49 \times 10^4$ л/моль.

См и $3,5 \times 10^{-3}$ мкг/см² соответственно. Закон Бера соблюдается в диапазоне 0,1373-2,746 мкг/мл. Состав комплекса имеет соотношение 1:1 и константу стабильности комплекса рассчитана как $2,7 \times 10^{11}$. Также учитывалось влияние различных ионов. Настоящий метод применялся для определения марганца в водопроводной воде, легированных сталях и растительных образцах.

Сообщается [6], что марганец (Mn) является основным окислительно-восстановительным элементом в морских отложениях и играет важную роль в биогеохимических циклах углерода, азота, фосфора или микроэлементов. Круговорот марганца в морских отложениях характеризуется чередованием процессов окисления и восстановления в зависимости от физико-химических и биологических условий: таким образом, оценка количественного определения и состава марганца является важным вопросом для понимания окислительно-восстановительных реакционно-транспортных процессов в осадочных отложениях. Твердые фазы Mn можно определить с помощью методов химической экстракции, которые позволяют селективное выщелачивание фракций Mn, определенных в ходе эксплуатации. Оксиды и оксигидроксиды Mn экстрагируют выщелачивающим раствором аскорбата, тогда как все (оксигидр-)оксиды Mn и Mn, связанный с карбонатами, экстрагируют HCl. Существующий спектрофотометрический метод позволяет количественно определять Mn, растворенный в (морской) воде. Авторы работы представляют модифицированную версию, которая позволяет измерять Mn в подкисленных матрицах, включая растворы аскорбата и HCl. Металлическое замещение происходит между комплексом Cd-ТСРР и Mn при pH 7,5–8,0 с имидазолом в качестве катализатора. Они предложили использовать раствор NaHCO₃ для разбавления образцов, чтобы они находились в необходимом диапазоне pH для выполнения замены металла. Этим методом определяли концентрации Mn(II,III) в стандартных

растворах с точностью до 3% в диапазоне концентраций 0,5–80 мкМ. Методика успешно применена для определения Mn в подкисленных поровых водах и в последовательных экстракциях аскорбата и HCl из илистых отложений Бискайского залива. Результаты спектрофотометрии хорошо согласуются с результатами атомно-абсорбционной спектрометрии, подтверждая правильность предлагаемого метода.

Для определения растворенного марганца в морской воде разработан спектрофотометрический метод с использованием комплексообразователя 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) [7]. Предел обнаружения приблизительно 22 нМ был получен, когда анализы проводились на месте с помощью погружного химического анализатора (сканера). Формирование цвета было быстрым (менее 1 с), что позволило использовать этот метод в системах с инъекцией потока и в системах с непрерывным потоком. Исследование возможных помех показало, что единственным существенным препятствием для определения марганца в морской воде (гидротермальные шлейфы) было железо. Для маскировки этого вмешательства использовали специфичный для железа хелатирующий агент десферриоксамин В. Температура и давление не оказывали отрицательного влияния на чувствительность метода, что позволяло применять его на месте на глубинах до 3000 м. Этот метод был протестирован путем измерения концентраций растворенного марганца на месте в подводных гидротермальных шлейфах с помощью сканера. Развертывание сканера над хребтом Хуан-де-Фука произвело первый анализ марганца в среде гидротермального шлейфа практически в реальном времени. Образцы эстуариев также были успешно проанализированы в лаборатории, и результаты были подтверждены независимым методом.

Показано [8], что марганец (II) образует комплекс желтого цвета с реагентом пиколинальдегидникотиноилгидразоном (ПАНГ), который можно количественно экстрагировать хлороформом в диапазоне pH 8,7–10,5. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 0,02–1,5 м.д. с максимумами поглощения при 385 нм. Было обнаружено, что молярная абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу экстрагированных частиц составляют $4,606 \times 10^4$ л/моль см и $1,19$ нг/см² соответственно. Изучена интерференция, вызванная различными ионами. Предлагаемый метод прост, быстр, точен, чувствителен и применен для разделения и определения Mn(II) в синтетических смесях и реальных образцах.

Разработан новый метод определения марганца [9]. Метод основан на окислении реагента кислотным фуксином для марганца (VII), что приводит к обесцвечиванию реактива. Определение марганца проводят спектрофотометрически в присутствии висмута натрия. Закон Бера соблюдался от 0 до 1,3 мкг/мл для концентрации Mn(VII) с кажущимся молярным коэффициентом поглощения $2,52 \times 10^4$ л/моль см. Этот метод успешно использовался для определения следов марганца в образцах вина.

