

Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах

В.М.Иванов, Г.А.Кочелаева

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0283

Обобщены литературные данные по химико-аналитическим характеристикам и использованию двух- и трехкомпонентных комплексов пирокатехинового фиолетового в спектрофотометрических и новых оптических методах анализа. Рассмотрены новые перспективные направления, в частности исследования цветометрических характеристик комплексов данного реагента с ионами различных металлов в присутствии катионных поверхностно-активных веществ на поверхности анионообменников или нейтральных сорбентов с целью повышения чувствительности определения и создания новых, более эффективных тест-шкал и оптических сенсоров.

Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	283
II. Химико-аналитические характеристики пирокатехинового фиолетового	284
III. Пирокатехиновый фиолетовый как комплексонометрический индикатор	286
IV. Пирокатехиновый фиолетовый как реагент в оптических методах	287
V. Заключение	294

I. Введение

Одна из актуальных задач аналитической химии состоит в разработке методов и методик, сочетающих высокие чувствительность и селективность с экспрессностью, доступностью аппаратуры и экономичностью. Этого добиваются, в частности, сочетанием концентрирования определяемых веществ с новыми приемами пробоподготовки и современными методами анализа. К традиционным аналитическим объектам неорганической или органической природы добавляются образцы смешанной природы, в том числе объекты окружающей среды. Благодаря высокой экспрессности и возможности визуально наблюдать присутствие определяемого компонента продолжают активно развиваться методы молекулярной абсорбционной спектроскопии: появляются новые варианты определения, новые или модифицированные реагенты, сочетания нескольких приемов (гибридные и комбинированные методы анализа). К числу сравнительно новых методов можно отнести спектроскопию диффузного отражения, твердофазную спектрофотометрию, цветометрию, а также различные тест-методы. Последние заслуживают внимания благодаря их простоте, доступности и

относительно низкой стоимости при удовлетворительной точности; они пригодны для экспресс-определения различных веществ органической и неорганической природы. В химических тест-методах обычно используют хорошо известные реагенты и аналитические реакции, а аналитическим сигналом чаще всего служит изменение окраски. Реагенты для тест-методов должны обладать селективностью, высокой чувствительностью определения ионов металлов или различных соединений, способностью образовывать устойчивые комплексы или аналитические формы, возможностью закрепляться на носителях, обеспечивать достаточную контрастность реакции.

В качестве аналитических реагентов широко применяют трифенилметановые красители; их можно разделить на два больших класса — основные и полиокситрифенилметановые. Реагенты первого класса содержат в фенильных заместителях алкил- или ариламиногруппы и обычно используются в экстракционно-фотометрических методах. Малополярные органические растворители экстрагируют ионную пару отрицательно заряженного соединения определяемого компонента с протонированной формой реагента, но при этом частично экстрагируется и сам реагент. Контрастность таких реакций не превышает 10–20 нм, реакции проводят в кислых средах при строго контролируемой кислотности (причем диапазон оптимальных значений pH очень узок), но чувствительность определения высока (молярный коэффициент поглощения (ϵ) достигает $n \cdot 10^5$).

В реагентах второго класса в фенильных заместителях присутствуют гидроксигруппы. Наличие двух гидроксигрупп в *орто*-положении (пирокатехин) приводит к возникновению функционально-аналитической группы в реагенте и возможности комплексообразования по этой группе с образованием хелатов. Контрастность таких реакций, особенно с использованием дополнительных приемов, может превышать 200 нм,

В.М.Иванов. Доктор химических наук, профессор лаборатории спектроскопических методов анализа кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–2277.

Г.А.Кочелаева. Кандидат химических наук, старший преподаватель той же кафедры. Телефон: (495) 939–2277.

Область научных интересов авторов: спектроскопические методы в аналитической химии, тест-методы, сорбционная цветометрия, органические реагенты.

Дата поступления 15 ноября 2005 г.

молярные коэффициенты поглощения достигают $n \cdot 10^5$, оптимальный интервал кислотности составляет несколько единиц pH, а селективность реакций можно изменять введением маскирующих веществ. К реагентам второго класса относится пирокатехиновый фиолетовый (3,3',4'-тригидроксифуксин-2''-сульфоновая кислота, пирокатехинсульфоталейн, ПКФ), который известен как реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов и как комплексометрический индикатор. Определенный интерес он представляет в новых оптических методах, твердофазной спектрофотометрии, цветометрии. Комплексы с ПКФ обычно интенсивно окрашены, а реакции их образования характеризуются сильным батохромным сдвигом и нередко высокоселективны. Это делает данный реагент удобным для применения в тест-методах, поскольку последние часто включают стадию концентрирования в форме окрашенного комплекса.

В настоящем обзоре обобщены литературные данные о химико-аналитических характеристиках пирокатехинового фиолетового и его использовании в аналитической химии. Особое внимание уделено применению реагента в современных оптических методах (спектроскопии диффузного отражения, твердофазной спектрофотометрии, цветометрии) и в тест-методах. В литературе отсутствует обзор подобного типа, а сами источники информации рассредоточены или малодоступны.

II. Химико-аналитические характеристики пирокатехинового фиолетового

1. Протолитические равновесия в растворах

Молекула ПКФ содержит пирокатехиновую и *o*-гидроксикарбонильную группировки, а также сульфогруппу в третьем фенильном заместителе и в зависимости от кислотности раствора существует в различных ионизованных формах (схема 1).¹

В табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные значения длины волны максимума полосы поглощения ($\lambda_{\max}$) различных форм ПКФ; при этом стоит отметить, что

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные значения $\lambda_{\max}$ различных форм ПКФ.¹

Форма ПКФ	Условия существования	$\lambda_{\max}$, нм	
		теория	эксперимент
I (H_3R^-)	pH 1–6	450	450
II (H_2R^{2-})	pH > 7	591	600
III (HR^{3-})	pH > 9	646	650
IV (HR^{3-})	pH > 9	656	650
V (R^{4-})	0.5 моль · л ⁻¹ – 40%-ный NaOH	691	690
VI (H_3R^+)	0.5 моль · л ⁻¹ – конц. H ₂ SO ₄	548	546

полосу двукратно ионизованной формы удалось выделить только после увеличения концентрации реагента до $8 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹ (pH 13.0), а изучение щелочных растворов ПКФ оказалось возможным только после введения 30 об.% ацетона для подавления побочных процессов.¹

Первой (если не учитывать группу SO₃H) ионизируется гидроксильная группа пирокатехинового фрагмента, вызывая батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения. При pH > 9 равновероятно появление двукратно ионизованных форм III и IV, имеющих близкие значения $\lambda_{\max}$, однако, учитывая возможность существования внутримолекулярной водородной связи, более вероятным кажется возникновение формы IV. В сильнощелочной среде начинает появляться трехкратно ионизованная форма V.

Константы диссоциации реагента по гидроксигруппам приведены в табл. 2. Следует, однако, отметить, что эти данные не вполне согласуются с результатами работы² ($pK_{a1} = 7.82$, $pK_{a2} = 9.76$, $pK_{a3} = 11.73$).

Хелатообразующие хромофорные органические реагенты трифенилметанового ряда являются основаниями по Брэнстеду и Льюису. В связи с этим при изучении их комплексообразования с ионами металлов важно учитывать возможность конкуренции протона и иона металла при взаимодействии с реагентом. Частичное протонирование

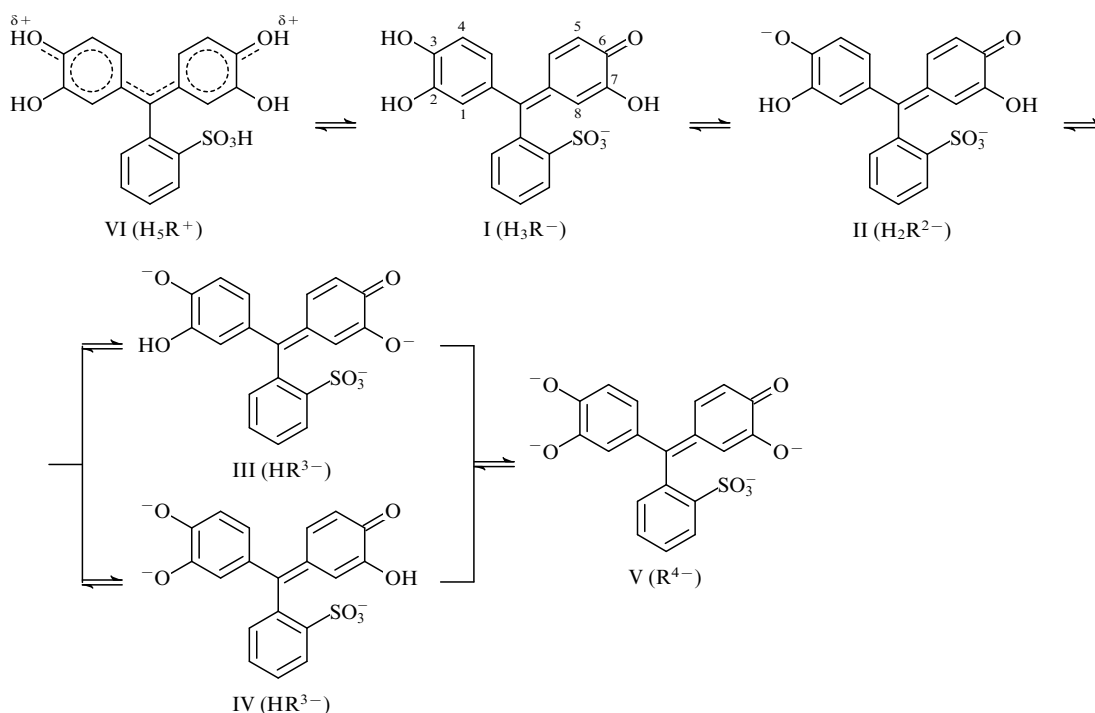


Схема 1

Таблица 2. Константы диссоциации ПКФ ($c = 4 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $l = 1$ см, $n = 5$, $P = 0.95$).¹

Стадия диссоциации	λ_{max} , нм ^a	K	pK
$\text{H}_3\text{R}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R}^{2-}$	600	$(3.4 \pm 2.5) \cdot 10^{-10}$	9.48
$\text{H}_2\text{R}^{2-} \rightleftharpoons \text{HR}^{3-}$	650	$(3.7 \pm 2.2) \cdot 10^{-12}$	11.43
$\text{HR}^{3-} \rightleftharpoons \text{R}^{4-}$	690	$(2.9 \pm 2.1) \cdot 10^{-14}$	13.53

^a λ_{max} относится к более ионизованным формам, стоящим в уравнениях справа.

полидентатного лиганда по аналитически активным группам не исключает комплексообразования с ионами металлов, однако протонирование донорного атома функционально-аналитической группы часто делает этот процесс невозможным.

