

Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа

С.Б.Саввин, С.Н.Штыков, А.В.Михайлова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (495) 938–2054*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Химический факультет
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, факс (8452) 27–1491*

Проанализирована роль органических, в том числе комплексообразующих, реагентов в становлении и развитии спектрофотометрического анализа. Рассмотрены перспективы применения органических реагентов в современных аналитических методах; особое внимание уделено модифицированным и иммобилизованным реагентам, молекулам-рецепторам, а также использованию неводных и организованных сред.

Библиография — 170 ссылок.

Оглавление

I. Введение	380
II. Индивидуальные органические реагенты	381
III. Модифицированные органические реагенты	381
IV. Иммобилизованные органические реагенты	384
V. Новые классы органических реагентов	385
VI. Заключение	386

I. Введение

Многие годы органические реагенты (ОР) играют важную роль в химических и физико-химических методах анализа. Они служат для качественного или количественного определения химических элементов и соединений (неорганических или органических), а также для разделения, концентрирования, маскирования и других вспомогательных операций, предшествующих анализу или его сопровождающих.

Теоретически возможности конструирования новых органических соединений для аналитических целей безграничны, однако практика показала, что лишь несколько десятков классов химических соединений эффективны как ОР.¹ Требования, предъявляемые к органическим реагентам, «диктует» применяемый аналитический метод.

Для определения металлов реагент, прежде всего, должен содержать соответствующие функционально-аналитические

группы (ФАГ), которые обуславливают возможность его взаимодействия с определяемым элементом и последующее наблюдение соответствующего аналитического сигнала. К настоящему времени известны и описаны десятки таких ФАГ.^{2,3}

Для определения органических веществ в молекуле реагента должны присутствовать группировки, способные вступать в реакции с функциональными группами (гидроксил-, карбонил-, галоген-, серо-, азотсодержащими) определяемых соединений с образованием интенсивно окрашенных или люминесцирующих продуктов. Реакции, используемые для определения функциональных групп, заметно отличаются от реакций неорганических ионов. В частности, сильное влияние оказывает природа остова молекулы (алифатический, ароматический). Кроме того, протекание таких реакций существенно зависит от среды, а их селективность часто невысока.

Новые задачи, поставленные перед химическими методами анализа, стимулировали расширение исследований органических реагентов. Возникли направления, связанные с модифицированием и иммобилизацией традиционно используемых ОР, применением неводных, водно-органических или организованных сред. Все шире практикуется варьирование условий протекания аналитических реакций: регулирование их скорости, процессов сольватации; изменение растворимости или гидрофобности реагирующих веществ; использование твердых матриц.

Появились и совершенно новые направления, связанные с применением молекул-рецепторов, а также реагентов, действие которых основано на принципах супрамолекулярной химии и механизмах взаимодействия «гость – хозяин». Широкое распространение получили иммунные реагенты на органические и биоорганические соединения. Известны орга-

С.Б.Саввин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органических реагентов ГЕОХИ РАН.

Телефон: (495) 137–2878, e-mail: zubor@geokhi.ru

С.Н.Штыков. Доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии химического факультета СГУ. E-mail: shtykov@info.sgu.ru

А.В.Михайлова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органических реагентов ГЕОХИ РАН. Область научных интересов авторов: синтез органических реагентов, теория и практика их применения в различных областях аналитической химии, аналитическая и коллоидная химия.

Дата поступления 14 мая 2005 г.

нические соединения, являющиеся реагентами в возбужденном состоянии; реагенты, образующие с аналитом π -комплексы; реагенты-бактерии; реагенты-мицеллы (везикулы) и т.д.

В настоящее время органические реагенты широко применяются не только в спектрофотометрии^{2–10} и люминесцентном анализе,^{11, 12} но и в атомной абсорбционной^{13–16} и атомной эмиссионной спектрометрии,¹⁷ инверсионной вольтамперометрии,^{18–21} в методах, основанных на применении ионоселективных электродов,²² различных химических сенсоров,²³ а также в кинетическом,^{24, 25} проточно-инжекционном²⁶ и радиоизотопном²⁷ анализе, капиллярном электрофорезе,²⁸ жидкостной²⁹ и газовой³⁰ хроматографии. Как и прежде, ОР играют важнейшую роль в титриметрии,^{31, 32} экстракции^{33, 34} и многих других методах определения, разделения и концентрирования.^{35–37} Изданы фундаментальные справочники^{38, 39} по применению органических реагентов в неорганическом анализе.

В настоящем обзоре обсуждается роль органических реагентов, в основном комплексообразующих, в спектрофотометрическом анализе и рассматриваются перспективы их применения в современных аналитических методах.

II. Индивидуальные органические реагенты

В первой трети XX в. на стыке органической, неорганической, координационной и аналитической химии сформировалось новое научное направление, основанное на применении для химического анализа хелатообразующих реагентов преимущественно органической природы. Были сформулированы представления о функционально-аналитических группах; изучалось влияние заместителей в молекуле реагента (впоследствии они были названы аналитико-активными группами, ААГ); выявлены общие условия образования устойчивых комплексных соединений.

В дальнейшем органические реагенты стали находить все более широкое применение в разнообразных аналитических методах. Синтезированы и используются новые, более эффективные реагенты: оксин (8-гидроксихинолин), дитизон (1,5-дифенилтиокарбазон), купферон (аммониевая соль *N*-нитрозо-*N*-фенилгидроксиламина), диалкилдитиокарбаматы, арсеназо I (динатриевая соль 2-(2-арсонофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты), 1,3-дикетоны; разрабатывались теоретические представления о механизме их действия. Можно с уверенностью сказать, что в развитие теории и практики применения органических реагентов в аналитической химии российская наука внесла наибольший вклад.⁴⁰

В 1950–1980-е гг. широкое распространение в фотометрическом анализе получили комплексоны,³¹ реагенты трифенилметанового^{4–7, 41} и флуоронового⁴² рядов, производные антипирина,⁴³ моно- и бис(азосоединения), например арсеназо III.⁴⁴ В флуориметрическом анализе наиболее часто применяли гидроксифлавоны, основания Шиффа, гидразоны, а в экстракционном варианте — родамины.

В последние два десятилетия в фотометрическом анализе большую роль стали играть гетероциклические моноазосоединения,^{45, 46} причем не только широко известные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) и 4-(тиазол-2-илазо)резорцин (ТАР); особое значение приобрели галогенированные гетероциклические соединения. Их основными достоинствами являются очень высокие молярные коэффициенты поглощения (часто достигающие $(1.0–1.5) \cdot 10^5$), контрастность и более высокая селективность по сравнению с ПАН и ПАР. Такие же высокие молярные коэффициенты поглощения имеют комплексы водорастворимых аналогов природных макроциклов — порфиринов.⁴⁷ Кроме того, разрабатываются новые подходы к конструированию реагентов, в которых используется принцип удвоения

ФАГ; в частности, значительно расширен круг бис(азосоединений) группы арсеназо III.

Необычайно высокие кажущиеся молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon_{\text{мол}} = (1–10) \cdot 10^5$) получены при флотации ионных пар ОР (родамин 6G, кристаллический фиолетовый, метиленовый голубой и др.) с аналитом.⁴⁸ Весьма перспективны высокочувствительные кинетические и каталитические методы определения ионов металлов, анионов и органических соединений, выполняемые в фотометрическом и флуориметрическом вариантах.^{49–51} Особенно следует отметить работы по определению с помощью органических реагентов различных анионов, которые детально проанализированы в фундаментальном обзоре⁵². Многие из упомянутых применений ОР в аналитических целях рассмотрены в работе⁵³.

Дальнейшее развитие получили квантово-химические методы расчета характеристик окрашенных соединений, делаются попытки квантово-химического конструирования фотометрических реагентов, обладающих оптимальными характеристиками.⁵⁴

Однако очевидно, что синтез большого числа новых органических реагентов на ионы металлов не приведет к значительным результатам. В настоящее время активно развиваются различные способы модифицирования уже известных органических реагентов за счет усложнения их химического строения или изменения свойств среды, в которой проводится аналитическая реакция; в частности, все шире используются неводные и водно-органические среды, а также организованные среды.