Предложен новый, простой, чувствительный и быстрый спектрофотометрический метод для определения следовых количеств марганца(II) [10]. Метод основан на реакции при pH 11,5 между синтезированным реагентом N,NТ-бис(2-аминобензоил)триэтилтетраминоном (БАБТТ) и марганцем (II) с образованием водорастворимого комплекса коричневого цвета. Комплекс Mn(II) – БАБТТ проявляет максимальное поглощение при 400 нм. При этой длине волны, комплекс показывает большое поглощение, в то время как сам реагент показывает пренебрежительное

поглощение. Таким образом, аналитическое исследование проводится в области 400 нм при рН 11,5. Закон Бера действует в диапазоне концентраций 1,20–16,86 мкг/мл с молярной поглощательной способностью $0,684 \times 10^3$ л/моль см. . Обсуждаются допустимые пределы для мешающих ионов. Все переменные изучались для оптимизации условий реакции. Хотя существует ряд спектрофотометрических методов определения марганца, ни один из реагентов не обладает выдающимися характеристиками для прямого спектрофотометрического определения марганца(II) в водной среде. Эффективность предлагаемого метода подтверждается успешным определением следов марганца в чистом виде, природных пробах, сплавах и промышленные стоках.

Описан метод спектрофотометрического определения марганца с помощью его комплекса с 4(5)-имидазолальдоксимом ИМАЛОКС, образующегося в щелочной среде [11]. Цветная система имеет максимум поглощения при 350 нм и подчиняется закону Бера в диапазоне 0,8–8,0 мкг Мп на мл. Оптимальный диапазон составляет 1–5 мкг/м¹. Молярная абсорбционная способность составляет 7850 л/моль см. Относительно небольшое количество ионов мешают, и их можно замаскировать цианидом, тартратом и НТА. Критически проанализированы экспериментальные результаты и проведено сравнение с основными спектрофотометрическими реагентами на марганец.

В работе [12] предложен простой, недорогой и экологически чистый экстрактивный спектрофотометрический метод определения марганца. Метод основан на образовании и дисперсионной жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) окрашенной в фиолетовый цвет ионной пары Mn(II) с 1,3,3-триметил-2-[3-(3-метил-3Н-бензотиазол-2-илиден)пропенил]-3Н-индолий (ВТИС) в присутствии 1-нитрозо-2-нафтола (НЛ) в качестве лиганда и последующее УФ-видимое спектрофотометрическое детектирование при 560 нм образовавшейся ионной пары. Было обнаружено, что соответствующими экспериментальными условиями для процедуры DLLME являются: рН 9,5; 0,12 ммоль/л ВТИС; экстракционный растворитель – толуол, содержащий 1,75 ммоль/л ХЛ; растворитель-диспергатор – метанол; вспомогательный растворитель – тетрахлорметан. Закон Бера соблюдается в диапазоне 0,055–0,88 мкг/мл Мп (II). Было обнаружено, что предел обнаружения (LOD), рассчитанный на основе трехкратного стандартного отклонения холостой пробы ($n = 10$), составляет 0,004 мкг/мл Мп (II). Предложенный метод был успешно применен для анализа различных проб воды (минеральной, родниковой и питьевой).

Описан спектрофотометрический метод определения следовых количеств марганца с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [13]. Метод основан на измерении оптической плотности хелата марганец-ПАН, солюбилизированного неионогенным поверхностно-активным веществом Тритоном X-100. В предлагаемом методе не требуется процедуры экстракции. Высокие концентрации кальция, алюминия и магния не мешают. Допускается присутствие до 10 частей на миллион свинца. Железо, кадмий, цинк, кобальт и никель можно эффективно замаскировать цианистым калием. Закон Бера соблюдается до 2 частей на миллион марганца. Найденная молярная абсорбционная способность хелата марганец-ПАН составила $4,4 \cdot 10^4$ л/ моль см при 562 нм.

Исследования в области спектрофотометрического определения марганца также обобщались в работах [14–17].

Разработан простой и достаточно селективный кинетический метод определения марганца(II), основанный на его каталитической активности в реакциях автоокисления

о-гидроксифенилтиомочевина (OttPTU) [18]. Установлено, что скорость реакции пропорциональна концентрации ионов марганца(II). Реакцию проводят в боратном буфере с рН 7-5. и эффективно определяли в диапазоне 0,05-0,50/мкг марганца. Настоящий способ был применен к таким пищевым продуктам, как капуста, помидоры и картофель. Поскольку марганец играет жизненно важную роль в различных физиологических функциях. Многие связанные ионы металлов не мешают определению.