Таким образом, реакционная способность полидентатных реагентов трифенилметанового ряда по отношению к ионам металлов в кислых средах во многом определяется образованием в растворе протонированных форм



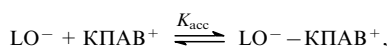
Для ПКФ характерно присоединение протона по донорному атому кислорода уже начиная с pH 1.

2. Влияние поверхностно-активных веществ на кислотно-основные свойства пирокатехинового фиолетового

На кислотно-основные свойства ПКФ влияют ионная сила раствора, состав среды, присутствие и природа органического соразтворителя, а также природа и концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти же факторы влияют на оптические характеристики реагентов и комплексов и на устойчивость последних.

Обнаружены^{3,4} три типа эффектов, определяющих повышение чувствительности и селективности реакций в системе ион металла – реагент – ПАВ и влияющих на протолитические свойства реагентов трифенилметанового ряда, таких как феноловый красный, крезоловый красный, *m*-крезоловый пурпурный, ксиленоловый синий, тимоловый синий, бромфеноловый красный, хлорфеноловый красный, бромфеноловый синий, бромхлорфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, бромкрезоловый зеленый, пирокатехиновый фиолетовый, содержащих различные заместители в *орто*-положении к фенольной OH-группе.

Эффект первого типа связан с увеличением числа координированных лигандов в аналитических формах. Второй — с активирующим влиянием катионогенных ПАВ (КПАВ), приводящим к возможности комплексообразования в более кислой среде благодаря депротонированию гетероатома и образованию устойчивых ассоциатов



где LOH — реагент, $K_{\text{асс}}$ — константа ассоциации. В присутствии КПАВ определение константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$) невозможно из-за конкурирующего процесса образования ионного ассоциата. Поскольку в спектрах поглощения реагентов в присутствии КПАВ появляются новые полосы, принадлежащие ассоциатам, то определяемая фотометрически константа является константой образования ассоциатов. Эта величина, как правило, лежит в более кислой области, нежели pK диссоциации соответствующей кислотной группы, по которой образуется ассоциат. Поэтому и комплексообразование таких ассоциатов протекает в более кислых средах по

сравнению с соответствующими ионными формами реагентов. Необходимо отличать этот эффект кажущегося сдвига pH диссоциации кислотных групп от истинного изменения свойств кислотных групп реагентов под влиянием, как правило, неионогенных ПАВ (НПАВ) причины этого явления изучены пока недостаточно.

Третий эффект связан с многоцентровым взаимодействием полидентатных лигандов как по хелатообразующим группировкам, так и по ауксохромным группам в присутствии КПАВ. В частности, для ПКФ в присутствии ионов разных металлов наблюдается увеличение числа катионов КПАВ (например, цетилпиридиния (ЦП)), присоединяющихся к реагенту, что возможно лишь при замещении протона одной из ауксохромных групп ПКФ (вероятнее всего, OH-группы в положении 3, см. схему 1) катионами ЦП с образованием хелатного ассоциата.

Сильное влияние отщепления протона ауксохромной группы в положении 3 на π -электронную систему реагента, показанное в работе⁵, лежит в основе увеличения контрастности реакций с ПАВ.

Чем выше кислотность раствора, тем меньше выражен эффект депротонирования донорных гетероатомов реагентов и тем большие количества КПАВ требуются для смещения равновесия (1) влево.⁴ При этом можно определить порог кислотности, ниже которого депротонирование вообще не наблюдается даже при максимально возможной концентрации ЦП, намного превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Для ПКФ эта величина равна 4.5 моль $\cdot$ л $^{-1}$ H_2SO_4 , а в 1%-ной H_2SO_4 сдвиг pK депротонирования составил 0.8. Исследование данного эффекта в интервале концентраций ЦП от 10^{-5} до 10^{-2} моль $\cdot$ л $^{-1}$ позволило установить, что депротонирование при концентрации ЦП, значительно меньшей ККМ, вообще характерно для реагентов, содержащих сульфогруппы.

Если реагент не содержит сульфогрупп, эффект депротонирования наблюдается при концентрациях ЦП $\geq$ ККМ. Эффекты депротонирования, наблюдаемые до ККМ, связаны с образованием ионных ассоциатов по сульфогруппам. Образование нейтральных ассоциатов между ионизованными формами реагентов и катионами ЦП показано амперометрически. Гидрофобные свойства таких ассоциатов выражены значительно сильнее, чем хорошо гидратированных соответствующих ионов реагентов. Поэтому протонирование гидрофобных ассоциатов с КПАВ под действием частиц H_3O^+ затрудняется. По мере понижения кислотности раствора и увеличения концентрации КПАВ до ККМ образование ионных ассоциатов уменьшается, так как подавляется диссоциация сульфогрупп и начинает преобладать сорбционный процесс.

Депротонирование полидентатных органических реагентов в присутствии заряженных мицелл КПАВ подчиняется правилу Гартли⁴ и сводится к тому, что происходит преимущественная сорбция отрицательно заряженных ионов или нейтральных форм на поверхности положительно заряженной мицеллы КПАВ. Депротонирование в этом случае носит сорбционный характер и описывается изотермой насыщения Ленгмюра. Этот процесс, как и образование гидрофобных ассоциатов, приводит к смещению равновесия (1) влево, что согласуется с общепринятой в коллоидной химии точкой зрения. Поэтому эффекты депротонирования реагентов в присутствии КПАВ наблюдаются как в водной, так и в мицеллярной фазах. Ниже приведены данные для pK депротонирования ПКФ в присутствии хлорида цетилпиридиния различных концентраций:⁴

$c_{\text{ЦП}}$, моль $\cdot$ л $^{-1}$	0	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
pK	0.86	0.78	0.54	0.03	0.02

Добавление в растворы реагентов трифенилметанового ряда КПАВ с длиной углеводородного радикала $C_{12}-C_{16}$ и концентрацией значительно ниже ККМ ($10^{-6}-10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) в интервале pH, соответствующему полной диссоциации, приводит к четко фиксированному bathochromному сдвигу полосы поглощения формы H_2R^{2-} на 5–20 нм. Влияние КПАВ на реагенты, диссоциированные только по сульфогруппе, в спектрах поглощения проявляется менее отчетливо и сопровождается небольшим гипсохромным сдвигом полосы.

Методами электронной спектроскопии и спектроскопии ЯМР 1H на примере ЦП или цетилтриметиламмония (ЦТМА) показано,⁶ что возникновение новой полосы связано с образованием продуктов взаимодействия ПКФ и ПАВ в соотношении 1:2. В более кислых средах (где происходит диссоциация по сульфогруппе) соотношение компонентов составляет 1:1, что подтверждено элементным анализом соединений в твердом виде. Установлено, что при увеличении длины неполярного радикала ПАВ устойчивость ассоциатов возрастает вследствие связывания противоионов в результате не только электростатических, но и гидрофобных взаимодействий.

С практической точки зрения сдвиг или перераспределение интенсивности полос поглощения в спектрах трифенилметановых красителей при взаимодействии их анионных форм с полимерными катионными флокулянтами (например, с хлоридом поли(диаллилдиметиламмония)) с образованием неэкстрагируемых ионных ассоциатов может быть использовано для спектрофотометрического определения микрограммовых количеств флокулянтов в водных растворах; для уменьшения влияния примесей рекомендуется применять метод добавок.⁷

Концентрация ПАВ сильно влияет на растворимость ионных ассоциатов. Ее повышение в 1.5–3 раза по сравнению со стехиометрическим соотношением компонентов в ассоциате обычно предотвращает образование твердой фазы, состоящей из агрегированных частиц ассоциата. Это происходит в результате диспергирования ассоциатов при присоединении нескольких дополнительных катионов ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий. Такие заряженные ионные ассоциаты, содержащие сверхстехиометрические ионы ПАВ, иногда называют смешанными мицеллами. Изучено⁶ влияние добавок неорганических солей на ионные ассоциаты сульфоталеинов и КПАВ. Важна природа аниона сильного электролита. Если анион электролита способен взаимодействовать с КПАВ с образованием собственной ионной пары $KPAV^+ - An^-$ ($An^- = NO_3^-, Br^-, I^-, ClO_4^-$), то конкурирующее влияние An^- может разрушать ассоциат КПАВ с реагентом. Добавление солей, анионы которых относительно слабо взаимодействуют с КПАВ, позволяет заметить аномальное действие ионной силы раствора, поскольку даже при концентрации анионов в растворе до 0.1–0.5 моль $\cdot$ л $^{-1}$ ассоциаты либо не разрушаются, либо уменьшение их концентрации значительно меньше ожидаемого для соединений с ионным характером связи.

Можно выделить два пути модифицирования органических реагентов с помощью ПАВ: получение ионных ассоциатов и солюбилизация в мицеллах, что позволяет превращать известные органические реагенты в фактически новые, более эффективные реагенты, обладающие совершенно другими аналитическими свойствами. Первый путь характерен для ионогенных ПАВ и реагентов, распадающихся в водных растворах на ионы. Образование соответствующих ионных ассоциатов можно заранее предвидеть. Второй путь известен в основном для неионных ПАВ; он мало изучен и поэтому практически еще не прогнозируем.

Несмотря на столь сложное поведение ПКФ в растворе при различных pH, реагент легко модифицирует органиче-

ские или неорганические носители, что делает перспективным использование его кинетически лабильных комплексов в тест-методах. Полосы поглощения водных растворов форм H_3R^- , H_2R^{2-} и HR^{3-} соответствуют полосам в спектрах диффузного отражения этих же форм.⁸ Однако полоса поглощения сорбированной на анионообменнике АВ-17 формы H_3R^- , наблюдаемая в спектре диффузного отражения сорбата реагента, смещена на 20 нм в длинноволновую область по сравнению с полосой, характерной для водных растворов этой формы. Форма H_3R^- сорбируется смолой АВ-17 в интервале pH 1–4, далее начинается диссоциация гидроксигруппы. Образующаяся диссоциированная форма H_2R^{2-} меняет свои спектральные характеристики. В результате наложения спектров поглощения форм H_3R^- и H_2R^{2-} на кривой зависимости функции $F = (1 - R)^2/2R$ (R — коэффициент диффузного отражения) от pH наблюдается минимум при pH 6.5.^{8,9} Двухзарядная форма ПКФ сорбируется хуже, чем однозарядная. По-видимому, это связано с делокализацией заряда, образующегося в результате отщепления протона ОН-группы. Отметим, что сорбция ПКФ необратима: реагент удаётся лишь частично десорбировать сильно-кислыми растворами и не удаётся — сильнощелочными.