III. Модифицированные органические реагенты

1. Виды модифицирования органических реагентов

Устоявшегося определения, что такое модифицированный реагент, до сих пор нет. Можно считать, что модифицирование — это целенаправленное изменение свойств, не связанное с образованием новых индивидуальных химических соединений. В соответствии с таким подходом химические соединения, в молекулы которых введены дополнительные заместители, являются новыми ОР; они могут быть сходными по химико-аналитическим свойствам с реагентом-прототипом (например, по избирательности, если функциональные группы не затрагивались), но не могут считаться модифицированными реагентами.

В то же время, согласно этому определению, к модифицированным ОР относятся различные соли, ионные или иные ассоциаты ОР с другими органическими и неорганическими соединениями, образовавшиеся за счет электростатической, водородной связи или гидрофобного взаимодействия. Сюда можно отнести и сольваты (аддукты), образующиеся при участии молекул органических растворителей. Модифицирование ОР, на наш взгляд, происходит и при солубилизации ОР в различных видах наноразмерных организованных систем, которые выполняют роль нанореакторов при различных аналитических определениях.

Один из основных признаков модифицированных реагентов в нашей трактовке — это обратимость операции модифицирования, т.е. при изменении условий, например при подкислении или разбавлении раствора, замене растворителя и т.п., соединение распадается на исходные компоненты.¹ Следует отметить, что модифицировать ОР начали достаточно давно, особенно для их гидрофобизации при образовании нейтральных ионных ассоциатов, однако в настоящее время перешли к расширению форм модифицирования и применению этого приема изменения свойств ОР в рутинном анализе. Ниже рассмотрены несколько примеров

аналитических систем, в которых, на наш взгляд, мы имеем дело с модифицированными ОР.

2. Модифицирование при образовании ассоциатов органических реагентов

К модифицированным ОР этого типа относятся различные ассоциаты: между исходным ОР и противоионом (ионные ассоциаты, пары), ассоциаты между кислотным ОР и основанием (амином, амидом) или основным ОР и протонодонором, которые подробно описаны, например, в монографии⁵⁵. В 1954 г. для концентрирования элементов из очень разбавленных растворов, например при разбавлении $1 : 10^{10}$ и более, было предложено⁵⁶ применять органические соосаждители. Удачным оказалось применение крупных молекул в качестве органических соосаждителей и для определения малых количеств элементов (следов). Найдены разные типы соосаждителей. Механизм их действия описан в оригинальных работах, обзорах и монографиях (см., например,^{56–58}).

Ограничимся рассмотрением механизма соосаждения ионных ассоциатов, которые должны быть малорастворимы в воде и содержать большой гидрофобный органический фрагмент. Известно, что большинство ОР, с которыми осаждаемые ионы металлов образуют комплексы, имеют сульфо-, карбокси- и другие отрицательно заряженные группы. Для нивелирования влияния этих групп на растворимость можно прибегнуть к образованию соли или ионного ассоциата с тяжелым гидрофобным органическим катионом. В этом случае уместно говорить о модифицировании соответствующего ОР органическими катионами, поскольку именно соль или ионный ассоциат реагента служит лигандом для иона металла. Возможны и другие варианты, например: осаждение актинидов реагентами типа арсеназо и осадком дифенилгуанидиниевой соли антрацен- α -сульфокислоты,^{57,58} осаждение тория реагентом СПАНДС (натриевой солью 2-(*n*-сульфобензозо)-1,8-дигидросинафталин-3,6-дисульфокислоты) и метиловым фиолетовым, а редкоземельных элементов — реагентом стильбазо (4,4'-бис(3,4-дигидроксифенилазо)-стильбен-2,2'-дисульфокислотой) и др.⁵⁵

В 1960–1980-е гг. ионные ассоциаты наиболее широко использовались в экстракционных системах. Принцип модифицирования реагентов при экстракции заряженных комплексов во многом похож на действие противоионов в реакциях соосаждения, поскольку в обоих случаях требуется нейтрализация заряда для перехода комплекса в другую фазу (жидкую или твердую). При экстракции анионных внутрикомплексных соединений (ВКС) необходима блокировка сульфо- и других гидрофильных групп тяжелыми гидрофобными органическими, а иногда неорганическими катионами, играющими, таким образом, роль модификаторов исходных ОР. В качестве крупных гидрофобных органических катионов применяют тетрабутиламмоний, тетрафениларсоний, триоктиламмоний и др., а в качестве неорганических катионов — ионы калия.³³ Использование солей дифенил- и трифенилгуанидиния в качестве источника катионов, а высших спиртов в качестве экстрагентов позволило распространить этот прием на большую группу сложных органических реагентов класса азокрасителей.⁴⁴

Внутрикомплексные соединения с многозарядными катионами металлов могут иметь положительный заряд. Для его компенсации в раствор вводят достаточно гидрофобный анион (например, тетрафенилборат, нафталинсульфонат или анионы кислотных красителей).^{34,55} В любом случае можно принять, что анионные или катионные формы ВКС модифицированы гидрофобными катионами или анионами соответственно.

3. Модифицирование при образовании многокомпонентных комплексов и внешнесферных хелатов

Переход от бинарных систем к трехкомпонентным и многокомпонентным — хорошо известный еще с 1950-х гг. прием улучшения аналитических характеристик фотометрических органических реагентов. Сотни работ по так называемым смешанно-лигандным комплексам были выполнены в 1970–1980-х гг.; этой теме посвящена монография⁵⁵. Ее авторы считают, что наиболее правильно такие комплексные соединения называть разнолигандными. Взаимодействия между лигандами могут иметь различную природу (гидрофобное и так называемое стэкинг-взаимодействие, π -связь, водородная связь); в целом они способствуют изменению характера комплексообразования исходного ОР.^{55,59–61} Считается, что при взаимодействии двух разных лигандов образуется новый «составной» реагент, более эффективный, чем исходные реагенты.

Еще один прием модифицирования, характерный для многокомпонентных систем, — внешнесферное комплексообразование, которое также изменяет аналитические характеристики продуктов реакции.^{55,62} Специфическое влияние внешнесферных реагентов повышает дифференцирующее действие ОР по отношению к металлам, а внешнесферные комплексы занимают промежуточное положение между внутрисферными комплексами и ионными ассоциатами.⁵⁵

4. Модифицирование органических реагентов, связанное с изменением свойств среды

а. Неводные среды

Обширные исследования неводных растворов, особенно в середине XX в., привели к тому, что их стали применять не только в научных лабораториях, но и в рутинном химическом анализе. Оказалось, что свойства органических реагентов (протолитические, окислительно-восстановительные, донорно-акцепторные, комплексообразующие, таутомерия, растворимость и др.) в разных растворителях резко изменяются, а следовательно, изменяются чувствительность, избирательность, контрастность, скорость протекания аналитических реакций и даже конечные продукты. Таким образом, растворитель является не только средой, но и активным участником реакций. Его влияние на химический процесс определяется прежде всего двумя важнейшими характеристиками: донорно-акцепторными свойствами и величиной диэлектрической проницаемости (ДП). В результате появилась возможность управлять химическим процессом путем изменения характера сольватации как реагента, так и частиц определяемого элемента.⁶³

Однако при переходе от одного растворителя к другому изменяются одновременно и ДП, и донорно-акцепторные свойства, поэтому химики-аналитики стали использовать смешанные (неводные или водно-органические) растворители. Новые возможности повышения селективности и контрастности реакций ионов металлов с ОР открываются также при использовании сильноокислых сред.⁶⁴

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в управлении химическими процессами с использованием таких растворителей, многие проблемы решить не удалось. Кроме того, эти среды не всегда удобны из-за токсичности, резкого запаха или летучести. Определенное преимущество неводные среды имеют только в экстракционном варианте фотометрических, флуориметрических, атомно-абсорбционных методов, поскольку позволяют с помощью ОР совмещать операции разделения, концентрирования и определения ионов

металлов и улучшать как селективность, так и чувствительность определений.