Описана экстракционно-спектрофотометрическая методика определения марганца(II), основанная на образовании хелата с 3-фенил-2-меркаптопропеновой кислотой [19]. Комплекс марганца в соотношении 1:2 количественно экстрагируют изоамиловым спиртом (2-метилбутан-1-ол) в диапазоне рН 6,3–9,4. Экстракт показывает максимальное поглощение при 625 нм ($\epsilon = 7,3 \times 10^3$ л/моль см) и подчиняется закону Бера до 20 мкг/мл марганца. Метод является селективным и успешно применяется для определения марганца в стандартных образцах.

Спектрофотометрическим методом исследован гетеролигандный комплекс марганца с 1,10-фенантролином и о-нитробензолазосалициловой кислотой [20]. Установлены условия комплексообразования и экстракции, физико-химические и аналитические характеристики этого комплекса. Комплексообразование наблюдается в интервале рН 5–11. Константа экстракции определена как $5,3 \times 10^{12}$, константа стабильности – как $\lg \beta_K = 9,03$ (0,03). Молярная абсорбция равна $(= (1,36 \pm 0,08) \times 10^4$ л/г см. Закон Бера выполняется в интервале 1,0 - 22,5 мкг марганца (II). Изучено влияние различных ионов на определение марганца(II). Предложенный метод был успешно применен для определения количества марганца в водопроводной воде.

Одновременное спектрофотометрическое определение Mn, Zn и Co было изучено двумя методами: классическим парциальным методом наименьших квадратов (PLS) и ядерным парциальным методом наименьших квадратов (KPLS) с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Br-PADAP) и бромидом цетилпиридиния (CPB) [21]. Для выполнения расчетов были разработаны две программы, SPGRPLS и SPGRKPLS. Для вывода количества факторов было рассчитано восемь функций ошибок. Обработка данных проводилась с использованием анализа основных компонентов. Метод KPLS применялся для быстрого определения по матрице данных со многими длинами волн и меньшим количеством образцов. Относительные стандартные ошибки прогнозирования (RSEP) для всех компонентов с помощью методов KPLS и PLS были одинаковыми (0,0247). Экспериментальные результаты показали, что оба метода эффективны даже при сильном перекрытии спектров.

Проточно-инжекционное спектрофотометрическое определение марганца в водном растворе с использованием твердого висмутата натрия представлено в работе [22]. Марганец (Mn^{2+}) может быть определен спектрофотометрически при 308 нм после его онлайн-окисления до MnO_4 при комнатной температуре. В кислой среде перманганат сразу реагирует с сим-дифенилкарбазидом с образованием комплекса, абсорбцию которого измеряют. Линейный диапазон метода составлял 5×10^{-7} – 71×10^{-4} моль/л с пределом обнаружения (3σ) 6×10^{-8} моль/л. Предлагаемая методика применялась для определения

Mn²⁺ в сточных водах и продуктах питания с относительным стандартным отклонением 1,85%.