III. Пирокатехиновый фиолетовый как комплексонометрический индикатор

Использование ПКФ как комплексонометрического индикатора изучено в присутствии и в отсутствие иона цетилтриметиламмония.¹⁰ Общеизвестно, что при выборе индикатора для комплексонометрического титрования решающими являются чувствительность и контрастность цветной реакции. Кроме того, образующийся комплекс должен обладать высокой устойчивостью по отношению к посторонним веществам (компонентам буферного раствора и т.д.), но должен быть менее устойчивым, чем комплекс металла с ЭДТА. Для повышения избирательности титровать надо при возможно меньших значениях pH, при которых логарифм условной константы устойчивости комплексоната ≥ 7 . С ионами некоторых металлов ПКФ образует окрашенные комплексы в довольно кислой среде (pH 1–2), но с ионами многих металлов реагирует лишь в слабокислой среде (pH 5–6). В присутствии фторид-ионов в качестве титрантов при обратном титровании можно использовать ионы лишь тех металлов, которые не образуют устойчивых фторидных комплексов, т.е. нельзя использовать растворы солей Sc, Th, Zr, Ti(IV), Al и РЗЭ. Для многих металлов, образующих малоустойчивые фторидные комплексы, в присутствии фторидов комплексонаты имеют довольно высокие условные константы устойчивости, но окрашенные комплексы этих металлов с ПКФ в присутствии фторидов стабильны не при любых значениях pH. При высоких значениях pH, когда условные константы устойчивости комплексов металлов с ПКФ велики, эти комплексы еще стабильны в присутствии фторидов, но разрушаются при низких значениях pH, когда условные константы устойчивости малы. Как известно, pH мало влияет на устойчивость фторидных комплексов, но сильно влияет на устойчивость комплексов металлов с трифенилметановыми красителями, в том числе и с ПКФ. Использование смеси NH_4F и H_3BO_3 вместо NH_4F часто позволяет успешно проводить титрование и при низких значениях pH, так как ввиду образования комплексного иона BF_4^- концентрация свободных фторид-ионов в растворе сильно снижается. В табл. 3 перечислены металлы, для которых возможно комплексонометрическое титрование с ПКФ в отсутствие и в присутствии цетилтриметиламмония;¹⁰ использование трехкомпонентных комплексов позволяет проводить титрование с более высокой чувствительностью и лучшей контрастностью изменения окраски, чем с одним ПКФ.

Таблица 3. Условия комплексонометрического титрования металлов с ПКФ в отсутствие и в присутствии цетилтриметиламмония.

Металл	В отсутствие ЦТМА			В присутствии ЦТМА	
	pH	буферный раствор, дополнительные условия	изменение окраски	pH	изменение окраски
Bi(III)	2–3	HNO ₃	Синяя – желтая	2	Синяя – красная – желтая
Cd(II)	10	Аммиачный	—	—	—
Co(II)	9.3	»	—	—	—
Ni(II)	8–9.3	»	Зеленовато-голубая – красно-фиолетовая	—	—
Cu(II)	5–6.5	Ацетатный	Синяя – желтая	6	Синяя – зеленая – желтая
Fe(III)	5–6	Пиридин-ацетатный	Синяя – красно-фиолетовая	3	Синяя – красная
Ga(III)	3–3.8	Ацетатный	Синяя – желтая	3	Синяя – желтая
In(III)	5	Горячий ацетатный	Синяя – желтая	6	Желтая – зеленая
Mg(II)	10	Аммиачный	—	—	—
Zn(II)	10	»	—	—	—
Mn(II)	9.3	Аммиачный + NH ₂ OH	Зеленовато-голубая – красно-фиолетовая	—	—
Sc(III)	—	—	—	6	Синяя – желтая
Pb(II)	5.5	Уротропиновый	Синяя – желтая	6	Желтая – зеленая
Th(IV)	2.5–3.5	HNO ₃ , 40°C	Красная – желтая	—	—

В настоящее время комплексонометрическое титрование с использованием ПКФ получило дальнейшее развитие. Предложено автоматизировать фиксацию конечной точки титрования по изменению цветометрических характеристик: L , A , B — координат цвета в системе *CIELAB*; ΔE , W , G — полного цветового различия, показателя белизны, показателя желтизны соответственно и цветового различия по насыщенности ΔS

$$\Delta S = S_o - S_{oc},$$

где S_o — насыщенность образца, S_{oc} — насыщенность образца сравнения.¹¹ Разработаны методики определения Zr(IV) (см.¹²) (ПКФ используют в смеси с другими индикаторами), Cu(II) (см.¹³) и Ni(II).¹⁴ Возможно решение и обратной задачи — определение аминополикарбоновых кислот, таких как нитрилтриуксусная и ЭДТА, в природных водах.¹⁵ Так, в присутствии этих кислот происходит bathochromный сдвиг максимума (580 нм) оптической плотности окрашенного в красный цвет комплекса висмута с ПКФ; возможно определение в диапазоне концентраций кислоты от 0.02 до 1.2 ммоль·л⁻¹, другие хелатные агенты маскируют иттрием, мешающее влияние ионов устраняют щавелевой, лимонной и уксусной кислотами.

IV. Пирокатехиновый фиолетовый как реагент в оптических методах

1. Двухкомпонентные комплексы пирокатехинового фиолетового с ионами металлов

Комплексы ПКФ с рядом ионов металлов изучаются с середины XX в., их описанию посвящено значительное число работ, однако в большинстве случаев комплексообразование исследовано лишь в узких диапазонах pH. Спектрофотометрические характеристики комплексов приведены в табл. 4.

Из данных табл. 1 и 4 видно, что bathochromный сдвиг полосы поглощения при комплексообразовании ПКФ с большинством перечисленных ионов металлов превышает 100 нм, наличие гипсохромного сдвига в нейтральной среде для алюминия, галлия и индия никак не объясняется.²⁰ Молярные коэффициенты поглощения для комплексов с медью, цинком, кадмием, скандием и ванадием невелики.

Наиболее подробно исследовано комплексообразование ПКФ с алюминием, реагент применяли для спектрофотометрического определения этого металла в морской и подземной водах, а также производственных сточных водах (диапазон концентраций 2–500 мкг·л⁻¹, pH 6.1, уротропиновый буферный раствор, $\lambda_{\max} = 580$ нм). Показана²⁰ возможность образования комплексов ПКФ с алюминием стехиометрии (соотношение металл:реагент в комплексе) от 3:1 до 1:5, с галлием — от 2:1 до 1:5, с индием — от 3:1 до 1:1 в различных узких интервалах pH и при сохранении истинности раствора. Для индия при недостаточной степени

Таблица 4. Спектрофотометрические характеристики двухкомпонентных комплексов металлов с ПКФ.

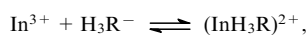
Металл	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт} (см. ^a)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (lg β)	Ссылки
Cu(II)	580	6	0.54	10
	630	5	— (8.42)	16
Zn(II)	600 (pH 6.5–8.0)	7.5	0.61	17–19
Cd(II)	630 (pH 7.0–10.0)	9.5	0.77	17, 18
Ni(II)	—	—	—	18
Ag(I)	—	—	—	18
Al	580	6	7.75	10
	575–580	6.5–7.2	6.3 (13.81)	20
	610–620	5	2.5	20
	580	5	3.95	10
Ga	575–580	6.0–6.5	6.4 (17.11)	20
	615–620	4	2.6	20
In	580	6	2.46	10
	575–580	7.0–7.8	5.9 (7.54)	20
Sc	600	6	0.98	10
Ti(IV)	570 (без H ₂ O ₂)	6	1.88	10
	590 (с H ₂ O ₂)	6	1.48	10
Zr	550 (pH 1.5)	1.5	2.25	10, 21
	620 (pH 2–6)	5	—	10
Bi	550 (pH 1.5–2.5)	2	2.26	10
	600 (pH 5–6)	6	—	10
V(V)	550–555	6	0.54	10
V(IV)	555	6	1.0	10
Mo(VI)	555	1.3	1.39	10
Mo(V)	555	1.3	1.36	10
W(VI)	560	1	2.24	10
Fe(III)	605	6	6.27	10
Fe(II)	605	6	5.6	10
Pb(II)	570	6	1.0	10
	585	6	1.83	10

^a pH максимального комплексообразования.

чистоты ПКФ возможно образование комплексов с соотношением 2:3, т.е. смеси комплексов составов 1:1 и 1:2. Изучено^{20, 22–24} равновесие в водных растворах между Al(III) и ПКФ.

Координация ПКФ происходит как через хиноидную, так и *орто*-дигидроксильные группы. При pH < 4.5 ионы Al(III) (как и Ga(OH)²⁺) (см.^{23, 24}) вытесняют из двух молекул реагента по одному протону, так как в комплексах соотношение металл : ПКФ равно 1 : 2; при более высоких pH образуется комплекс с разными ионными формами ПКФ. В промежуточной области pH связь в комплексах осуществляется через обе группы. При построении диаграммы распределения комплексов в зависимости от pH показано, что в области pH 5.6–6.5 преобладают комплексы стехиометрии 1:2, образование которых может быть использовано для спектрофотометрического определения галлия и алюминия в природных водах. При моделировании условий определения алюминия с применением компьютерной программы показано, что в данной области pH и при небольшом избытке ПКФ погрешность определения, связанная с образованием коллоидных частиц гидрата, минимальна. Предложена²⁵ методика проточно-инжекционного спектрофотометрического определения общего реакционноспособного алюминия в природных водах и других объектах при использовании ПКФ. Установлено,²⁶ что скорость реакции алюминия с ПКФ при pH 6.2 сильно зависит от присутствия конкурирующих лигандов, таких как оксалат, малонат, фторид, салицилат, цитрат и гуминовые кислоты, время установления равновесия составляет 10 мин.

Для индия методом температурного скачка с источниками лазерного излучения изучен механизм и определены термодинамические и кинетические характеристики реакции с ПКФ.²⁷ При спектрофотометрических измерениях найдено, что при [H⁺] > 0.015 моль·л^{–1} в основном образуются частицы (InH₃R)²⁺ и (InH₂R)⁺, а при [H⁺] < 0.015 моль·л^{–1} — (In₂R)²⁺. Наблюдалось два релаксационных эффекта. Быстрая релаксация связана с реакциями



Медленная релаксация связана с образованием (In₂R)²⁺. Изучены²⁸ электронные спектры поглощения комплекса галлия с ПКФ в отсутствие и в присутствии электролитов. Установлено, что светопоглощение раствора зависит от природы аниона и катиона вводимого электролита.

В целом использование реакции образования двухкомпонентных комплексов ПКФ с металлами в аналитических целях затруднено из-за недостаточной селективности реакции, узкого диапазона оптимальных pH и (в некоторых случаях) невысоких молярных коэффициентов поглощения. Для устранения этих недостатков предложено несколько вариантов. Первый связан с поиском третьего компонента комплексов, введение которого в реакционную систему существенно улучшило бы ее спектрофотометрические характеристики и повысило селективность определения (см. раздел IV).