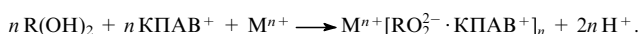
6. Поверхностно-активные вещества

Обширный класс ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) способен выступать в роли универсальных модификаторов физико-химических свойств хромофорных полидентатных ОР разной химической природы, действие которых имеет многофункциональный характер.⁶⁵ Именно поэтому аналитическое определение элементов с применением реагентов, модифицированных ПАВ, существенно превосходит лучшие из ранее известных методов по чувствительности, избирательности и контрастности реакций. Литература по теории действия и аналитическому применению ПАВ обширна: опубликованы две монографии^{65, 66} и ряд обзоров.^{67–72}

Получение ионных ассоциатов — один из главных путей модифицирования электроотрицательных или электроположительных ОР ионами ПАВ, имеющими противоположный заряд. Ионы ПАВ взаимодействуют с ОР по аналитико-активной группе, поэтому конкуренция с образованием комплекса реагента с ионом металла отсутствует. Это дает возможность создавать из известных ОР большое количество практически новых, более эффективных модифицированных реагентов. Таким образом, этот путь характерен для ионогенных ПАВ и хромофорных полидентатных хелатообразующих или, в общем случае, комплексообразующих реагентов.

Наиболее хорошо изучены и наиболее эффективны в аналитических целях реагенты классов сульфоталейновых индикаторов (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фталексоны), фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (хромазурол С, эриохромцианин Р, эриохромазурол В, сульфохром), тригидроксифлуоронов (дисульфоталейнофлуорон, салицилфлуорон) и других реагентов ксантенового ряда (пирогалловый и бромпирогалловый красный), а также некоторых других классов ОР.^{65, 70, 72–78} Для модифицирования ОР с отрицательно заряженными аналитико-активными группами используют длинноцепочечные катионные ПАВ, содержащие не менее 12 атомов углерода в алкильном радикале — соли четвертичных аммониевых оснований (например, бромид триметилцетиламмония), соли алкилпиридиния (хлорид *N*-цетилпиридиния) и других гетероциклических аминов, первичные, вторичные и третичные амины, способные протонироваться в воде с образованием катионов.^{65, 70–78}

В основу модифицирования ОР этих классов положена концепция образования ионных пар (ионных ассоциатов).^{65, 75} Схема реакции для реагента $R(OH)_2$ с одной ФАГ и одной ААГ (CO_2H , OH , SO_3H) и катионного ПАВ (КПАВ) может быть записана так:



Благодаря присоединению к молекуле ОР дифильного катиона ПАВ с достаточно крупным неполярным радикалом ассоциат становится существенно гидрофобным по сравнению с исходным более гидрофильным реагентом, т.е. изменяется характер гидратации частиц.^{65, 78, 79} В результате происходит локальное уменьшение полярности среды в микроокружении молекулы ОР.⁷² Это приводит к уменьшению гидратации ФАГ и связанного с ней иона металла, что обуславливает изменение протолитических свойств групп, входящих в ФАГ,^{65, 72} и увеличение числа присоединенных хелатообразующих лигандов.^{65, 78}

Выделяют по крайней мере четыре особенности процесса комплексообразования с лигандами, модифицированными ПАВ:^{65, 78} увеличение числа координированных лигандов в

аналитических формах; многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов; активация комплексообразования в сильноокислых средах; повышение устойчивости хелатов. В качестве пятого эффекта указывают на расширение плато рН комплексообразования в кислую или щелочную области.⁶⁵ Эти факторы обеспечивают увеличение чувствительности и селективности реакций с участием ПАВ. В подобных системах под влиянием КПАВ во взаимодействие вовлекаются как функционально-аналитические, так и аналитико-активные группы, т.е. осуществляется многоцентровое взаимодействие с участием π -электронной системы хромофоров, что позволяет максимально использовать возможности данных реагентов для увеличения контрастности фотометрической реакции. В случае многозарядных катионов металлов число координированных лигандов увеличивается, что приводит к повышению чувствительности определения. Например, при комплексообразовании титана с пирокатехиновым фиолетовым при модифицировании реагента катионами ПАВ молярный коэффициент поглощения комплекса достигает $1.5 \cdot 10^5$, а контрастность реакции $\Delta\lambda = 250$ нм.

Необходимо отметить, что при стехиометрическом соотношении компонентов в системе реагент — ПАВ нейтральные ионные ассоциаты, как правило, выпадают в осадок. Для перевода их в раствор обычно добавляют ПАВ в 2–5-кратном избытке, что приводит к адсорбции ионов ПАВ на осадке, появлению у частиц осадка заряда и их диспергированию практически до молекулярного состояния. Такие заряженные частицы ионных ассоциатов или хелатных ассоциатов, содержащие небольшой избыток ионов ПАВ, иногда называют смешанными мицеллами.⁶⁶

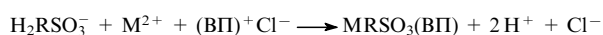
в. Водорастворимые полимеры

Водорастворимые полимеры (ВП) давно применяются в химической технологии, например для очистки воды, но в аналитической химии долгое время использовались лишь при концентрировании методами мембранной фильтрации.^{80, 81} Позднее было установлено,⁸² что почти универсальным способом перевода нерастворимых в воде (гидрофобных) органических аналитических реагентов или красителей в растворимую форму является их модифицирование водорастворимыми полимерами. Последние представляют собой полимерные органические вещества с молекулярной массой порядка 10^4 – 10^5 , содержащие как гидрофобную основу, так и гидрофильные группы, в состав которых входит третичный или четвертичный атом азота.

Механизм взаимодействия ВП с органическими реагентами следующий. Гидрофобные и нерастворимые в воде ОР сольбилизируются с ВП в результате их гидрофобного взаимодействия с неполярным углеводородным скелетом полимерных молекул.^{65, 83} Поскольку при сольбилизации нейтральных молекул ОР заряженные катионные центры ВП не блокированы, сам ВП и продукт его взаимодействия с реагентом не теряют своих исходных свойств и остаются хорошо растворимыми в воде. При этом, если функционально-аналитические группы ОР, ответственные за комплексообразование с ионами металлов, также не блокированы ВП, то модифицированный ОР не теряет своих химико-аналитических свойств и цветная реакция, которая определяет аналитическую ценность ОР, сохраняется. Кроме того, за счет сольбилизации и связанного с этим увеличения структурирования воды в ближайшем окружении хелата константа устойчивости модифицированного водорастворимым полимером комплекса органического реагента с ионом металла возрастает, что способствует почти полному связыванию элемента.

Применение систем ОР–ВП (как и систем ОР–ПАВ) расширяет возможности спектрофотометрических методов

анализа. Так, использование ОР в проточно-инжекционных методах анализа затруднено вследствие сорбции реагентов и комплексов на стенках капилляров и других частях проточной системы. За счет большего сродства гидрофобного ОР к ВП, чем к материалу деталей аппаратуры, введение ВП устраняет этот недостаток и удерживает органические реагенты и их комплексы с ионами металлов от сорбции на рабочих частях прибора. Применение ВП также расширяет возможности классического титриметрического анализа путем использования металлоиндикаторов разной природы. Например, для ВП типа ВА-2 (хлорид поли(4-винил(*N*-бензилтриметил)аммония), $(\text{ВП})^+\text{Cl}^-$), двухосновного ОР (H_2RSO_3^-), содержащего одну диссоциированную сульфогруппу, и двухзарядного катиона металла M^{2+} можно записать схему взаимодействия для одного звена ВП.



