

Применение тетразолиевых солей в неорганическом анализе

К.Б.Гавазов, А.Н.Димитров, В.Д.Лекова

Пловдивский университет «Паисий Хилендарский», Химический факультет
4000 Пловдив, ул. Царя Асена, 24, Болгария, факс + 359(32)628–390

Описано применение солей тетразолия для экстракции, спектрофотометрического и потенциометрического определения различных элементов и ионов. Рассмотрены оптимальные условия экстракции ион-ассоциированных комплексов тетразолия. Обсуждены хромогенные и другие системы на основе солей тетразолия, используемые при анализе промышленных и природных образцов.

Библиография — 118 ссылок.

Оглавление

I. Введение	187
II. Свойства ион-ассоциированных комплексов на основе солей тетразолия	187
III. Аналитическое применение тетразолиевых ион-ассоциированных комплексов	192
IV. Другие применения солей тетразолия в неорганическом анализе	196
V. Заключение	196

I. Введение

Соли тетразолия (ТС) — гетероциклические соединения, содержащие в составе пятичленного цикла четыре атома азота, один из которых несет положительный заряд. Методы синтеза, свойства и применение ТС описаны в работе¹. Замещенные ТС обычно содержат не более трех заместителей, которые располагаются у атома углерода (положение (5)) и двух атомов азота. Возможны следующие комбинации положений заместителей в тетразолиевом кольце — 1,2,5; 1,3,5; 1,4,5 и 2,3,5. Наиболее изученными являются 2,3,5-тризамещенные ТС (табл. 1), и именно их мы будем рассматривать в данном обзоре.

Первая соль тетразолия — хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия — была синтезирована в конце XIX века независимо фон Пехманом и Бамбергером. Позже соли тетразолия привлекли внимание исследователей в связи с их способностью под действием различных химических и биологических восстановителей превращаться в окрашенные формазаны. Спустя полвека началось промышленное производство ТС. Соли тетразолия стали широко применяться как индикаторы окислительно-восстановительной активности для обнаружения ферментов и других систем.^{1,2} В настоящее время соли тетразолия являются одними из наиболее эффективных

реагентов для измерения метаболической активности клеток различной природы (от млекопитающих до микроорганизмов) в клеточной биологии.² Кроме того ТС нашли применение в качестве катализаторов и фоточувствительных материалов.¹

В 1960–1970 гг. получило развитие новое направление в химии ТС — химия ион-ассоциированных комплексов (ИАК) катионов тетразолия с простыми и комплексными анионами.^{3,4} Эти комплексы, в отличие от исходных солей, слабо растворимы в воде, и их можно селективно экстрагировать подходящими органическими растворителями. Благодаря способности образовывать ИАК соли тетразолия стали основой для разработки ряда аналитических (экстракционно-фотометрического и других) методов определения ионов металлов, а также соединений неметаллов, включаемых в такие комплексы.

В 1984 г. были опубликованы обзорные статьи,^{3,4} в которых проанализирована информация об экстракции тетразолиевых ион-ассоциированных комплексов (ТИАК) и их аналитических применениях, накопленная к 1983 г. Однако с тех пор появилось много новых данных по ион-ассоциированным комплексам с различными тетразолиевыми катионами и их использованию для экстракции различных элементов и ионов. Были разработаны конкурентные экстракционно-фотометрические и потенциометрические методы определения с использованием ТИАК, а также фотометрические и каталитическо-фотометрические методы, основанные на восстановлении ТС.

Цель настоящего обзора — обобщить и систематизировать появившиеся в период 1984–2006 гг. данные по применению ТС в неорганическом анализе.

II. Свойства ион-ассоциированных комплексов на основе солей тетразолия

Тетразолиевые ион-ассоциированные комплексы представляют собой стабильные (при нормальных условиях) кристаллические соединения, слабо растворимые в воде и

К.Б.Гавазов. Главный ассистент кафедры общей и неорганической химии Химического факультета Пловдивского университета «Паисий Хилендарский». Телефон: + 359(32)261–420, e-mail: kgavazov@abv.bg

А.Н.Димитров. Доцент той же кафедры. Телефон: + 359(32)261–324, e-mail: andim@pu.acad.bg

В.Д.Лекова. Главный ассистент той же кафедры. Телефон: + 359(32)261–420, e-mail: vanlek@pu.acad.bg
Область научных интересов авторов: ион-ассоциированные комплексы, соли тетразолия, экстракция, неорганический анализ.

Дата поступления 4 июля 2006 г.

Таблица 1. Соли тетразолия, используемые для получения ион-ассоциированных комплексов.