Таким образом, на сегодняшний день существует большое многообразие спектрофотометрических методов для качественного и количественного определения марганца в промышленных и лабораторных образцах. Однако, поиск новых передовых методов определения марганца, основанные на спектрофотометрическом анализе не теряют своей актуальности и по сегодняшний день и количество работ в этой области ежегодно интенсивно растет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madhavi K., Saraswathi K. Spectrophotometric Method For The Determination Of Manganese (II) In Soil Samples And Plant Materials Using Morpholine Dithiocarbamate // *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2013. Vol. 2. N 2. Pp. 1-8.
2. Hashmi M.H., Oureshi T., Chughtai E., Saeed M. Spectrophotometric determination of manganese // *Microchimica Acta*. 1969. Vol. 57. Pp. 782-785.
3. Morir I., Fujita Y., Sakaguchi K., Kitano Sh. Spectrophotometric determination of manganese (II) using o-hydroxyhydroquinonephthalen and zephiramine // *JAPAN Society for Analytical Chemistry*. 1982. Vol. 31. Pp. 8239-8242.
4. SaintPierre T., Queiroz R., Souza I., Neto J. Spectrophotometric Determination of Manganese in Steels by On-Line Electrochemical Oxidation // *J. Braz. Chem. Soc*. 1998. Vol. 9. N 2. Pp. 13-15.
5. Satyanarayana R., Swetha M., Reddy R. Direct and Second Derivative Spectrophotometric Determination of Manganese (II) in Tap Water, Alloy Steels and Plant samples // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2014. Vol. 5. N 4. Pp. 975-982.
6. Charbonnier C., Anschultz P. Spectrophotometric determination of manganese in acidified matrices from (pore)waters and from sequential leaching of sediments // *Talanta*. 2019. Vol. 195. N 1. Pp. 778-784.
7. Chin C., Johnson K., Coale K. Spectrophotometric determination of dissolved manganese in natural waters with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol: application to analysis in situ in hydrothermal plumes // *Marine Chemistry*. 1992. Vol. 37. N 1-2. Pp. 65-82.
8. Pawar R., Pangaonkar S.B., Samant A. Spectrophotometric determination of manganese(II) by picolinaldehyde nicotinoylhydrazone // *Indian Journal of Chemical Technology*. 2001. Vol. 8. N 3. Pp. 200-203.
9. Liu Y-H., Zhan H., Heng L., Ma W. Spectrophotometric Determination of Manganese in Wine by Oxidizing Acid Fuchsin // *Asian Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 25. N 4. Pp. 2270-2272.
10. Khedr A.M., Issa R.M., El-Kamary M., Hassan R. Rapid and Simple Spectrophotometric Determination of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Ions in Natural Samples Using 2-(2-Hydroxynaphth-1-ylazo)-pyridine // *Egypt J. Chem*. 2010. Vol. 53. N 6. Pp. 885-902.
11. Pereira C., Gomez J.G. Spectrophotometric Determination of Manganese with 4(5)-Imidazolealdehydeoxime (Imalox) // *Analytical Letters*. 1985. Vol. 18. N 18. Pp. 2219-2227.

12. Balogh I.S., Rusnakova L., Skrlikova L., Kocurova J. A spectrophotometric method for manganese determination in water samples based on ion pair formation and dispersive liquid-liquid microextraction // *International Journal of Environmental Analytical chemistry*. 2012. Vol. 92. N 9. Pp. 1059-1071.
13. Goto K., Taguchi S., Fukue Y., Ohta K. Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant // *Talanta*. 1977. Vol. 24. N 12. Pp. 752-754.
14. Ahrkand S., Herman R. Spectrophotometric determination of manganese(II) and zinc(II) with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. N 14. Pp. 2422-2426
15. Mehlig J.P. Spectrophotometric determination of manganese in steel // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1935. Vol. 7. N 1. Pp. 27-29.
16. Kumar K.P., Muthuselvi R. Direct spectrophotometric determination of manganese(II) with N,N'- Bis(2-amino-benzoyl) triethylenetetramine in aqueous medium // *Analytical Chemistry. An Indian Journal*. 2013. Vol. 12. N 11. Pp. 123-128.
17. Gurkan R. Catalytic spectrophotometric determination of Mn(II) at trace levels using celestine blue-KIO₄-1,10-phenantroline redox reaction // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2011. Vol. 25. N 3. Pp. 333-346.
18. Jagadeswara S., Reddy S., Krishna Y.R. Kinetic-spectrophotometric determination of manganese // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 1985. Vol. 95, N 5, Pp. 557-560.
19. Izquierdo A., Prat D., Garriga N., Alegria J. Extraction-spectrophotometric determination of manganese with 3-phenyl-2-mercaptopropenoic acid // *Analyst*. 1986. Vol. 111. N 3. Pp. 309-31
20. Rustamov N. Kh., Abbasova G.G. Determination of Manganese in Tap Water by a New Extraction-Photometric Method // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 5. N 4. Pp. 1-6.
21. Gao L., Ren Sh. Simultaneous spectrophotometric determination of manganese, zinc and cobalt by kernel partial least-squares method // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 1998. Vol. 20. Pp. 434-439.
22. Noroozifar M., Khorasani-Motlagh M. Flow-Injection System for the Spectrophotometric Determination of Mn (II) Using Sodium Bismuthate as an Oxidant and Symdiphenylcarbazine as a Complexing Agent // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 2004. Vol. 49. Pp. 405-410.

REFERENCES

1. Madhavi K., Saraswathi K. Spectrophotometric Method For The Determination Of Manganese (II) In Soil Samples And Plant Materials Using Morpholine Dithiocarbamate // *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2013. Vol. 2. N 2. Pp. 1-8.
2. Hashmi M.H., Oureshi T., Chughtai E., Saeed M. Spectrophotometric determination of manganese // *Microchimica Acta*. 1969. Vol. 57. Pp. 782-785.
3. Morir I., Fujita Y., Sakaguchi K., Kitano Sh. Soectrophotometric determination of manganese (II) using o-hydrixyhydroquinonephthalen and zephiramine // *JAPAN Society for Analytical Chemistry*. 1982. Vol. 31. Pp. 8239-8242.