Системы ВП–ОР–М успешно используются для удерживания и концентрирования (например, методом мембранной фильтрации) с последующим определением элементов.^{84,85} Еще одним примером заряженных водорастворимых полиэлектролитов, применяемых в анализе, служат ионены.⁸⁶

г. Организованные мицеллярные среды

Организованные среды принципиально отличаются от описанных выше классических гомогенных сред, поскольку являются микрогетерогенными. Они содержат растворитель и распределенное в нем огромное число ансамблей из десятков или сотен дифильных молекул (ионов) ПАВ. Частицы такого ансамбля образуют наноразмерную мицеллярную псевдофазу (дисперсную фазу), свойства которой резко отличаются от свойств основного растворителя (дисперсионной среды), что позволяет получить реакционную среду принципиально нового типа, сочетающую свойства полярных и неполярных сред одновременно.^{70,71,87,88}

Кроме молекул ПАВ, в состав более сложных мицеллярных систем могут входить два-три других компонента. Примерами мицеллярных систем на основе ПАВ являются прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии («масло в воде» и «вода в масле»), везикулы, липосомы, липидные мембраны, пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ), жидкие кристаллы и другие системы.⁷¹ Мицеллярные системы могут возникать и на соприкасающейся с раствором твердой поверхности, образуя гемимицеллы (полумицеллы) или адсорбционные бислои.⁶⁶

Своеобразие наноразмерной фазы, создаваемой ансамблем частиц ПАВ, состоит в том, что она практически не имеет макроскопического аналога.⁸⁹ Следует также отметить, что образование мицеллярных систем в результате самоорганизации (самосборки) молекул (ионов) ПАВ в растворе не связано с возникновением межмолекулярных химических связей, что позволяет отнести их к супрамолекулярным структурам, являющимся предметом изучения нового раздела химии, который зародился в последние десятилетия XX в., — супрамолекулярной химии.⁹⁰

Принципиальное отличие микрогетерогенных организованных сред от привычных для нас гомогенных растворов состоит в том, что определяющую роль в первых играет локальный эффект, основанный на солубилизации гидрофильных и гидрофобных молекул реагентов в нанобъеме мицеллярной системы.^{70,71,87,88} В этом случае изменение свойств и реакционной способности органических реагентов обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем объеме. Если аналитическая реакция протекает не в основной массе растворителя, а в такой

наноразмерной микрофазе, то последнюю называют микроили нанореактором.^{71,87,88}

Показано, что солубилизация органических реагентов в мицеллах, микроэмульсиях, ПЛБ, циклодекстринах изменяет их протолитические,^{91–94} окислительно-восстановительные⁹⁵ и комплексообразующие^{65,66,96} свойства, а также склонность к таутомерии.^{94,97–99} Указанные изменения, в свою очередь, являются следствием изменения свойств реакционной среды (полярности, кислотности, диэлектрической проницаемости) в микроокружении солубилизованных реагентов и изменения типа их гидратации.^{72,100–102} Многочисленные применения организованных систем для модифицирования свойств ОР обобщены в монографиях^{65,66} и обзорах^{67–71}.

IV. Имобилизованные органические реагенты

Закрепление ОР на поверхностных слоях или в объеме твердой фазы (матрицы) называют иммобилизацией; этот термин пришел в аналитическую химию из биохимии. Если в результате какие-либо свойства вещества изменяются (а это и является целью иммобилизации в аналитической химии), то данное иммобилизованное вещество одновременно можно считать и модифицированным, т.е. полагать, что иммобилизация — частный случай модифицирования.

1. Комплексообразующие сорбенты

Комплексообразующие сорбенты — это полимерные органические или неорганические соединения, на которых тем или иным способом закреплены группы или реагенты, способные взаимодействовать с ионами металлов или с другими веществами, которые присутствуют в растворе.

Способ закрепления может быть основан как на сорбции молекул исходного реагента на матрице, так и на их ковалентном взаимодействии с образованием полимера новой структуры, содержащего реакционноспособные фрагменты исходного индивидуального реагента. Можно полагать, что в первом случае происходит иммобилизация органических реагентов на твердой основе, а во-втором — образование нового полимерного соединения.

Примеры иммобилизации ОР на полимерной основе многочисленны.^{103,104} Один из первых разработанных способов назвали получением ионитов с поглощенным реагентом.¹⁰⁵ Прием заключается в сорбции на подходящем ионите обычных органических реагентов, содержащих сульфогруппы или иные солеобразующие группы. Функционально-аналитические группы в сорбированных молекулах реагентов не теряют способности связывать ионы металлов. В качестве твердой основы используют самые разнообразные матрицы: полимеры линейного и сетчатого строения (например, ионообменники на основе стирола и дивинилбензола), пенополиуретаны, активированный уголь, другие органические и неорганические матрицы. Была показана¹⁰⁶ возможность использования ионообменников в фотометрии; на эту тему опубликован обзор¹⁰⁷. Предложен линейно-колористический метод определения железа(III) и меди(II) с использованием в качестве индикаторных порошков гидрофобных силикагелей, нековалентно иммобилизованных ксиленоловым оранжеевым или ПАН.¹⁰⁸ Иммобилизуют также люминесцентные реагенты, например люминол (3-аминофталгидразид), родамин В (хлорид {9-(2-карбоксифенил)-6-(диэтиламино)-3*H*-ксантен-3-илиден}диэтиламмония) и др., а в качестве инертной подложки применяют стекло, силикагели, органические полимеры.¹⁰⁹ Так, предложено использовать иммобилизованный морин для сорбционно-флуориметрического определения циркония и олова.¹¹⁰ Значительный интерес в качестве сорбентов представляют пенополиуретаны,

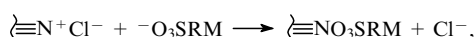
особенностью которых является высокая эффективность в сочетании с универсальностью, химической и механической прочностью. Методы концентрирования и определения разработаны для многих (более 50) химических элементов.^{111–116}

Детектирование аналитического сигнала может быть основано как на прямом измерении светопоглощения фазы модифицированного ионообменником органического реагента, так и на применении метода спектроскопии отражения. Первый метод, названный твердофазной спектрофотометрией, был предложен японскими исследователями,¹¹⁷ которые впервые обнаружили линейную зависимость между светопоглощением твердой фазы и концентрацией элемента в исходном растворе. Разработаны различные варианты проведения анализа: сорбция ионообменником комплекса определяемого элемента с органическим реагентом или предварительная сорбция реагента и проведение реакции между ионом металла и реагентом в фазе сорбента.¹¹⁸ Поскольку в любом случае действующим началом является реагент, можно считать, что ОР иммобилизован (и модифицирован) ионообменником.

2. Ионообменные мембраны

Еще один современный материал, применяемый в качестве твердой матрицы, — ионообменные мембраны в виде тонких пленок, пластинок или фильтров. Показано, что эффективность аналитического действия органических реагентов повышается при иммобилизации на таких мембранах. Известны разные варианты практического осуществления данного метода концентрирования и определения. Оптически прозрачные мембраны, например на основе поливинилхлорида, ионообменные свойства которых создаются за счет импрегнирования пленок триоктиламином, обрабатывают раствором комплекса органического реагента с металлом (например, Nb с ПАР), который сорбируется на мембране, и затем обычным способом (на пропускание) измеряют оптическую плотность.

Поскольку взаимодействие между комплексом и активными группами мембраны в основном электростатическое (с образованием простой соли или ионного ассоциата), то можно считать, что в этих системах с поликапроамидными мембранами происходит модифицирование (и иммобилизация) комплекса или реагента, уже входящего в состав матрицы мембраны. Тогда для одного звена можно записать уравнение



где $\{\equiv \text{N}^+ \text{Cl}^-$ — звено полимерной цепи мембраны; $^-\text{O}_3\text{SRM}$ — анион комплекса ОР + металл; $\{\equiv \text{NO}_3\text{SRM}$ — звено полимерной цепи мембраны с присоединенным комплексом.

Известны и другие примеры применения мембран.^{119, 120} Например, на тонких ионообменных пленках концентрируют кобальт в виде комплекса с ПАН с последующим определением металла непосредственно в фазе сорбента. Использованию аналитических органических реагентов в сорбционно-спектральных методах анализа посвящен ряд обзоров.^{121–124} Динамическое сорбционное концентрирование элементов с их последующим спектроскопическим определением рассмотрены в обзоре¹²⁵.

V. Новые классы органических реагентов

1. Молекулы-рецепторы

Макроциклические соединения, относящиеся к классу простых эфиров, — так называемые краун-эфиры — пред-

ставляют значительный интерес во многих разделах химии, в том числе в аналитической химии.¹²⁶ Молекулы краун-соединений содержат не менее девяти атомов в цикле, причем три или более из них — атомы кислорода. Наиболее известен 18-краун-6-эфир с шестью атомами кислорода в цикле. Вслед за этим были синтезированы макроциклические соединения, содержащие вторичный, третичный, пиридиновый, пиррольный, азометиновый и т.д. атомы азота (азакраун-соединения), кислорода и азота (оксаазакраун-соединения, криптанды), серы (тиакраун-соединения), а также кислорода и серы (оксатиакраун-соединения), азота и серы (азатиакраун-соединения), и другие подобные производные. Известны и природные макроциклы, например порфирины.