Формула	Название	Аббре- виатура	Мол. масса	Формула	Название	Аббре- виатура	Мол. масса
	Хлорид 2,3,5-трифенил-2H-тетразолия	TT	334.41		Хлорид 3,3'-(4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2H-тетразолия) (Neotetrazolium chloride)	NT	667.60
	Хлорид 2-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-2H-тетразолия	p-NT	379.82		Хлорид 3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2H-тетразолия) (Tetrazolium Blue chloride)	BT	727.66
	Хлорид 3-(1-нафтил)-2,5-дифенил-2H-тетразолия (Tetrazolium Violet)	TV	384.86		Хлорид 3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис(2-(4-нитрофенил)-5-фенил-2H-тетразолия) (Nitro Blue Tetrazolium chloride)	NBT	817.65
	Бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2H-тетразолия (Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide)	MTT	414.31		Хлорид 3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2H-тетразолия) (Tetra-nitrotetrazolium Blue chloride)	TNBT	907.6
	Хлорид 3-(4-иодфенил)-2-(4-нитрофенил)-5-фенил-2H-тетразолия	INT	505.70				

хорошо растворимые в различных органических растворителях. При нагревании до 180–220°C (см.^{5,6}) или при воздействии прямого солнечного света^{3,4,7,8} они разлагаются. В слабосолевых растворах (при pH ~10) происходит разрыв тетразольного цикла по четвертичному атому азота с образованием окрашенных формазанов.^{1,3,4,7}

Хромофорные свойства ТИАК обычно являются суммой хромофорных свойств составляющих их ионов — катионов тетразолия и комплексных анионов. Это свидетельствует о преимущественно ионном характере химической связи в комплексе. Соли тетразолия поглощают свет в видимой и УФ-областях спектра. При этом максимумы поглощения обычно лежат в диапазоне 200–260 нм. Исключением является МТТ — у него есть максимум поглощения в видимой области (~380 нм).

Наиболее широко ТИАК применяются в аналитической химии в качестве компонентов экстракционных систем. При их использовании можно не только выделять ионы из сложных смесей, но и проводить количественное определение экстракционно-спектрофотометрическими методами катионов металлов и других неорганических ионов в различных природных и промышленных образцах. Свойства ТИАК позволяют проводить их экстракцию из водных растворов и определяют экстракционные характеристики (табл. 2 и 3) систем, используемых в анализе. В этих таблицах, кроме общих характеристик метода (растворитель, время экстракции и pH), приведены значения констант экстракции (константа экстракции характеризует экстракцию в целом в рассматриваемой системе), констант распределения ионного ассоциата между фазами (т.е. отношений концентраций в органической и водной фазах) и констант устойчивости ассо-

циатов (характеризует образование ассоциата в водной фазе), а также значения степени извлечения (степень извлечения — процент общего количества вещества, экстрагированного в органическую фазу).

В качестве органической фазы при экстракции обычно используют хлороформ или дихлорэтан, несколько реже — бензол и *n*-бутанол. В некоторых случаях предпочтительнее использовать их смеси^{67,68} или смеси этих растворителей с эфиром или ацетоном.^{10,44}

Время экстракции обычно составляет от нескольких секунд до нескольких минут. Исключение составляют относительно медленные процессы экстракции [Sb(OH)₂Cl₄][–] и [ReCl₆]^{2–} (они требуют встряхивания в течение ~1 ч).^{5,42,43} Различия во времени экстракции различных ТИАК можно использовать для разделения ионов и их идентификации (качественного анализа).

Состав экстракта может отличаться от состава водной фазы и зависит от многих факторов, в том числе от природы центрального атома в комплексе и его степени окисления, концентрации исходных реагентов и pH.

Тетразолиевые катионы, в отличие от аминов, можно использовать в качестве компонентов ИАК без предварительного протонирования. Поэтому изменение кислотности водной фазы не мешает количественной экстракции многих неорганических анионов, таких как ReO₄[–], [Zn(SCN)₄]^{2–}, [HgI₃][–] и т.п., в составе ТИАК. В то же время контроль pH важен при экстракции комплексов, в которых металл-содержащий анион склонен к гидролизу (гидролизированные формы обычно не экстрагируются), а также комплексов с органическими лигандами. Причем у ТИАК с органическими лигандами, имеющими большую молекулярную массу, прослежи-

Таблица 2. Экстракционные характеристики ион-ассоциированных комплексов катионов тетразолия с неорганическими анионами.