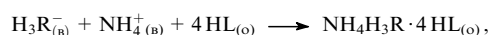
Второй вариант состоит в предварительном отделении определяемого элемента экстракцией²⁹ или сорбцией^{30–32} на подходящем носителе с последующей реэкстракцией или десорбцией и определением в водной или органической фазах с ПКФ либо экстракцией^{33, 34} и сорбцией^{31, 32, 35–37} непосредственно комплексов с ПКФ с последующим, как правило, спектрофотометрическим,^{29–31, 33, 34} атомно-абсорбционным^{32, 35–37} или атомно-эмиссионным³² определением металлов. Для экстракции олова(IV) использовали трис(2-этил)фосфат в толуоле,²⁹ диапазон линейности градуировочного графика (ГГ) составил 10–100 мкг·мл^{–1} олова, а предел обнаружения — 0.4 мкг·мл^{–1}. Комплексы

Таблица 5. Экстракция комплексов ПКФ с металлами.

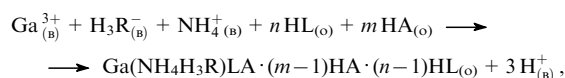
Металл	λ_{max} , нм	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	K_{ex}	Экстрагент (соотношение М : ПКФ в комплексе)
Al(III)	585	6.5–7.2	3.7	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{11}$	Пропионовая кислота (1 : 2)
Ga(III)	585	6.2–6.5	2.5	$(1.4 \pm 0.3) \cdot 10^4$	Смесь капроновой и пропионовой кислот (1 : 1)
Zr(IV)	600	6.2–6.5	2.6	4.3 ± 0.5	Смесь капроновой и пропионовой кислот (1 : 1)

Ga, Al, In,³³ Zr (см.³⁴) с ПКФ экстрагировали хлороформными растворами капроновой (HL) и пропионовой (НА) кислот (табл. 5). Диапазон линейности ГГ при определении галлия и алюминия составил 0.1–1.7 мкг·мл^{–1}, определению не мешают 100-кратные количества индия, 5-кратные — висмута, 10-кратные — меди. Отмечено, что сам ПКФ экстрагируется только капроновой кислотой с константой экстракции (K_{ex}), равной $(6.7 \pm 1.8) \cdot 10^3$.

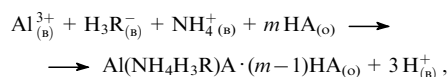
Предложены следующие схемы образования экстрагирующихся соединений (нижние индексы (в) и (о) обозначают водную и органическую фазы соответственно): для ПКФ (H₃R[–])



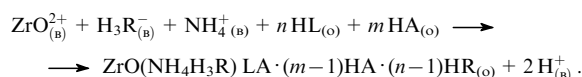
для Ga(III)



для Al(III)



для Zr(IV)



Для предварительного концентрирования определяемого элемента использовали следующие сорбенты: при определении свинца в атмосферном воздухе и в стройматериалах — Полиоргс VII,³⁰ время сорбции составляло 10 мин, десорбцию проводили 0.1 М раствором уксусной кислоты; при определении олова в цинковых болванках — анионообменник Dowex 2 × 4,^{31, 32} который затем сжигали, а золу обрабатывали азотной кислотой.

При сорбции непосредственно комплексов металлов с ПКФ использовали анионообменник Dowex 2 × 4,^{31, 32} при определении Zn, Cd, Pb, Ni — XAD-2.³⁵ Предложена³⁶ методика простого предварительного концентрирования для определения в питьевой воде следов Cu, Mn, Cd, Pb, Ni, Cr, которые сорбируют при pH 4–8 в виде комплексов с ПКФ на колонке, заполненной анионообменником, а затем элюируют 1 М раствором азотной кислоты в ацетоне; предел обнаружения составляет для Cd и Cr < 0.1 и 1 мкг·л^{–1} соответственно. Исследована³⁷ возможность предварительного концентрирования Cu, Ni, Zn на катионообменнике, модифицированном ПКФ, с последующей его регенерацией при pH 12 или в 3 М растворе KCl.

2. Взаимодействие пирокатехинового фиолетового с анионами

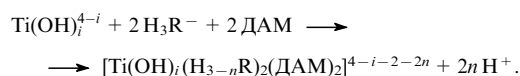
Взаимодействие такого типа описано в работах^{38–40}. Предложены методики спектрофотометрического определения анионов по реакции окисления ПКФ, сопровождающейся ослаблением его окраски: для BrO_3^- $\varepsilon = 3.7 \cdot 10^4$, $\lambda_{\text{max}} = 557$ нм, область линейности градуировочного графика $0.1\text{--}1.3$ мкг·мл^{−1} бромат-ионов;³⁸ для I^- и Br^- соотношения анион:ПКФ равны 1:5 и 1:3 соответственно, предел обнаружения иодид-ионов 0.0006 мкг·мл^{−1} (см.³⁸); для ClO_2^- соотношение ClO_2^- :ПКФ составляет 1:2, мешают хлорид-, нитрат-, сульфат-, фосфат-, карбонат-, перхлорат-, арсенат-ионы, мешает бромид-ион;³⁹ описана⁴⁰ также методика определения щавелевой кислоты в пищевых продуктах, основанная на эффекте усиления окисления ПКФ дихроматом.

3. Смешанолигандные комплексы и ионные ассоциаты

Как уже отмечалось выше, использование двухкомпонентных комплексов ПКФ с ионами металлов в аналитических целях часто затруднено. Смешанолигандные комплексы и ионные ассоциаты более перспективны для спектрофотометрических определений (такие комплексы устойчивее, лучше экстрагируются, имеют большие батохромные сдвиги, в некоторых случаях выше селективность). Так, еще в 1968 г. был описан⁴¹ трехкомпонентный комплекс циркония с ПКФ и ЭДТА с соотношением компонентов $\text{Zr}:\text{ПКФ}:\text{ЭДТА} = 3:2:3$ и предложена методика определения циркония. С 1962 г. иттрий в присутствии некоторых редкоземельных элементов (Pr, Nd, Ce, La) определяют⁴² с помощью борно-пирокатехинового комплекса (БПКК) красного цвета с соотношением компонентов $\text{Y}:\text{БПКК} = 1:1$, интервал линейности ГГ составляет $0.9\text{--}4.5$ мкг·мл^{−1} иттрия, $\varepsilon = 1.85 \cdot 10^4$ (590 нм) и $1.90 \cdot 10^4$ (607 нм). Ионы Ce(IV) и La(III) также реагируют с БПКК, однако они образуют комплексы меньшей устойчивости. Влияние лантана устраняли введением борной кислоты, а влияние церия — добавлением пероксида водорода. Очень интересны для дальнейшего исследования сообщения^{43–45} о синергетическом эффекте при образовании ион-ассоциативных комплексов металлов с ПКФ и родамином 6G или В (табл. 6).

Исследовано⁴⁶ комплексообразование ПКФ с титаном(IV) в присутствии диантипирилметана (ДАМ). Известно,¹⁰ что определению титана при использовании в качестве реагента ПКФ мешают алюминий и медь (см. табл. 4). Введение ДАМ в систему позволяет определять титан в присутствии 300-кратного (по отношению к титану) количества алюминия и 150-кратного количества меди. Реак-

ция образования комплекса $\text{Ti}\text{--}\text{ПКФ}\text{--}\text{ДАМ}$ отличается высокой контрастностью ($\lambda_{\text{max}} = 610$ нм, $\text{pH}_{\text{опт}} 1.4\text{--}2.4$, $\varepsilon = 2.00 \cdot 10^4$), соотношение $\text{Ti}:\text{ПКФ}:\text{ДАМ}$ составляет 1:2:2, диапазон линейности ГГ $0.2\text{--}1.9$ мкг·мл^{−1}, константа устойчивости комплекса $(4.00 \pm 0.09) \cdot 10^{19}$. Титан взаимодействует с ПКФ по следующей схеме:

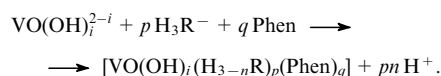


Доказано, что координирующим ионом является Ti(OH)^{3+} , который вытесняет из каждой молекулы ПКФ по одному протону (т.е. $i = 1$, $n = 1$). Карбонильным кислородом ДАМ ассоциируется с двумя ОН-группами ПКФ. Предложена⁴⁶ вероятная структура образующегося комплекса.

В качестве третьего компонента смешанолигандных комплексов ПКФ с металлами использовали гетероциклические основания (HetB): хинин,⁴⁷ 2,2'-бипиридин,⁴⁸ 1,10-фенантролин.^{49–51} Образующиеся соединения нерастворимы или малорастворимы в воде, и для их стабилизации добавляют желатин. Комплекс галлия с ПКФ и хинином образуется в очень широком диапазоне pH ($5 < \text{pH}_{\text{опт}} < 10$), соотношение компонентов в комплексе $\text{Ga}:\text{ПКФ}:\text{хинин}$ составляет 1:2:1, $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм, диапазон линейности ГГ $(0.2\text{--}2.0) \cdot 10^{-5}$ г-ион·л^{−1} галлия, и может быть использован как для определения галлия, так и для определения хинина.⁴⁷ В комплексе германия с ПКФ в качестве третьего компонента использовали 2,2'-бипиридин⁴⁸ ($\text{pH}_{\text{опт}} 3\text{--}3.5$, соотношение компонентов $\text{Ge}:\text{ПКФ}:\text{2,2'-бипиридин} = 1:2:3$, $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм, произведение растворимости равно $(1.04 \pm 0.02) \cdot 10^{-32}$, $\varepsilon = (3.08 \pm 0.25) \cdot 10^4$). В этом случае образуются соединения типа аминатов $[\text{Ge(OH)}_i(\text{H}_3\text{--}_n\text{R})_2(\text{HetB})_3]^{4-i-2-2n}$, характерные для реакций с участием нейтральных оснований — аминов.

Комплекс алюминия с ПКФ в присутствии 1,10-фенантролина (Phen) образуется при $\text{pH}_{\text{опт}} 6.15$; $\lambda_{\text{max}} = 590$ нм, предел обнаружения алюминия составляет 20 мкг·л^{−1}. Предложена⁴⁹ методика определения общего содержания мономерного алюминия в природных водах и почвенных экстрактах.