Применение макроциклов в химическом анализе чрезвычайно разнообразно: это реагенты в фотометрии, люминесцентном (в обычном и экстракционном вариантах в виде ионных пар с анионом красителя) и проточно-инжекционном анализе; они являются компонентами мембран ионоселективных электродов; используются в сорбционных методах (после иммобилизации на поверхности), жидкостной и газовой хроматографии, для экстракционного разделения щелочных и щелочноземельных элементов, а также радионуклидов и т.д.^{126, 127}

Способность макроциклов образовывать более устойчивые комплексы с металлами с большей селективностью (по сравнению с ациклическими лигандами) была названа макроциклическим эффектом.⁹⁰ Этот эффект обусловлен соответствием размера полости макроцикла и размера определяемого иона, а также свойствами донорных гетероатомов. Кроме того, осуществляется многоцентровое и многофункциональное связывание иона с лигандом, которое лежит в основе эффекта молекулярного распознавания (принципа соответствия гость — хозяин). Многофункциональность взаимодействия определяется участием в связывании электростатических (ион-ионных, ион-дипольных, диполь-дипольных), донорно-акцепторных, π – π -стэкинг-, ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий, водородной связи; учитывая также роль энтропийного фактора, можно отнести такие системы к биоподобным.

Наиболее эффективными как по селективности, так и по прочности связывания аналита являются трехмерные молекулы-рецепторы, обладающие объемной полостью, например криптанды, сферанды, криптосферанды, кавитанды, которые имеют форму чаши, а также карцеранды — сдвоенные чаши.^{90, 126}

Свойства таких молекул-рецепторов во многом уникальны.^{128, 129} Так, один из сферандов образует с ионами натрия устойчивый комплекс ($\lg K_{\text{уст}} = 14.1$) с селективностью $\text{Na}^+ : \text{K}^+ = 10^{10}$! Имеется фотометрический реагент класса торандов на ионы лития, изменение цвета которого происходит в результате замещения протонов вторичного атома азота внутри кольца. Молярные коэффициенты поглощения таких соединений, например порфиринов металлов, часто имеют значения $n \cdot 10^5$.

Из всех молекул-рецепторов наиболее широко в различных методах анализа, разделения и концентрирования применяются циклодекстрины, имеющие форму усеченного конуса, и каликсарены, напоминающие баскетбольную корзину.⁷¹ Применению циклодекстринов в анализе посвящены обзоры^{130–135}.

Важным свойством таких рецепторов является способность связывать не только катионы металлов, но также анионы^{90, 126, 128} или молекулы органических веществ. В случае органических соединений селективность проявляется не только в отношении молекул разных размеров и природы, но и в отношении изомеров различных типов (структурных, геометрических, оптических). Разделение и определение энантиомеров фармацевтических препаратов, аминокислот и дру-

гих биологически активных соединений методами газовой^{130, 131, 134, 135} и жидкостной^{136–138} хроматографии, капиллярного электрофореза,¹³⁸ экстракции¹³¹ и другими методами^{131, 136, 139} с использованием циклодекстринов в составе подвижной или неподвижной фаз стало обычным приемом в аналитической практике. Циклодекстрины и каликсарены нашли широкое применение в люминесцентном анализе^{130, 133} и в химических сенсорах.^{133, 140, 141} Синтезирована¹⁴² серия рецепторных молекул для определения анионов. Новым типом аналитических реагентов, действие которых также основано на молекулярном распознавании, являются аптамеры, относящиеся к классу олигонуклеотидов.¹⁴³

2. Другие новые классы органических реагентов

В последние годы успешно развивается определение органических соединений как в традиционных объектах анализа (например, в водных средах), так и в биоматериалах. Новым типом ОР служат ферменты, используемые для определения ионов металлов,^{144, 145} металлоорганических соединений¹⁴⁶ и органических веществ^{147, 148} как в растворе, так и в иммобилизованном состоянии. Для таких реагентов характерна не только высокая чувствительность, позволяющая определять многие вещества на уровне нано- и пикомолей, но и чрезвычайно высокая избирательность, свойственная всем ферментативным реакциям. К этой группе методов близко примыкает флуороиммуноанализ, основанный на применении взаимодействия антиген – антитело в различных вариантах регистрации флуоресценции в качестве аналитического сигнала.^{149, 150}

Известно много других реагентов для определения органических соединений, например широко применяемый *o*-фталевый альдегид для первичных и вторичных аминов и тиолов,^{151, 152} производные лопина, реакции которых обсуждаются в обзоре¹⁵³, и другие реагенты, рассмотренные в обзорах^{154, 155}. Известны ОР для определения биологических макромолекул;¹⁰ реагенты, действие которых основано на образовании комплексов с переносом заряда;^{156, 157} дикетонаты металлов, используемые для распознавания органических молекул.¹⁵⁸ Для определения четыреххлористого углерода применяют фотохимические реакции.¹⁵⁹ Интересны своей высокой селективностью новые типы нециклических реагентов на металлы.¹⁶⁰

Еще одним методом (возможности которого пока мало реализованы) определения некоторых металлов и главным образом органических соединений является использование ОР в возбужденном состоянии. В основе таких аналитических реакций лежат процессы внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения молекул, сольюбилизованных в различных организованных системах, которые способствуют концентрированию и сближению компонентов реакции. Например, в широко известной многокомпонентной системе Eu(III) – теноилтрифторацетон (ТТА) – фенантролин (или триоктилфосфиноксид) – ПАВ три молекулы ТТА поглощают световую энергию и переходят в возбужденное синглетное состояние; затем в результате интеркомбинационной конверсии переходят из синглетного состояния в триплетное. Значительное время жизни и высокая энергия последнего способствуют эффективному внутримолекулярному переносу энергии с ТТА на излучающие уровни Eu^{3+} (эффект антенны). Результатом является увеличение интенсивности излучения иона Eu^{3+} практически на порядок и снижение предела его обнаружения до 10^{-9} – 10^{-12} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.^{161, 162}).

Дополнительное уменьшение предела обнаружения европия на 1–2 порядка происходит при добавлении второго иона РЗЭ (например, гадолиния, тербия, иттрия), который

служит промежуточным звеном в передаче энергии возбуждения от лиганда к европию.^{162, 163} В качестве лиганда-антенны используют не только ТТА, но и многие реагенты других типов, включая макроциклы.¹⁶⁴ Кроме европия можно определять самарий, тербий, гадолиний, диспрозий и кюрий.¹⁶⁵ Достоинство этих многокомпонентных систем состоит в том, что возможно определение не только металла, но и органического лиганда как по тушению,¹⁶⁶ так и по усилению сенсibilизированной флуоресценции.¹⁶⁷

Еще одним примером применения органических реагентов в возбужденном состоянии является использование акридиновых красителей для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методом сенсibilизированной фосфоресценции при комнатной температуре в мицеллах.^{168, 169} Метод селективен, поскольку возбуждение красителя происходит в видимой области спектра. Далее под влиянием тяжелого атома краситель из синглетного возбужденного состояния переходит в триплетное, а затем происходит триплет-триплетный перенос энергии на молекулу ПАУ, триплетная энергия которой ниже, чем у красителя, и наблюдается излучение фосфоресценции ПАУ. Применение мицелл позволяет исключить использование жидкого азота и исследовать фосфоресценцию в растворе при комнатной температуре. Определенные перспективы в будущем могут иметь реагенты на основе самоорганизующихся супрамолекулярных ансамблей, которым посвящен обзор¹⁷⁰.

VI. Заключение

Анализ более чем столетнего применения ОР в аналитической химии показывает, что они сыграли значительную роль как в развитии теоретических представлений в этой области науки, так и в практическом химическом анализе многих органических и неорганических объектов. Почти все элементы таблицы Менделеева в разных количествах, концентрациях, формах могут быть определены с помощью ОР разных классов. По приблизительным оценкам, в качестве аналитических реагентов было предложено более 6000 органических соединений, но только около 100 из них можно назвать базовыми, т.е. оригинальными как по химической структуре, так и по химико-аналитическим свойствам (избирательности, чувствительности и др.). Остальные реагенты фактически представляют собой производные базовых реагентов, превосходящие их по основным аналитическим параметрам. Обычно это превосходство (например, по чувствительности) не более чем в 2–3 раза, поэтому замена базовых реагентов на их аналоги (часто значительно более дорогие) не всегда целесообразна, учитывая необходимость изменения отработанных методик.