Экстракционная система		pH	Время экстракции, мин	lg K_{ex}	lg K_D	lg β	R, %	Ссылки
ТИАК	растворитель							
(INT ⁺)BrO ₃ ⁻	CHCl ₃	Широкий интервал	3	1.9	1.19	0.7	93.9	9
(MTT ⁺)BrO ₃ ⁻	CHCl ₃	То же	3	1.9	1.29	0.6	95.1	9
(TT ⁺)BrO ₃ ⁻	CHCl ₃	»	3	0.8	0.35	0.4	69.1	9
(TNBT ²⁺)[Cd(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂ + + (CH ₃) ₂ O	2–6	2	2.8	0.85	2.0	87.6	10
(TT ⁺) ₂ [Cd(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	Широкий интервал	3	5.6	1.52	4.1	97.1	11, 12
(INT ⁺) ₂ [Cd(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	То же	3	5.9	1.35	4.5	95.7	11, 12
(MTT ⁺) ₂ [Cd(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	»	3	5.9	1.13	4.7	93.1	13
(NBT ²⁺)[Cd(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	»	4	2.9	0.60	2.3	80.2	11, 14
(NT ²⁺)[Cd(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	»	4	2.8	0.64	2.2	81.3	11, 14
(INT ⁺)ClO ₃ ⁻	CHCl ₃	»	3	3.2	0.88	2.4	88.6	15
(MTT ⁺)ClO ₃ ⁻	CHCl ₃	»	3	3.3	1.04	2.3	91.7	15
(TT ⁺)ClO ₃ ⁻	CHCl ₃	»	3	2.3	0.14	2.2	58.4	15
(INT ⁺)ClO ₄ ⁻	CHCl ₃	»	3	4.0	1.42	2.6	96.3	9
(MTT ⁺)ClO ₄ ⁻	CHCl ₃	»	3	4.0	1.57	2.4	97.4	9
(TT ⁺)ClO ₄ ⁻	CHCl ₃	»	3	3.6	1.27	2.3	94.9	9
(TT ⁺) ₂ [Co(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	»	3	6.5	2.07	4.5	99.2	16
(NBT ²⁺)[Co(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	1–8 (0.01 – 0.66 M H ₂ SO ₄)	3	4.1	2.07	2.0	99.2	16, 17
(TV ⁺) ₂ [Co(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.7–7.6	3	6.4	1.86	4.6	98.6	8
(MTT ⁺) ₂ [Co(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.7–7.6	3	6.6	1.81	4.8	98.5	13
(TNBT ²⁺)[Co(SCN) ₄] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂ + + (CH ₃) ₂ O	2–6	2	4.3	2.08	2.3	99.2	10
(MTT ⁺) ₃ [Cr(SCN) ₆] ³⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.8–7.2 M HCl	0.5	—	—	—	—	18
(MTT ⁺) ₃ [Cr(ClO ₄) ₆] ³⁻	CHCl ₃	2.4–5.5 M HCl	—	—	—	—	—	18
(NT ²⁺)[CrO ₃ Cl] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.36–1.08 M HCl	0.17	—	—	—	—	19
(NBT ²⁺)[CrO ₃ Cl] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.25–0.6 M HCl	0.25	—	—	—	—	20
(TT ⁺)[CrO ₃ Cl] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.3–1.5 M HCl	1	2.9	0.76	2.1	85.2	21
(INT ⁺)[CrO ₃ Cl] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.1–1.1 M HCl	0.5	4.2	1.36	2.8	95.6	8, 22
(TV ⁺)[CrO ₃ Cl] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.07–0.36 M HCl	0.5	4.5	1.42	3.1	96.4	8, 22
(MTT ⁺)[CrO ₃ Cl] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.15–0.42 M HCl	1	4.0	1.38	2.6	96.0	23
(MTT ⁺)[GaCl ₄] ⁻	CHCl ₃	6.1–6.6 M HCl	15	4.7	0.67	4.0	82.4	24
(TV ⁺)[HgBr ₃] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	Широкий интервал	1	4.5	1.60	2.9	97.6	25
(TV ⁺)[HgI ₃] ⁻	CHCl ₃	1–9	1	4.1	1.03	3.1	91.5	25
(INT ⁺)[HgI ₃] ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.2–5.5 M H ₂ SO ₄	0.25	4.2	1.18	3.0	93.8	8, 26
(TT ⁺)[HgI ₃] ⁻	CHCl ₃	1–9 (0.1 – 4.5 M H ₂ SO ₄)	0.5	4.5	1.32	3.2	95.4	27
(MTT ⁺)[HgI ₃] ⁻	CHCl ₃	1–8	0.5	4.5	1.22	3.3	94.3	28
(TV ⁺)I ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	1–6 (0.25 – 1.8 M HCl)	0.25	—	—	—	—	29
(TV ⁺)IO ₄ ⁻	CHCl ₃	Широкий интервал	3	4.3	0.97	3.3	90.3	30
(INT ⁺)[La(S ₂ O ₃) ₂] ⁻	CHCl ₃	5–7.4	1	—	—	—	—	31
(MTT ⁺)MnO ₄ ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	5–8 (0.01 – 0.16 M H ₂ SO ₄)	0.08	4.5	1.34	3.2	95.6	32
(TT ⁺)MnO ₄ ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	6–7 (0.01 – 0.3 M H ₃ PO ₄)	0.033	3.3	1.25	2.1	94.7	8, 33
(INT ⁺)MnO ₄ ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.125 M HCl	0.05	3.2	1.38	1.8	96.0	34
(TV ⁺)MnO ₄ ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.03 M H ₃ PO ₄	0.17	4.5	1.75	2.8	98.2	35
(NBT ²⁺)[MnO ₄] ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂	1–9 (0.01–0.2 M H ₂ SO ₄)	0.5	11.0	1.55	9.5	97.2	8
(MTT ⁺) ₃ [MoO(SCN) ₆] ³⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.9 M H ₂ SO ₄	0.5	—	—	—	—	36
(p-NT ⁺)ReO ₄ ⁻	CHCl ₃	1–10	3	3.0	0.97	2.1	90.3	37
(TV ⁺)ReO ₄ ⁻	CHCl ₃	3–10	3	4.2	1.86	2.1	98.6	38
(MTT ⁺)ReO ₄ ⁻	CHCl ₃	2–10	3	4.0	1.59	2.4	97.5	39, 40, 41
(INT ⁺)ReO ₄ ⁻	CHCl ₃	3–10	3	4.6	1.80	2.8	98.4	39, 40, 41
(NT ²⁺)(ReO ₄) ₂	CHCl ₃	4–10	3	8.0	1.18	6.8	93.8	39, 40, 41
(NBT ²⁺)(ReO ₄) ₂	CHCl ₃	Широкий интервал	3	9.0	1.22	7.8	94.3	40, 41
(INT ⁺) ₂ [ReCl ₆] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	2–7	60	—	1.38	—	96.0	42
(NT ²⁺)[ReCl ₆] ²⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	3–7	60	4.5	0.46	4.0	74.0	43
(MTT ⁺)[Sb(OH) ₂ Cl ₄] ⁻	C ₆ H ₆ + эфир (3 : 1)	> 1.65 M HCl	1	—	—	—	—	44