Исследованы комплексы ванадия с ПКФ и 1,10-фенантролином⁵⁰ или бромидом цетилпиридиния (Br-ЦП)⁵¹ и возможности их экстракции. Основные характеристики полученных комплексов в водной и органических средах приведены в табл. 7. Методом ЭПР доказано, что в комплексе находится V(IV) . Предложено⁵⁰ следующее уравнение реакции комплексообразования:



Установлено, что характер образования ассоциатов в присутствии Br-ЦП сильно зависит от pH растворов. В кислой среде, как и в случае ассоциатов $\text{ПКФ}\text{--}\text{Phen}$, цетилпиридиний присоединяется к SO_3^- -группе ПКФ, о чем свидетельствовал одинаковый характер их спектров поглощения. Совсем по-иному ПКФ взаимодействует с Br-ЦП в водной и органической средах при pH 6.4. Хотя молекула ПКФ в этих условиях находится еще в однократно ионизованной форме H_3R^- , гидроксильная группа пирокатехинового фрагмента близка к ионизации. Под влиянием цетилпиридиния происходит еще большее разрыхление связи $\text{O}\text{--}\text{H}$ и появляется возможность замещения водорода гидроксильной группы на катион цетилпиридиния. Ассоциация по этой группе способствует дополнительной делокализации π -электронов ПКФ, что приводит к большому батохромному сдвигу полосы поглощения ПКФ. В органической фазе вторая молекула Br-ЦП присоединяется

Таблица 6. Некоторые характеристики комплексов металлов с ПКФ в присутствии роданина 6G.

Металл	λ_{max} , нм	$\text{pH}_{\text{опт}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Диапазон линейности ГГ, мкг·мл ^{−1}	Объект анализа	Ссылки
Al(III)	580	6.5	6.8	0–0.28	Злаковые растения	43
Ti(IV)	560	5.0	7.6	0.08–0.48	Сплавы	45
Sn(II) ^a	560	5.0	11.8	0–0.6	Фрукты в консервах, образцы стали	44

^a В данном случае комплекс с ПКФ и роданином В.

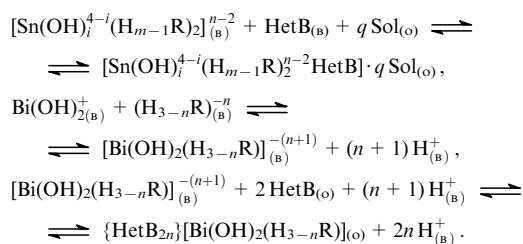
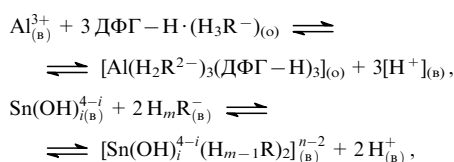
Таблица 7. Характеристики комплексов ванадия с ПКФ.

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{онт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Соотношение М : ПКФ : L ^a	Дополнительные сведения
ПКФ	450	2.8–3.6	—	—	Водная среда
	450, 610	6.0	—	—	
V–ПКФ	550–560	—	—	—	То же
V–ПКФ–Br-ЦП	680	3.0–3.6	2.58	1 : 2 : 2	lgβ = 29.73
	550, 680	5.0–6.4	2.41	1 : 2 : 2	lgβ = 28.36
	550	6.0–6.4	2.48	1 : 2 : 4	Водная среда lgβ = 33.97
V–ПКФ–Phen	550–560	2.8–3.0	1.39	1 : 2 : 2 (см. ^b) 1 : 1 : 1 (см. ^c)	Экстрагент хлороформ Водная среда Не экстрагируется

^a L — Br-ЦП или Phen. ^b В растворе соотношения реагентов V:ПКФ > 1:15, V:Phen > 1:30. ^c В растворе соотношения реагентов V:ПКФ < 1:15, V:Phen < 1:30.

к сульфогруппе реагента, чем и обуславливает экстрагируемость ионного ассоциата ПКФ-ЦП.

Улучшает экстрагируемость получаемых комплексов и введение в реакционную систему металл–ПКФ других гидрофобных реагентов, например гуанидина (ГУ)⁵² или дифенилгуанидина (ДФГ)^{17, 39, 53–56} (табл. 8). Методами спектрофотометрии и ИК-спектроскопии с применением квантово-химических расчетов установлено, что при образовании трехкомпонентных комплексов с ГУ или ДФГ ионы металла вытесняют из каждой молекулы ПКФ один протон, координация металла происходит по *o*-гидроксигинонной группе ПКФ. Реагенты ГУ и ДФГ разрушают полиассоциаты ПКФ и, играя роль оснований, блокируют свободные сульфо- и гидроксигруппы. При этом ГУ является более подходящим партнером для экстракции ионов с меньшим ионным радиусом, а ДФГ — с большим ионным радиусом в реакции с одним и тем же органическим реагентом трифенилметанового ряда, тогда как ПАВ нивелируют различия в свойствах элементов. Предложены следующие реакции комплексообразования с алюминием,⁵³ оловом⁵⁵ и висмутом⁵⁶ (Sol — растворитель):



Особое место занимают смешанолигандные комплексы металлов с трифенилметановыми красителями (ТФМК) (в том числе с ПКФ) и четвертичными солями аммония (ЧСА). Их преимущества состоят в большой молекулярной массе, ярко выраженных основных свойствах, а также в том, что они не вступают в реакции комплексообразования непосредственно с металлами, что обуславливает более однозначный химизм взаимодействия и исключает конкурентное влияние других катионов. Еще в 1968–1970 гг. были получены смешанолигандные комплексы ПКФ с железом и тетрадецилдиметиламмонием,⁵⁷ с молибденом и хлоридом диалкилбензилметиламмония.⁵⁸ В настоящее время описаны методы определения металлов с 3 по 14 группу периодической системы с использованием разнолигандных комплексов с ТФМК и ЧСА (табл. 9, 10). При образовании рассматриваемых комплексов наблюдается большой батохромный сдвиг, однако, как правило, с увеличением концентрации ТФМК максимум поглощения смещается гипсохромно. Этим объясняется тот факт, что разные авторы приводят для

Таблица 8. Экстракция комплексов металлов с ПКФ в присутствии гуанидина и дифенилгуанидина.

Металл	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{онт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Соотношение М : ПКФ : ДФГ	Экстрагент, дополнительные сведения	Ссылки
Al(III) ^a	600	—	4.4	1 : 2 : 4	Водная среда	52
	605	11.5	5.6	1 : 2	Органическая среда	52
	610	6.5	7.6	1 : 2		
Al(III)	590	5.3–5.5	5.6	1 : 3 : 3	Изобутанол, нижняя граница определяемых содержаний 0.03 мкг · мл ⁻¹ (для экстракта)	53
Ga(III) ^a	610	11.5	7.0	1 : 2	Органическая среда	52
Ga(III)	600	5.2	10.7	1 : 3 : 3 или 1 : 3 : 6	То же	52
Zn(II)	620	8.0	0.77	1 : 1 : 2	<i>n</i> -Бутанол	17
Cd(II)	580	9.0	0.9	1 : 1 : 2	»	17
Ti(IV)	560	6.0	6.6	1 : 4 : 4	Хлороформ, lgβ ₄ = 10.38	54
Sn(IV)	600	4–5	6.7	1 : 1 : 1	<i>n</i> -Бутанол и изобутанол, диапазон линейности ГГ 0.025–0.25 мкг · мл ⁻¹ (для экстракта)	55
Bi(III)	630	4–8	2.6	1 : 1 : 2	<i>n</i> -Бутанол, диапазон линейности ГГ 0.5–5.0 мкг · мл ⁻¹ (для экстракта)	56

^a В этих случаях комплексы с гуанидином, в остальных — с дифенилгуанидином.

Таблица 9. Спектрофотометрические характеристики комплексов металлов с ПКФ в присутствии различных четвертичных солей аммония.

Металл	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Соотношение М : ПКФ : ЧСА	ЧСА, дополнительные сведения	Ссылки
Fe(III)	—	—	—	1 : 2 или 1 : 3 (см. ^а)	Хлорид бензилтетрадецилдиметиламмония	57
Mo(VI)	560	0.25–0.6 М HCl	—	1 : 2 (см. ^а)	Хлорид диалкилбензилметиламмония, экстракция в CHCl ₃ ; мешают Sn(IV), W, не мешают Zr, Zn, Co, Ni, Cu, Al, Fe(III), Cr(III), Th, Ti, V(V), U(VI)	58
	590	—	18	1 : 1 : 1	Додецилпиридин, при комнатной температуре реакция идет медленно; мешают Al, Th, Zr, Bi	59
	718	—	120	1 : 1 : 1 : 2 (ГА)	Додецилпиридин – гидроксилламин (ГА), не мешают 5-кратные избытки Al, Th, Zr	
	718	—	120	1 : 1 : 1 : 2 (ГА)	Додецилпиридин – ГА, диапазон линейности ГГ 0.8–100 мкг·мл ⁻¹	60
Sn(IV)	591	3.6 (водная фаза)	7.3	1 : 2 : 2	Бромид тридодецилэтиламмония; экстракция бензолом, ксилолом, CCl ₄ , CHCl ₃ , <i>n</i> -бутилацетатом, метилизобутилкетон, <i>n</i> -бутанолом	61
	—	—	—	—	Диодид триэтилендиамино-бис(<i>N,N'</i> -карбодецил-оксиметиламмония); дибромид этилен-1,2-бис(пиперидиноил- <i>N</i> -карбодецилоксиметиламмония)	62
Zr(IV)	610	1.6–3.6	—	1 : 1 : 4	Диодид триэтилендиамино-бис(<i>N,N'</i> -карбодецил-оксиметиламмония), экстракт в CHCl ₃	63
	620	1.5	—	1 : 2 : 4	Дибромид этилен-1,2-бис(пиперидиноил- <i>N</i> -карбодецилоксиметиламмония), водный раствор	
Al(III) ^b	585	6.3–7.8	4.5	1 : 2 : 3	Хлорид бензилдиметилфениламмония	64
	587	6.3–7.4	6.2	1 : 2 : 5	Иодид децилпиридиния	
	592	6.4–7.8	6.0	1 : 2 : 3	Иодид пентадецилпиридиния	

^a В данных случаях указаны соотношения М : ПКФ; ^b приведены данные при экстракции *n*-бутанолом.

Таблица 10. Спектрофотометрические характеристики комплексов металлов с ПКФ в присутствии галогенидов цетилтриметиламмония или цетилпиридиния.