Интенсивное развитие физических методов анализа, особенно с середины XX в., и их очевидные достоинства (чувствительность, экспрессность, возможность автоматизации, в ряде случаев многоэлементность и др.), казалось бы, обрели химические методы анализа (в частности, с применением ОР) на постепенную утрату значения. Однако начиная с 1970–1980-х гг. появились новые подходы и возможности, которые в настоящее время активно воплощаются в жизнь.

1. Стала возможна автоматизация почти всех стадий химического анализа: от отбора пробы, разложения, разделения компонентов, концентрирования и т.д. вплоть до собственно определения веществ или элементов. Это позволяет быстро анализировать большое количество образцов, что особенно важно в экологическом мониторинге, санитарных анализах и во многих других случаях.

2. Важное значение имеет низкая стоимость и экономичность химических методов анализа по сравнению с физическими, поскольку стоимость необходимой аппаратуры, реактивов и т.п. в первых на порядки меньше. Разработаны

тест-методы (в большинстве случаев с применением ОР), которые благодаря компактности аппаратуры и низкому расходу энергии с успехом используются на месте отбора проб, т.е. в полевых условиях, что незаменимо при контроле объектов окружающей среды, при чрезвычайных экологических и иных ситуациях.

3. За последние 20–30 лет принципиально изменился подход к синтезу новых ОР. Химики-аналитики (и одновременно синтетики) пришли к выводу о нецелесообразности бесконечного расширения ассортимента сходных по строению ОР, включающих одну и ту же функционально-аналитическую группу и лишь незначительно улучшающих химико-аналитические свойства базовых реагентов. Более перспективным оказалось применение модифицированных и иммобилизованных аналитических органических реагентов (или систем). Важно, что используются в основном базовые реагенты, которые модифицируются при помощи других (вспомогательных) реактивов, ПАВ и т.д. При этом химико-аналитические характеристики реагентов улучшаются многократно. В той же пропорции возрастает эффективность их применения в химическом анализе. То же (и даже в большей степени) относится к организованным средам и молекулам-рецепторам, работающим на принципах молекулярного распознавания.

4. Применение современной электронной техники и малогабаритных измерительных устройств (карманного типа 3-го и 4-го поколений) открывает широкие перспективы использования химических методов анализа (в том числе с применением органических реагентов) для массовых экспресс-анализов в экологическом мониторинге, медицине, в других областях науки и технологий. Дальнейший прогресс в этом направлении может обеспечить поиск новых измеряемых параметров таких систем, вариантов их измерения, а также современных аппаратурных и компьютерных приемов с учетом интенсивно развивающихся вычислительной техники и высоких технологий.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32526 и 04-03-32946). Авторы выражают благодарность Л.С.Штыковой за содействие в подготовке данного обзора.

Литература

1. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. *Журн. аналит. химии*, **51**, 49 (1996)
2. К.Бургер. *Органические реагенты в неорганическом анализе*. Мир, Москва, 1975
3. З.Хольцбехер, Л.Дивиш, М.Крал, Л.Шуха, Ф.Влачил. *Руководство по органическим реагентам в неорганическом анализе*. Мир, Москва, 1979
4. E.B.Sandell, H.Onishi. *Photometric Determination of Traces of Metals. Pt. 1*. Wiley, New York, 1978
5. E.B.Sandell, H.Onishi. *Photometric Determination of Traces of Metals. Pt. 2*. Wiley, New York, 1986
6. E.B.Sandell, H.Onishi. *Photometric Determination of Traces of Metals. Pt. 3*. Wiley, New York, 1989
7. Э.Упор, М.Мохаи, Д.Новак. *Фотометрические методы определения следов неорганических соединений*. Мир, Москва, 1985
8. H.Ma, S.Liang. *Huaxue Tongbao*, **10**, 29 (1999)
9. L.Sommer, G.Ackermann, D.T.Burns. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 2323 (1990)
10. D.Liu, Q.Jiang. *Huaxue Shiji*, **25**, 139 (2003)
11. Р.К.Чернова, И.К.Петрова, Л.М.Кудрявцева. *Органические реагенты в флуориметрическом анализе неорганических ионов*. Изд-во Саратовского гос. ун-та, Саратов, 1982
12. О.А.Запорожец, Н.М.Зинченко, В.В.Сухан. *Укр. хим. журн.*, **64**, 102 (1998)
13. J.Zhou, Y.Zhang, D.Liu. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **12**, 98 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 39292 (1992)
14. L.Sommer, J.Komarek, D.T.Burns. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 213 (1992)
15. A.Zhao. *Fenxi Huaxue*, **28**, 333 (2000)
16. J.Komarek, L.Sommer. *Scripta. Chemistry*, **21**, 41 (1991)
17. J.D.Ingle, S.R.Crouch. *Spectrochemical Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1988
18. K.Z.Brainina. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **312**, 428 (1982)
19. L.Sommer. *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1805 (1991)
20. S.Zhang. *Huaxue Shiji*, **13**, 291 (1991)
21. Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, М.Р.Вяселев. *Основы современного электрохимического анализа*. Мир; Бинном, Москва, 2003
22. Г.Байулеску, В.Кошофреэ. *Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе*. Мир, Москва, 1981
23. J.Lu, Z.Rosenzweig. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **366**, 569 (2000)
24. Д.Перес-Бендито, М.Сильва. *Кинетические методы в аналитической химии*. Мир, Москва, 1991
25. С.У.Крейнгольд. В кн. *Новые методы анализа особо чистых неорганических реактивов*. Москва, 1981. С. 84
26. Л.К.Шпигун, Ю.А.Золотов. *Проточно-инжекционный анализ*. Знание, Москва, 1990
27. K.Shikano, K.Masumoto, T.Ohtsuki, M.Katoh. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241**, 75, 1999
28. Н.Г.Ванифатова, Б.Я.Спиваков. *Журн. аналит. химии*, **52**, 157 (1997)
29. А.Р.Тимербаяв, О.М.Петрухин. *Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов*. Наука, Москва, 1989
30. Д.Н.Соколов. *Газовая хроматография летучих комплексов металлов*. Наука, Москва, 1981
31. Р.Пршибил. *Аналитические применения этилендиамин-тетрауксусной кислоты и родственных соединений*. Мир, Москва, 1975
32. V.K.Chebotarev, Y.K.Kraev, I.V.Voronkina, E.G.Iljina, L.E.Cherdantseva. *Talanta*, **47**, 1043, 1998
33. Ю.А.Золотов. *Экстракция внутримолекулярных соединений*. Наука, Москва, 1968
34. Ю.А.Золотов. *Экстракция в неорганическом анализе*. Изд-во МГУ, Москва, 1988
35. L.Sommer, G.Ackermann, D.T.Burns, S.B.Savvin. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 2147 (1990)
36. О.М.Петрухин. *Рос. хим. журн.*, **40**, 120 (1996)
37. T.Odashima, K.Kohata, H.Ishii. *Bunseki*, (11), 898 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 119795 (1992)
38. И.М.Коренман. *Органические реагенты в неорганическом анализе*. Химия, Москва, 1980
39. *Dictionary of Analytical Reagents*. (Eds A.Townshend, H.Onishi). Chapman and Hall, London, 1993
40. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. В сб. *Российская наука: день нынешний и день грядущий*. Academia, Москва, 1999. С. 149
41. Ф.Умланд, А.Янсен, Д.Тириг, Г.Вюнш. *Комплексные соединения в аналитической химии*. Мир, Москва, 1975
42. В.А.Назаренко, В.П.Антонович. *Триоксифлуороны*. Наука, Москва, 1973
43. В.П.Живовисцев. *Журн. аналит. химии*, **50**, 714 (1995)
44. С.Б.Саввин. *Органические реагенты группы арсената III*. Атомиздат, Москва, 1971
45. В.М.Иванов. *Гетероциклические азотсодержащие азосоединения*. Наука, Москва, 1982
46. С.Б.Саввин, Р.Ф.Гурьева. *Журн. аналит. химии*, **58**, 921 (2003)
47. J.A.Schneider, J.F.Horign. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **118**, 933 (1993)
48. M.Balcerzak. *Analisis*, **20**, 295 (1992)
49. С.П.Муштакова, А.П.Гуменюк, О.А.Биленко, А.Н.Панкратов, Л.Ф.Кожина, С.С.Хмелев. *Журн. аналит. химии*, **50**, 732 (1995)
50. A.Gomez-Hens, M.Valcarcel. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **107**, 465 (1982)
51. T.Perez-Ruiz, C.Martinez-Lozano, V.Tomas, J.Fenoll. *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 661 (2003)