4. SaintPierre T., Queiroz R., Souza I., Neto J. Spectrophotometric Determination of Manganese in Steels by On-Line Electrochemical Oxidation // *J. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9. N 2. Pp. 13-15.
5. Satyanarayana R., Swetha M., Reddy R. Direct and Second Derivative Spectrophotometric Determination of Manganese (II) in Tap Water, Alloy Steels and Plant samples // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* 2014. Vol. 5. N 4. Pp. 975-982.
6. Charbonnier C., Anschultz P. Spectrophotometric determination of manganese in acidified matrices from (pore)waters and from sequential leaching of sediments // *Talanta.* 2019. Vol. 195. N 1. Pp. 778-784.
7. Chin C., Johnson K., Coale K. Spectrophotometric determination of dissolved manganese in natural waters with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol: application to analysis in situ in hydrothermal plumes // *Marine Chemistry.* 1992. Vol. 37. N 1-2. Pp. 65-82
8. Pawar R., Pangaonkar S.B., Samant A. Spectrophotometric determination of manganese(II) by picolinaldehyde nicotinoylhydrazone // *Indian Journal of Chemical Technology.* 2001. Vol. 8. N 3. Pp. 200-203.
9. Liu Y-H., Zhan H., Heng L., Ma W. Spectrophotometric Determination of Manganese in Wine by Oxidizing Acid Fuchsin // *Asian Journal of Chemistry.* 2013. Vol. 25. N 4. Pp. 2270-2272.
10. Khedr A.M., Issa R.M., El-Kamary M., Hassan R. Rapid and Simple Spectrophotometric Determination of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Ions in Natural Samples Using 2-(2-Hydroxynaphth-1-ylazo)-pyridine // *Egypt J. Chem.* 2010. Vol. 53. N 6. Pp. 885-902.
11. Pereira C., Gomez J.G. Spectrophotometric Determination of Manganese with 4(5)-Imidazolealdehyde (Imalox) // *Analytical Letters.* 1985. Vol. 18. N 18. Pp. 2219-2227.
12. Balogh I.S., Rusnakova L., Skrlikova L., Kocurova J. A spectrophotometric method for manganese determination in water samples based on ion pair formation and dispersive liquid-liquid microextraction // *International Journal of Environmental Analytical chemistry.* 2012. Vol. 92. N 9. Pp. 1059-1071.
13. Goto K., Taguchi S., Fukue Y., Ohta K. Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant // *Talanta.* 1977. Vol. 24. N 12. Pp. 752-754.
14. Ahrkand S., Herman R. Spectrophotometric determination of manganese(II) and zinc(II) with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. N 14. Pp. 2422-2426
15. Mehlig J.P. Spectrophotometric determination of manganese in steel // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1935. Vol. 7. N 1. Pp. 27-29.
16. Kumar K.P., Muthuselvi R. Direct spectrophotometric determination of manganese(II) with N,N'- Bis(2-amino-benzoyl) triethylenetetramine in aqueous medium // *Analytical Chemistry. An Indian Journal.* 2013. Vol. 12. N 11. Pp. 123-128.
17. Gurkan R. Catalytic spectrophotometric determination of Mn(II) at trace levels using celestine blue-KIO₄-1,10-phenantroline redox reaction // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2011. Vol. 25. N 3. Pp. 333-346.
18. Jagadeswara S., Reddy S., Krishna Y.R. Kinetic-spectrophotometric determination of manganese // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).* 1985. Vol. 95, N 5, pp. 557-560.

19. Izquierdo A., Prat D., Garriga N., Alegria J. Extraction-spectrophotometric determination of manganese with 3-phenyl-2-mercaptopropenoic acid // *Analyst*. 1986. Vol. 111. N 3. Pp. 309-31
20. Rustamov N. Kh., Abbasova G.G. Determination of Manganese in Tap Water by a New Extraction-Photometric Method // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 5. N 4. Pp. 1-6.
21. Gao L., Ren Sh. Simultaneous spectrophotometric determination of manganese, zinc and cobalt by kernel partial least-squares method // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 1998. Vol. 20. Pp. 434-439
22. Noroozifar M., Khorasani-Motlagh M. Flow-Injection System for the Spectrophotometric Determination of Mn (II) Using Sodium Bismuthate as an Oxidant and Symdiphenylcarbazide as a Complexing Agent // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 2004. Vol. 49. Pp. 405-410.