Металл	В присутствии галогенида цетилтриметиламмония				В присутствии галогенида цетилпиридиния				
	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	ссылки	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (lgβ)	соотношение М : ПКФ : ЧСА	ссылки
Be(II)	—	—	—	—	680	8.0	1.5	1 : 1 : 5	65
Co(II)	—	—	—	—	720	10.0	1.1	1 : 1 : 5	65
Cu(II)	650	6	—	10	720	7.0	1.8	1 : 1 : 5	65
	720	—	2.83	10					
	660	6–7	5.0	66					
Zn(II)	—	—	—	—	690	9.0	1.3	1 : 1 : 5	65
Cd(II)	—	—	—	—	710	10.0	1.2	1 : 1 : 5	65
Fe(II)	620	5	4.3	10	—	—	—	—	—
	640	6	—	10					
Fe(III)	630	5	4.37	10	—	—	—	—	—
	630	5.0–6.0	5.3	66					
Pd(II)	760	6	6.1	10	700	8.0	1.7	1 : 1 : 5	65
	540	4	—	10					
	580	5	—	10					
	650	6	3.43	10					
	675	5.0–6.2	2.4	66					
Al(III)	570	9.7–10.2	5.3	67	700	5.0	1.7	1 : 1 : 5	65
	685	6	4.8	10	595	7.4–10.0	6.5	1 : 2 : 5	64
	670	6.0–7.3	7.3	68				(<i>n</i> -бутанол)	
	670	9.7–10.2	5.3	52	590	7.5–8.0	6.5	1 : 2 : 5	69
								(<i>n</i> -бутанол)	
Ga(III)	545	2.4–3.2	—	10	680	6.0–6.5	5.30	1 : 2 : 2	70
	625	4–6	—	10			(31.83)	(водная среда)	
	680	—	2.3	10	595	6.8–7.8	7.10	1 : 2 : 4	70
	675	7.0–7.5	6.2	68			(43.62)	(<i>n</i> -бутанол)	
In(III)	675	6	3.65	10	680	6.0–6.5	4.75	1 : 2 : 2	70
	680	5.6–7.2	7.6	68				(водная среда)	
					595	6.8–7.8	5.60	1 : 2 : 4	70
							(43.64)	(<i>n</i> -бутанол)	

Таблица 10 (окончание).

Металл	В присутствии галогенида цетилтриметиламмония				В присутствии галогенида цетилпиридиния				
	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	ссылки	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (lg β)	соотношение М : ПКФ : ЧСА	ссылки
Sc(III)	600	6	0.98	10	—	—	—	—	—
	665	6.8–7.1	6.9	68	—	—	—	—	—
La(III)	—	—	—	—	673	8.27	4.3	1:2:3	71
Th(IV)	665	7.0–7.4	4.6	68	—	—	—	—	—
U(VI)	660	5.5–6.0	3.5	67	—	—	—	—	—
Cr(III)	650	—	6.2	72	—	—	—	—	—
Bi(III)	550	2	—	10	680	5.0	1.0	1:1:5	65
	600	6	2.42	10	—	—	—	—	—
	600	4.3–5.4	2.9	66	—	—	—	—	—
Ti(IV)	580	6	2.30	10	745	2.0	7.5	1:1:4	65
	730	3.2	7.4	73	730	—	7.8	1:2:3	74
	—	—	—	—	569	6.2	5.5	1:3:2:2 (ЭДТА)	75
Zr(IV)	540	1.5	1.09	10	700	6.0	1.3	1:1:5	65
Ge(IV)	—	—	—	—	680	1 M HCl	7.0	1:1:4	65
Sn(IV)	660	2.5	9.6	67	670	4.0	7.8	1:1:2	65
	662	2.2	9.5	76	—	—	—	—	—
	660	См. ^a	9.54	77	—	—	—	—	—
V(IV)	680	6	—	10	—	—	—	—	—
	690	5	—	10	—	—	—	—	—
	750	4	2.6	10	—	—	—	—	—
	680	4.8–5.5	3.7	66	—	—	—	—	—
V(V)	685	4	2.33	10	—	—	—	—	—
	660	6	—	10	—	—	—	—	—
Nb(V)	—	—	—	—	570	0.8–1.6	5.3	1:4	67
Ta(V)	—	—	—	—	610	—	—	—	67
Mo(VI)	660	4.0–6.0	4.7	66	—	—	—	1:2:2	78
	680	См. ^b	4	79	—	—	—	—	—
	638	—	—	80	—	—	—	—	—
Mo(V)	590	1	—	10	—	—	—	—	—
	680	5–6	4.2	10	—	—	—	—	—
Mo(VI)	590	1.1	—	10	670	2.0	8.2	1:1:5	65
	680	5	4.3	10	—	—	—	—	—
	670	6	—	10	—	—	—	—	—
	640	3.0–4.0	1.8	9	—	—	—	—	—
W(VI)	635	1	—	10	670	1.0	6.4	1:1:2	65
	650	5	4.0	10	670	1–1.5	—	1:1:2	67
	640	6	—	10	—	—	—	1:1:2	81
	650	2.7–4.6	4.4	66	—	—	—	—	—

^a 0.75 M HCl; ^b ацетатный буфер.

смешанолигандного комплекса одного и того же элемента различные значения $\lambda_{\max}$. В случае комплексов с ТФМК и ЧСА (вопреки распространенному мнению, что комплексообразование смешанолигандных комплексов максимально при меньших значениях pH, по сравнению с гомилигандными) комплексообразование происходит приблизительно при одном и том же значении pH, но в случае смешанолигандного комплекса число координированных молекул ТФМК возрастает.⁶⁷

Что касается числа координируемых ионов ЧСА, то многие авторы не приводят его, ограничиваясь соотношением металл : ПКФ. В тех случаях, когда это число указано, оно должно быть ориентировочным, поскольку для установления соотношения металл : ЧСА нужно приготовить серию растворов с различной концентрацией ЧСА, а опыт показывает, что при малых концентрациях ЧСА получаются мутные растворы и результаты определения соотношения компонентов не могут быть точными. Известно, что при образовании комплексов с различными лигандами изменяются физико-химические свойства соединений, в том числе растворимость.

Для рассматриваемых соединений наблюдаются оба явления: по мере образования смешанолигандного комплекса сначала растворимость понижается, а затем повышается. Это можно объяснить ступенчатым комплексообразованием: вначале образуется смешанолигандный комплекс с меньшим числом координируемых ионов второго лиганда (менее растворимый), а затем комплекс с большим их числом (более растворимый). Можно провести аналогию между смешанолигандными комплексами металлов с ТФМК и ЧСА и комплексами некоторых металлов с неорганическими лигандами (гидроксид-, галогенид-, цианид-ионы и др.), где сначала образуется осадок гидроксида, галогенида или цианида металла, который в дальнейшем с увеличением концентрации лиганда растворяется. Ранее обсуждалось, как мицеллообразование ЧСА меняет состояние ПКФ, в частности его степень диссоциации. Природа ЧСА оказывает некоторое влияние на свойства смешанолигандного комплекса, может наблюдаться различие в $\lambda_{\max}$ и молярных коэффициентах поглощения (см. табл. 9, 10), что также можно объяснить неодинаковым влиянием различных ЧСА

на степень диссоциации ТФМК. Методами физико-химического анализа установлено,⁶⁷ что получаемые смешанолигандные комплексы имеют постоянный состав, а механизм взаимодействия можно объяснить образованием ионных ассоциатов. Положительно заряженный ион или мицелла ЧСА за счет электростатического притяжения присоединяются к отрицательно заряженному комплексу металла с ПКФ. Это приводит к изменению цепи сопряжения и меняет спектр поглощения. Затем аммониевая соль анионного комплекса диспергируется в избытке поверхностно-активного вещества (ЧСА) и может извлекаться различными органическими растворителями, в отличие от двухкомпонентных комплексов металлов с ПКФ. Однако в данном случае это практически не приводит к повышению чувствительности; правда, при подходящем выборе органического растворителя иногда удается несколько повысить селективность определения металла.

4. Использование смешанолигандных комплексов протекатинового фиолетового с металлами в анализе различных объектов

Разработан ряд методик определения вольфрама,^{65,81} хрома,⁷² титана^{65,73,74} и молибдена⁸⁰ в сталях, лантана в серебряных сплавах,⁷¹ галлия в пленках системы GaAs–GaSb,⁷⁰ олова в бронзах⁶⁵ и алюминиевых болванках,⁷⁹ различных металлах и биологических объектах.⁸² Перспективно использование комплексов с ПКФ и для анализа фармацевтических препаратов. Разработаны методики определения флуоксетина и флувоксамина,⁸³ имипрамина⁸⁴ и гидрохлорида хлорпромиксина⁸⁵ по их реакции с ПКФ; аминокликозидных антибиотиков,⁸⁶ которые при pH 3.0 взаимодействуют с ПКФ и алюминием с образованием смешанолигандного комплекса стехиометрии Al:ПКФ:антибиотик = 1:1:3 (для мономицина и канамицина) и 1:1:4 (для стрептомицина и гентамицина) (диапазон линейности ГГ составляет 0.02–50 мкг·мл⁻¹ биологической жидкости). Определение возможно на фоне 10⁴-кратных количеств тетрациклинов, пенициллинов, аминокислот, новокаина и нитратов. Но наиболее интересны методики определения белка, например, по его взаимодействию с ПКФ в присутствии тетраалкиламмониевого основания Triton X-100 при pH 1.4–2.0 (см.⁸⁷) (определяли альбумин бычьей сыворотки или сыворотки крови человека, диапазон линейности ГГ до 8.0 и 9.0 мг·л⁻¹ соответственно); или по реакции с ПКФ в присутствии олова (IV),⁸⁸ методика позволяет определить до 200 мкг альбумина в 10 мл биологической жидкости.

5. Новые оптические методы

Концентрация определяемого элемента или соединения в природных и биологических объектах часто недостаточна для его спектрофотометрического определения. Как обсуждалось выше, одним из способов улучшения химико-аналитических характеристик комплексов является введение третьего компонента и получение смешанолигандного комплекса. Иным подходом к повышению чувствительности определения на 1–3 порядка может быть поиск и оптимизация новых методов анализа. Необходимость экспрессного определения в полевых условиях требует разработки простых в исполнении новых вариантов оптических методов, предшественником которых является твердофазная спектрофотометрия — сочетание предварительного концентрирования комплекса на подходящем сорбенте с его спектрофотометрическим определением.

Еще в 1973 г. изучена⁴⁷ сорбция комплекса ПКФ с галлием в присутствии хинина на катионообменнике КУ-2 для последующего твердофазного спектрофотометрического

определения, а в 1994 г. показана⁸⁹ возможность сорбции 14 металлов (не сорбируются лишь комплексы щелочных металлов и кальция) на силикагеле, импрегнированном ПКФ в смеси с Aliquat 336. Изучена возможность определения в варианте твердофазной спектрофотометрии при сорбции двухкомпонентных комплексов с ПКФ для следующих металлов: алюминия⁹⁰ на АВ-17 или на Амберлите IRA-458-Cl при pH 3–7; вольфрама⁹¹ и молибдена⁹² (предел обнаружения 2–8 нг·мл⁻¹) на Сефадексе QAE-A-25.