52. Y.K.Agrawal. *Rev. Anal. Chem.*, **16**, 25 (1997)
53. В.В.Кузнецов, С.Б.Саввин, Е.Б.Стрельникова. *Журн. аналит. химии*, **47**, 139 (1992)
54. E.-J.Gao, N.Zhu, Q.T.Liu. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **14**, 755 (1993); *РЖХим.*, 5B89 (1994)
55. E.Gao, K.Wang, Q.Liu. *Huaxue Xuebao*, **51**, 646 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 235085 (1993)
56. В.И.Кузнецов. *Журн. аналит. химии*, **9**, 199 (1954)
57. В.И.Кузнецов, Т.Г.Акимов. *Концентрирование актинидов соосаждением с органическими соосаждителями*. Атомиздат, Москва, 1968
58. В.И.Кузнецов, С.Б.Саввин. *Радиохимия*, **3**, 79 (1961)
59. В.В.Лукачина. *Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнелигандных комплексов*. Научова думка, Киев, 1988
60. В.Е.Fischer, H.Sigel. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2998 (1980)
61. E.Gao, N.Zhu, Q.Liu. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **14**, 753 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 16645 (1994)
62. Ю.А.Макашев, В.Е.Миронов. *Успехи химии*, **49**, 1188 (1980)
63. Ю.А.Фиалков. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Химия, Ленинград, 1990
64. В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **48**, 624 (1993)
65. С.Б.Саввин, Р.К.Чернова, С.Н.Штыков. *Поверхностно-активные вещества*. Наука, Москва, 1991
66. E.Pra Mauro, E.Pelizzetti. *Surfactants in Analytical Chemistry. Application of Organized Amphiphilic Media*. Elsevier, Amsterdam, 1996
67. С.Н.Штыков, И.Ю.Горячева. *Оптика и спектроскопия*, **83**, 698 (1997)
68. S.N.Shtykov. In *Proceedings of the International Trace Anal. Symp. 98*. Tokyo, 1998. P. 173
69. H.Watarai. *J. Chromatogr., A*, **780**, 93 (1997)
70. С.Н.Штыков. *Журн. аналит. химии*, **55**, 679 (2000)
71. С.Н.Штыков. *Журн. аналит. химии*, **57**, 1018 (2002)
72. С.Н.Штыков, Е.В.Паршина. *Журн. аналит. химии*, **50**, 740 (1995)
73. V.Svoboda, V.Chromy. *Talanta*, **12**, 431 (1965)
74. Р.К.Чернова. *Органические реактивы в анализе. Вып. 3(5)*. Изд-во Саратовского гос. ун-та, Саратов, 1979
75. С.Б.Саввин, Р.К.Чернова, С.Н.Штыков. *Журн. аналит. химии*, **33**, 865 (1978)
76. С.Б.Саввин, Р.К.Чернова, В.В.Белоусова, Л.К.Сухова, С.Н.Штыков. *Журн. аналит. химии*, **33**, 1473 (1978)
77. С.Б.Саввин, И.Н.Маров, Р.К.Чернова, С.Н.Штыков, А.Б.Соколов. *Журн. аналит. химии*, **36**, 850 (1981)
78. R.K.Chernova, S.N.Shtykov. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **335**, 111 (1989)
79. В.Н.Карцев, С.Н.Штыков, В.В.Цепулин, Л.С.Штыкова, Д.В.Батов, О.А.Антонова, В.П.Королев. *SOFW-Journal*, **2**, 52 (2002)
80. E.E.Geckeler, V.M.Shkinev, B.Ya.Spivakov. *Sep. Purif. Methods*, **17**, 105 (1988)
81. В.Я.Спиwakov, V.M.Shkinev, E.E.Geckeler. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 631 (1994)
82. А.В.Михайлова, С.Б.Саввин. *Докл. АН*, **355**, 501 (1997)
83. Дж.Гордон. *Органическая химия растворов электролитов*. Мир, Москва, 1979
84. Т.Г.Джераян, Г.А.Воробьева, В.М.Шкинев. *Журн. аналит. химии*, **48**, 881 (1993)
85. С.Б.Саввин, В.М.Шкинев, Т.Г.Джераян, А.В.Михайлова. *Журн. аналит. химии*, **49**, 481 (1994)
86. W.L.Hinze, B.Moreno, F.H.Quina, Y.Suzuki, H.Wang. In *Proceedings of International Trace Anal. Symp. 94*. Nakodate and Sapporo, Japan, 1994. P.117
87. С.Н.Штыков. *Вісник Харків. Нац. ун-та. Хімія*, **495** (6), 9 (2000)
88. С.Н.Штыков. *Органические реагенты в организованных средах*. Научная книга, Саратов, 2003
89. А.И.Русанов. *Мицеллообразование в растворах ПАВ*. Химия, Санкт-Петербург, 1992
90. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
91. С.Н.Штыков, Е.Г.Сумина. *Журн. аналит. химии*, **52**, 697 (1997)
92. Н.А.Бурмистрова, С.П.Муштакова, С.Н.Штыков, В.Н.Родникова, Л.Ф.Кожина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1386 (2000)
93. O.A.El Seoud. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **30**, 1 (1989)
94. Н.О.Мчедлов-Петросян. *Вісник Харків. Нац. ун-та. Хімія*, **573** (9), 224 (2002)
95. Н.А.Бурмистрова, С.П.Муштакова, С.Н.Штыков, Л.Ф.Кожина, В.Н.Родникова. *Журн. аналит. химии*, **56**, 732 (2001)
96. С.Н.Штыков, Е.Г.Сумина, М.И.Малова. *Журн. аналит. химии*, **52**, 707 (1997)
97. Н.О.Мчедлов-Петросян, Л.Л.Лукацкая, М.И.Рубцов. *Укр. хим. журн.*, **56**, 69 (1990)
98. С.Н.Штыков, Е.В.Паршина. *Журн. физ. химии*, **68**, 114 (1994)
99. С.Н.Штыков, А.В.Окунев, М.И.Сафарова. *Журн. аналит. химии*, **58**, 1154 (2003)
100. В.Н.Карцев, С.Н.Штыков, В.В.Цепулин, Л.С.Штыкова. *Коллоид. журн.*, **62**, 860 (2000)
101. В.Н.Карцев, С.Н.Штыков, А.В.Синева, В.В.Цепулин, Л.С.Штыкова. *Коллоид. журн.*, **65**, 429 (2003)
102. С.Н.Штыков, Г.В.Мельников, Л.С.Штыкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 381 (2002)
103. С.Б.Саввин, В.П.Дедкова, О.П.Швоева. *Успехи химии*, **69**, 203 (2000)
104. Ю.А.Золотов, В.М.Иванов, В.Г.Амелин. *Химические тест-методы анализа*. Едиториал УРСС, Москва, 2002
105. В.А.Назаренко, Е.А.Бирюк, Е.Н.Полужкова. *Радиохимия*, **5**, 497 (1963)
106. K.Yoshimura, H.Waki, S.Ohashi. *Talanta*, **23**, 449 (1976)
107. Ф.И.Лобанов, Г.К.Нуртаева, Н.В.Макаров. *Успехи химии*, **48**, 1448 (1979)
108. И.М.Максимова, Е.И.Моросанова, А.А.Кухто, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 1210 (1994)
109. В.В.Сухан, О.А.Запорожец, Н.А.Липковская, Л.Б.Погасий, А.А.Чуйко. *Журн. аналит. химии*, **49**, 780 (1994)
110. Л.Е.Зельцер, Н.Г.Верещагин, А.В.Быченко. *Журн. аналит. химии*, **46**, 2041 (1991)
111. С.Г.Дмитриенко. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2001
112. S.G.Dmitrienko, E.Ya.Gurariy, R.E.Nosov, Yu.A.Zolotov. *Anal. Lett.*, **34**, 425 (2001)
113. S.G.Dmitrienko, O.A.Kosyrev, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Mendeleev Commun.*, 75 (1991)
114. В.К.Рунов. *Рос. хим. журн.*, **38**, 36 (1994)
115. С.Г.Дмитриенко, Ю.А.Золотов. *Успехи химии*, **71**, 180 (2002)
116. S.G.Dmitrienko, O.A.Sviridova, L.N.Pyatkov, E.N.Myshak, O.V.Shelmenkova, Yu.A.Zolotov. *Mendeleev Commun.*, 244 (2000)
117. K.Yoshimura, H.Waki, S.Ohashi. *Talanta*, **25**, 579 (1978)
118. В.Риман, Г.Уолтон. *Ионообменная хроматография в аналитической химии*. Мир, Москва, 1973
119. А.Мицуике. *Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе*. Химия, Москва, 1986
120. J.Yanata, A.Bezegh. *Anal. Chem.*, **88** (12), 62R (1988)
121. О.А.Запорожец, О.М.Гавер, В.В.Сухан. *Успехи химии*, **66**, 702 (1997)
122. S.D.Alexandratos, D.W.Crick. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996)
123. S.Matsuoka, K.Yoshimura. *J. Flow Inject. Anal.*, **12**, 8 (1995)
124. В.К.Рунов, С.В.Качин. *Зав. лабор.*, **59** (7), 1 (1993)
125. Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 678 (2002)
126. Ю.А.Золотов, А.А.Формановский, И.В.Плетнев, М.К.Беклемишев, Н.В.Исакова, Е.И.Моросанова, Н.А.Пасекова, Л.К.Шпигун, Р.Д.Цингарели, Н.И.Торочешникова. *Макроциклические соединения в аналитической химии*. Наука, Москва, 1993
127. Е.И.Григорьев, Л.И.Трахтенберг. *Рос. хим. журн.*, **42**, 101 (1998)
128. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Wiley, Chichester; New York, 2000
129. А.Ф.Пожарский. *Соросовский образоват. журн.*, **9**, 32 (1997)
130. J.Mosinger, V.Tomankova, I.Nemcova, J.Zyka. *Anal. Lett.*, **34**, 1979 (2001)
131. E.Schneiderman, A.M.Stalcup. *J. Chromatogr., B*, **745**, 83 (2000)

132. L.Szente, J.Szejtli. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **123**, 735 (1998)
133. S.Li, W.C.Purdy. *Chem. Rev.*, **92**, 1457 (1992)
134. V.Schurig, H-P.Nowotny. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **102**, 939 (1990)
135. V.Schurig. *J. Chromatogr., A*, **906**, 275 (2001)
136. F.Bressole, M.Audran, T.N.Pham, J.-J.Vallon. *J. Chromatogr., B*, **687**, 303 (1996)
137. A.Berthod, W.Li, D.W.Armstrong. *Anal. Chem.*, **64**, 873 (1992)
138. В.З.Атаян, Е.Г.Сумина, С.Н.Штыков. *Сорбц. хроматогр. процессы*, **3**, 392 (2003)
139. S.Fanali. *J. Chromatogr., A*, **875**, 89 (2000)
140. С.Н.Штыков, Я.И.Коренман, Т.Ю.Русанова, Д.А.Горин, А.В.Калач, К.Е.Панкин. *Докл. АН*, **396**, 508 (2004)
141. N.V.Shvedene, T.V.Shishkanova, I.V.Pletnev. *Anal. Lett.*, **29**, 843 (1996)
142. F.Szemes, D.Hesek, Z.Chen, S.W.Dent, M.G.B.Drew, A.J.Goulden, A.R.Graydon, A.Grieve, R.J.Mortimer, T.Wear, J.S.Weightman, P.D.Beer. *Inorg. Chem.*, **35**, 5868 (1996)
143. S.L.Clark, V.T.Remcho. *Electrophoresis*, **23**, 1335 (2002)
144. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая. *Anal. Lett.*, **27**, 2883 (1994)
145. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая, Н.В.Белова, И.Ф.Долманова. *Журн. аналит. химии*, **49**, 789 (1994)
146. Т.Н.Шеховцова, С.В.Мугинова, Н.А.Баринова. *Anal. Chim. Acta*, **344**, 145 (1997)
147. Т.Н.Шеховцова, А.Л.Ляполин, И.Ф.Долманова. *Журн. аналит. химии*, **49**, 1317 (1994)
148. R.-S.Shen. In *Proceedings of the International Symposium on Bioanalytical Chemistry*. China, 1995. P. 148
149. M.Franek, V.Kolar, S.A.Eremin. *Anal. Chim. Acta*, **331**, 349 (1995)
150. B.Bjarnasson, N.Bousius, S.A.Eremin, G.Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **347**, 111 (1997)
151. K.Imai, T.Toyo'oka, H.Miyano. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **109**, 1365 (1984)
152. С.Н.Штыков, Г.М.Белопищева, Д.А.Ларионова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **47**, 123 (2004)
153. K.Nakashima. *Biomed. Chromatogr.*, **17**, 83 (2003)
154. M.Maeda, A.Tsuiji. *Bunseki*, (12), 961 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 4294 (1991)
155. S.Akiyama. *Anal. Sci.*, **10**, 365 (1994)
156. Sh.-Y.Tong, N.Li. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **13**, 1371 (1992); *РЖХим.*, 18Б3154 (1993)
157. M.L.Iskander, H.A.Medien, L.H.Khalil. *Anal. Lett.*, **28**, 1513 (1995)
158. И.В.Плетнев, И.А.Пасекова, Н.П.Зарина, Ю.А.Золотов. *Докл. АН*, **344**, 502 (1995)
159. A.Pal. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **119**, 1899 (1994)
160. K.Hiratani, H.Sugihara, T.Okada. *Bunseki*, (7), 532 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 228677 (1990)
161. N.Arnaud, J.Georges. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **122**, 143 (1997)
162. С.Н.Штыков, Т.Д.Смирнова, Ю.В.Молчанова. *Журн. аналит. химии*, **56**, 1052 (2001)
163. J.H.Yang, G.Y.Zhu, B.Wu. *Anal. Chim. Acta*, **198**, 287 (1987)
164. Е.В.Малинка, С.В.Бельтюкова, Н.А.Назаренко. *Журн. аналит. химии*, **43**, 1782 (1988)
165. T.P.Rao, M.L.P.Reddy, A.R.Pillai. *Talanta*, **46**, 765 (1998)
166. С.Н.Штыков, Т.Д.Смирнова, Ю.Г.Былинкин. *Журн. аналит. химии*, **59**, 495 (2004)
167. R.D.Jee. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **120**, 2867 (1995)
168. Г.В.Мельников, И.Ю.Горячева, С.Н.Штыков. *Докл. АН*, **361**, 72 (1998)
169. И.Ю.Горячева, Г.В.Мельников, С.Н.Штыков. *Журн. аналит. химии*, **55**, 971 (2000)
170. D.S.Lawrence, T.Jiang, M.Levett. *Chem. Rev.*, **95**, 2229 (1995)

ORGANIC REAGENTS IN SPECTROPHOTOMETRIC METHODS OF ANALYSIS

S.B.Savvin, S.N.Shtykov, A.V.Mikhailova

V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences

19, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)938-2054

Department of Chemistry, N.G.Chernyshevskii Saratov State University

83, Ul. Astrakhanskaya, 410012 Saratov, Russian Federation, Fax +7(8452)27-1491

The role of organic, in particular, complexing, reagents in the formation and development of spectrophotometric analysis is discussed. The prospects for the use of organic reagents in modern analytical methods are considered; the attention is concentrated on modified and immobilised reagents, receptor molecules and on the use of nonaqueous and organised media.

Bibliography — 170 references.

Received 14th May 2005