Другими перспективными методами для решения поставленной задачи являются спектроскопия диффузного отражения (СДО)⁹³ и цветометрия.^{9,11,94} Последнюю можно считать продолжением и развитием метода СДО (речь идет об использовании цветowych характеристик). Здесь открываются широкие перспективы не только для улучшения чувствительности определения, но и разработки простых и экспрессных тест-методов.^{95,96} Представляют интерес комбинированные методы, сочетающие тестирование на наличие определяемого элемента благодаря образованию окрашенных соединений, их концентрирование на различных носителях и определение в фазе сорбента без десорбции, например методом СДО, либо полуколичественное колориметрическое определение с использованием предварительно построенной шкалы с помощью образцов сравнения. Оба метода хорошо дополняют друг друга. Метод СДО дает возможность изучить химико-аналитические свойства сорбатов, а колориметрия позволяет проводить быстрые и дешевые серийные полуколичественные определения.

Так, предложен^{97,98} способ определения молибдена(VI) (pH 1.5–3.5) и вольфрама(VI) (pH 1–3) методом СДО при сорбции на поверхности химически модифицированного кремнеземного сорбента С-80, содержащего группы пропионамидоксима и пропионгидроксамовой кислоты⁹⁷ или пропиламина⁹⁸ с последующей обработкой ПКФ. Комплексообразование в водных растворах и на поверхности сорбентов наблюдалось в идентичных условиях, однако спектральные характеристики комплексов значительно различались. Ранее отмечалось, что ПАВ различной природы могут изменять и механизм комплексообразования, и химико-аналитические характеристики получаемых комплексов, а изученные системы металл–хромофорный реагент–сорбент по своим свойствам наиболее близки к комплексам металл–хромофорный реагент–катионный ПАВ. Тогда схему комплексообразования можно представить следующим образом. На стадии сорбции образуются ионные ассоциаты MoO₄²⁻ и WO₄²⁻ с протонированными аминными группами сорбента. При последующей обработке сорбента раствором ПКФ образуются комплексы ПКФ с ионами металлов, и они закрепляются на поверхности. В результате образования ионно-ассоциативных связей между функциональными группами ПКФ, не участвующими в координации иона металла, и протонированными аминными группами сорбента возникает более жесткая структура комплекса. Это приводит к делокализации π-электронов и смещению максимума поглощения в длинноволновую область (например, для водных растворов ПКФ при pH 1–5 λ_{max} = 480 нм, для водных растворов комплексов молибдена с ПКФ при pH 2–5 λ_{max} = 560 нм, а на сорбенте λ_{max} = 660 (см.⁹⁷) или 610 нм,⁹⁸ т.е. батохромный сдвиг составил 130–180 нм). Аналогичный эффект наблюдался при сорбции комплекса молибдена(VI) с ПКФ на анионообменнике АВ-17.⁸ Ожидалось,⁹ что введение в эту систему ПАВ (ЦТМА) при сорбции окажет усиливающий эффект, поскольку действие анионообменников сходно с действием КПАВ. Однако обнаружена⁹ конкуренция между анионообменником АВ-17 и ЦТМА за участие в комплексообразовании, поэтому заменили смолу АВ-17 на нейтральный сорбент силохром С-120. При этом наблюдаемый батохромный сдвиг составил 230 нм, а использование цветомет-

рических характеристик привело к повышению чувствительности определения. Полученные данные были использованы при разработке новых тест-методов⁹ и волоконно-оптических сенсоров с участием ПКФ. В настоящее время предложен⁹⁹ подобный сенсор на железо, где в качестве субстрата-сорбента используют Сефадекс ДЕАЕ, а в качестве иммобилизованного индикатора — ПКФ, образование комплекса металла с которым приводит к изменению диффузного отражения при 460 нм.

V. Заключение

Как показал обзор литературы, пирокатехиновый фиолетовый является ценным аналитическим реагентом, и его широко применяют как в классических (металлоиндикатор в комплексонометрии), так и в физико-химических (оптических) методах анализа. Высокая реакционная способность ПКФ обусловлена его функционально-аналитическими группами. Комплексообразование ПКФ по этим группам приводит к смешанолигандным соединениям, причем управлять этим процессом можно введением дополнительного реагента или изменением кислотности раствора. Наличие сульфогруппы обуславливает образование ионных ассоциатов (с катионогенными ПАВ), а некомпенсированный заряд двухкомпонентных комплексов способствует формированию смешанолигандных комплексов; некоторые из последних экстрагируются органическими растворителями.

Новые возможности предоставляет использование цветометрии, а в сочетании с сорбцией комплексов — сорбционной цветометрии и спектроскопии диффузного отражения. Пирокатехиновый фиолетовый является близким аналогом пирогаллолового красного (ПГК) и также относится к реагентам трифенилметанового ряда, но является конформационно подвижным соединением. Высокие молярные коэффициенты поглощения ионных форм обоих реагентов и очень высокие молярные коэффициенты цветометрических функций ПГК^{100, 101} позволяют предполагать перспективность цветометрии с использованием ПКФ, особенно в варианте сорбционной цветометрии. Следует искать аналогии в свойствах комплексов ПКФ со свойствами комплексов ПГК с ионами молибдена,¹⁰² меди и титана,¹⁰³ вольфрама и ванадия(V),¹⁰⁴ олова(IV) и алюминия¹⁰⁵ и ионами других металлов. Определение цветометрических характеристик молекулярной и ионных форм ПКФ позволит обосновать выбор условий комплексообразования и разработать новые оптические методы определения различных ионов. Учитывая несоответствие литературных данных, интересно уточнить значения констант диссоциации ПКФ, определив их цветометрическим методом. Молярные коэффициенты цветометрических функций комплексов в растворах и в форме сорбатов объективно подтверждают ценность ПКФ как аналитического реагента в современных оптических методах.

Наиболее перспективным для дальнейшего исследования и применения представляется изучение цветометрических характеристик комплексов ПКФ с различными металлами в присутствии КПАВ на поверхности анионообменников или нейтральных сорбентов с целью повышения чувствительности определения и создания новых, более эффективных тест-штал и оптических сенсоров.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32337).

Литература

1. Р.К.Чернова, Л.И.Харламова, К.И.Гурьев, И.С.Сергеева. *Журн. аналит. химии*, **30**, 1065 (1975)

2. O.Ryba, Y.Cifka, M.Malat, V.Suk. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **21**, 349 (1956)
3. Р.К.Чернова, С.Н.Штыков, Г.М.Белолиппева, Л.К.Сухова, В.Г.Амелин, Е.Г.Кулапина. *Журн. аналит. химии*, **39**, 1019 (1984)
4. С.Б.Саввин, Р.К.Чернова, И.В.Лобачева, Г.М.Белолиппева. *Журн. аналит. химии*, **36**, 1471 (1981)
5. Р.К.Чернова. В кн. *Органические реагенты в анализе. Вып. 3(5)*. Изд-во Саратовского гос. ун-та, Саратов, 1979. С. 3
6. С.Б.Саввин, Р.К.Чернова, С.Н.Штыков. *Поверхностно-активные вещества*. Наука, Москва, 1991
7. Т.В.Антонова, В.И.Вершинин, Ю.М.Дедков. *Журн. аналит. химии*, **60**, 278 (2005)
8. Ю.А.Барбалат, В.М.Иванов, Т.В.Поленова, Н.В.Федорова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 174 (1998)
9. В.М.Иванов, Г.А.Кочелаева. *Журн. аналит. химии*, **58**, 38 (2003)
10. В.Н.Тихонов, Т.Я.Степанова. *Журн. аналит. химии*, **34**, 426 (1979)
11. Д.Джадд, Г.Вышецки. *Цвет в науке и технике*. Мир, Москва, 1978
12. К.М.М.К.Prasad, P.Vijayalekshmi, C.K.Sastri. *Analyst (Cambridge, UK)*, **119**, 2817 (1994)
13. К.М.М.К.Prasad, S.Raheem. *Microchim. Acta*, **112**, 63 (1993)
14. S.Raheem, K.М.М.К.Prasad. *Talanta*, **40**, 1809 (1993)
15. Т.К.Wanke. *Kernforschungszent. Karlsruhe, Ber., KfK*, 1994, KfK 5266; *Chem. Abstr.*, **121**, 262989 (1994)
16. O.P.Rathore, S.C.Larale. *Asian J. Chem.*, **8**, 435 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 237011 (1996)
17. Е.Е.Бесчетнова, Л.Г.Анисимова, О.А.Татаев, Е.Я.Мельникова. *Журн. аналит. химии*, **33**, 1205 (1979)
18. P.Upadhy, M.Singh, R.Vimal, R.Nayan. *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 367(1997)
19. Н.М.Бежаева. В кн. *Сборник научных сообщений кафедры химии ДГУ. № 8*. Изд-во Дагестанского гос. ун-та, Махачкала, 1973. С. 52
20. В.Н.Тихонов, В.В.Бахтина. *Журн. аналит. химии*, **39**, 2126 (1984)
21. И.Ю.Чупина, С.Ю.Бараненкова, О.М.Клименко. В кн. *Успехи химии и химической технологии. Т. 17. (Сборник научных трудов 17 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2003»)*. Изд-во ПХТУ, Москва, 2003. С. 20
22. S.L.Simpson, S.Sjöberg, J.R.Kiptai. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1799 (1995)
23. В.И.Корнев, В.А.Валяева, Р.Г.Килеев, С.А.Мохначев. В кн. *Уральская конференция по современным методам анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды. (Тезисы докладов)*. Устинов, 1985. С. 264
24. В.И.Корнев. В кн. *Уральская конференция по современным методам анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды. (Тезисы докладов)*. Устинов, 1985. С. 265
25. S.L.Simpson, J.R.Kiptai, H.S.N.Nilsson, S.Sjöberg. *Anal. Chim. Acta*, **359**, 329 (1998)
26. J.R.Kramer, J.Gleed, K.Gracey. *Anal. Chim. Acta*, **284**, 599 (1993)
27. A.Ricciu, F.Secco, M.Venturini, B.Gracia, J.M.Leal. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7036 (2000)
28. А.Дмитрова. В кн. *Научные труды Пловдивского университета. Химия. Т. 26*. Изд-во Пловдивского ун-та, Пловдив, 1988. С. 159
29. J.S.Gaugh, M.Shinde. *Mikrochim. Acta*, **124**, 124 (1996)
30. А.С.Реснянская. В кн. *Концентрирование в аналитической химии. (Материалы международной научной конференции)*. Астрахань, 2001. С. 29
31. Z.Moldovan, L.Vladescu. *Main Group Met. Chem.*, **21**, 553 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 269623 (1998)
32. Z.Moldovan, L.Vladescu. *Anal. Chim. Acta*, **338**, 231 (1997)
33. Л.Л.Коломиец, О.В.Лысенко, И.В.Пятницкий. *Журн. аналит. химии*, **43**, 1773 (1988)

34. И.В.Пятницкий, Л.Л.Коломиец, О.В.Лысенко, М.Г.Собко. *Журн. аналит. химии*, **45**, 56 (1990)
35. R.Saxena, A.K.Singh. *Anal. Chim. Acta*, **340**, 285 (1997)
36. I.Narin, M.Soylak, L.Elci, M.Doğan. *Talanta*, **52**, 1041 (2000)
37. R.Tica, C.Bucur, V.Dalbea, M.Giubelan. *Bull. Transilvania Univ. Brasov. Ser. B*, (3), 41 (1996); *Chem. Abstr.*, **130**, 172328 (1999)
38. Y.Sun. *Ningxia Danxue Xuebao. Ziran Kexue Ban.*, **17** (2), 46 (1996); *РЖХим.*, 11Г132 (1997)
39. А.Т.Пилипенко, М.М.Тананайко. *Журн. аналит. химии*, **28**, 745 (1973)
40. A.A.Ensafi, M.Emadi. *Anal. Lett.*, **37**, 321 (2004)
41. В.Ф.Лукьянов, Е.М.Князева. *Журн. аналит. химии*, **23**, 536 (1968)
42. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. *Руководство по аналитической химии редких элементов*. Химия, Москва, 1978
43. W.Liu, W.Ma, R.Yu. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **19**, 760 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 193388 (2000)
44. W.Liu, W.Ma, B.Qian, M.Zhang. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **19**, 765 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 160536 (2000)
45. W.Liu, W.Ma. *Yejin Fenxi*, **19**, 41 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 27184 (1999)
46. Л.И.Ганаго, Л.А.Мосина. *Журн. аналит. химии*, **35**, 672 (1980)
47. М.И.Штокало, Л.В.Ливадко. *Журн. аналит. химии*, **28**, 484 (1973)
48. Л.И.Ганаго, И.А.Семенович. *Журн. аналит. химии*, **29**, 1964 (1974)
49. J.M.Samaritan, J.D.Wehr, A.Buccafuri, M.Sahn. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **50**, 175 (1993)
50. Л.И.Ганаго, Л.Н.Бухтеева. *Журн. аналит. химии*, **32**, 1537 (1977)
51. Л.Н.Бухтеева, Л.И.Ганаго. *Журн. аналит. химии*, **41**, 2013 (1986)
52. Д.Г.Гамбаров, Э.Л.Глушенко, А.Р.Абрамов, З.Л.Асадова, А.К.Талыбова. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1494 (1991)
53. М.М.Тананайко, О.П.Вдовенко, В.М.Зацаревный. *Журн. аналит. химии*, **29**, 1724 (1974)
54. Р.Ю.Юрвичюс, И.К.Блажис, Ч.А.Валюквичюс. *Журн. аналит. химии*, **30**, 708 (1975)
55. Н.Л.Шестидесятная, Л.И.Котелянская, М.И.Яник. *Журн. аналит. химии*, **31**, 67 (1976)
56. Н.Л.Шестидесятная, Н.М.Миляева, Л.И.Котелянская. *Журн. аналит. химии*, **30**, 522 (1975)
57. N.Kohara, N.Ishibashi, A.Yoshida. *Bunseki Kagaku*, **17**, 616 (1968); *Chem. Abstr.*, **69**, 70549 (1968)
58. N.Kohara, N.Ishibashi, K.Abe. *Bunseki Kagaku*, **19**, 48 (1970); *Chem. Abstr.*, **73**, 72788 (1970)
59. Z.Chen. *Fenxi Shiyanshi*, **17** (6), 20 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 158107 (1999)
60. Z.Chen, X.Chen. *Yankuang Ceshi*, **18** (1), 50 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 193398 (1999)
61. Y.Shijo. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1658 (1974); *Chem. Abstr.*, **82**, 35407 (1975)
62. Н.К.Кофанова. *Реакции комплексообразования олова с пирокатехиновым фиолетовым и бисчетвертичными аммониевыми солями*. Коммунарск, 1991; деп. в Укр НИИНТИ 24.07.91, № 1073-Ук.91.; *РЖХим.*, 23Г17 ДЕП (1991)
63. Н.К.Кофанова. *Реакции комплексообразования циркония с пирокатехиновым фиолетовым и бисчетвертичными аммониевыми солями*. Коммунарск, 1991; деп. в Укр НИИНТИ 24.07.91, № 1072-Ук.91.; *РЖХим.*, 21В46 ДЕП (1991)
64. М.М.Тананайко, О.П.Вдовенко. *Журн. аналит. химии*, **32**, 1121 (1977)
65. Р.К.Чернова, Л.Н.Харламова, В.В.Белоусова, Е.Г.Кулапина, Е.Г.Сумина. *Журн. аналит. химии*, **33**, 858 (1978)
66. В.Н.Тихонов, А.М.Михайлова, И.А.Мясникова, В.И.Ванюркина. *Журн. аналит. химии*, **38**, 216 (1983)
67. В.Н.Тихонов. *Журн. аналит. химии*, **32**, 1435 (1977)
68. В.Н.Тихонов, О.К.Павлова. *Журн. аналит. химии*, **37**, 1809 (1982)
69. М.М.Тананайко, О.П.Вдовенко. *Журн. аналит. химии*, **30**, 1095 (1975)
70. Л.И.Ганаго, Н.Н.Ищенко. *Журн. аналит. химии*, **37**, 1636 (1982)
71. C. Xiong, M.Yang, Z.Gao. *Ningxia Daxue Xuebao. Ziran Kexue Ban.*, **16** (3), 48 (1995); *РЖХим.*, 17Г103 (1996)
72. L.Zheng, J.Wang, X.Shen, Q.Jiao. *Yejin Fenxi*, **13** (5), 23 (1993); *Chem. Abstr.*, **122**, 70841 (1995)
73. M.Yang, C.Xiong, S.Zhang, F.Li. *Ningxia Daxue Xuebao. Ziran Kexue Ban.*, **17** (2), 49 (1996); *РЖХим.*, 11Г121 (1997)
74. G.Lin, J.Kuang, C.Shu, H.Han. *Yejin Fenxi*, **15** (1), 23 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 187251 (1995)
75. G.-Y.Yu, X.-R.Dai. *Guangpu Shiyanshi*, **17**, 337 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 129298 (2000)
76. R.M.Dagnall, T.S.West, P.Young. *Analyst (Cambridge, UK)*, **92**, 27 (1967)
77. B.Zhao, P.Nan. *Yejin Fenxi*, **19** (3), 55 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 138524 (1999)
78. Р.А.Гукетлова, Л.А.Алакаева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **37** (10–12), 129 (1994)
79. A.C.Basak, K.C.Ghosh, A.R.Paul, L.P.Pandey, S.Bhattacharjee. *Met. Mater. Processes*, **7**, 211 (1995)
80. T.Zhang, S.Fan, L.Yan. *Lihua Jianyan. Huaxue Fence*, **30** (1), 31 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 229541 (1995)
81. Р.К.Чернова, Л.Н.Харламова, В.В.Белоусова. *Журн. аналит. химии*, **32**, 2197 (1977)
82. H.B.Corbin. *Anal. Chem.*, **45**, 534 (1973)
83. B.Starczewska, A.Jasinska, B.Biatous. *Pharmazie*, **58**, 245 (2003)
84. J.Karpinska, B.Starczewska. *Pharmazie*, **54**, 41 (1999)
85. B.Starczewska, J.Karpinska. *J. Trace Microprobe Techn.*, **20**, 317 (2002)
86. Н.М.Альков. *Журн. аналит. химии*, **39**, 1425 (1984)
87. X.Cong, Z.-X.Guo, X.-X.Wang, X.-X.Shen. *Anal. Chim. Acta*, **444**, 205 (2001)
88. Y.Fujita, I.Mori, T.Matsuo. *Bunseki Kagaku*, **44**, 733 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 334075 (1995)
89. R.Kocjan, M.Garbacka. *Talanta*, **41**, 131 (1994)
90. Н.В.Нелюбина, Г.Н.Шрайбан. В кн. *VI Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000»*. (Тезисы докладов). Новосибирск, 2000. С. 343
91. M.I.Pascual-Reguera, A.Molina-Diaz, M.C.Pacheco-Castillo, M.C.Anquita-Fernandez, M.L.F.de Cordova, L.F.Capitan-Vallvey. *Mikrochim. Acta*, **112**, 225 (1994)
92. A.Molina-Diaz, M.I.Pascual-Reguera, E.Linan-Veganzones, M.L.F.de Cordova, L.F.Capitan-Vallvey. *Talanta*, **43**, 185 (1996)
93. В.К.Рунов, В.В.Тропина. *Журн. аналит. химии*, **51**, 71 (1996)
94. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова. *Успехи химии*, **70**, 411 (2001)
95. Ю.А.Золотов, В.М.Иванов, В.Г.Амелин. *Химические тест-методы анализа*. Едиториал УРСС, Москва, 2002
96. В.Г.Амелин. *Журн. аналит. химии*, **55**, 902 (2000)
97. И.Б.Юферова, Т.И.Тихомирова, В.И.Фадеева. *Журн. аналит. химии*, **44**, 1068 (1989)
98. До Вань Тхань, В.И.Фадеева, Т.И.Тихомирова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **32**, 38 (1991)
99. J.Lu. *Anal. Lett.*, **27**, 2431 (1994)
100. В.М.Иванов, А.М.Мамедова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **43**, 167 (2002)
101. В.М.Иванов, А.М.Мамедова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **43**, 291 (2002)
102. В.М.Иванов, А.М.Мамедова, С.А.Ахмедов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **44**, 253 (2003)
103. А.М.Мамедова, В.М.Иванов, С.А.Ахмедов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **44**, 304 (2003)
104. А.М.Мамедова, В.М.Иванов, С.А.Ахмедов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **45**, 117 (2004)
105. А.М.Мамедова, В.М.Иванов, А.П.Коротыч, С.А.Ахмедов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **45**, 316 (2004)

PYROCATECHOL VIOLET IN SPECTROPHOTOMETRIC AND NEW OPTICAL METHODS**V.M.Ivanov, G.A.Kochelayeva***Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-0283*

Published data on the chemical and analytical characteristics and the use of binary and ternary complexes of pyrocatechol violet in spectrophotometric and new optical methods of analysis are generalised. New promising trends are considered, in particular, study of chromatometric characteristics of the complexes formed by this reagent with various metal ions in the presence of cationic surfactants on the surface of anion exchange resins or neutral sorbents in order to increase the sensitivity of determination and the development of new, more efficient test scales and optical sensors.

Bibliography — 105 references.

Received 15th November 2005