Таблица 2 (окончание).

Экстракционная система		pH	Время экстракции, мин	lg K_{ex}	lg K_D	lg β	R, %	Ссылки
ТИАК	растворитель							
(TV ⁺)[Sb(OH) ₂ Cl ₄] [−]	CHCl ₃	6 М HCl	60	—	—	—	—	5
(TV ⁺)[Sb(OH) ₂ Cl ₄] [−]	C ₆ H ₆	> 6 М HCl	10	—	—	—	—	45
(MTT ⁺)[TiCl ₄] [−]	C ₆ H ₆ + эфир (3 : 1)	0.01 – 1.0 М HCl	1	5.3	1.72	3.6	98.1	41, 44
(TV ⁺)[TiCl ₄] [−]	C ₆ H ₆	0.05 – 6.0 М HCl;	1	—	—	—	—	45
(TT ⁺) ₂ [Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	Широкий интервал	3	8.3	1.05	7.3	91.8	46
(INT ⁺) ₂ [Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	То же	3	8.3	1.02	7.2	91.2	46
(NBT ²⁺)[Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	»	3	5.1	1.68	3.4	98.0	46
(NT ²⁺)[Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	»	3	5.1	1.57	3.5	97.4	46
(TNBT ²⁺)[Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂ + (CH ₃) ₂ O	2 – 6	0.5	5.1	1.68	3.4	98.0	10
(TV ⁺) ₂ [Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	2 – 8	0.02	8.5	1.03	7.5	91.4	8, 47
(MTT ⁺) ₂ [Zn(SCN) ₄] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	Широкий интервал	3	8.0	1.16	6.8	93.5	13

Примечание. Здесь и в табл. 3 K_{ex} — константа экстракции ($K_{ex} = K_D \cdot \beta$); K_D — константа распределения ионного ассоциата между фазами; β — константа устойчивости ассоциата (константа ассоциации); R — степень извлечения.

Таблица 3. Экстракционные характеристики ион-ассоциированных комплексов катионов тетразолия с хелатными анионами.

Экстракционная система		pH	Время экстракции, мин	lg K_{ex}	lg K_D	lg β	R, %	Ссылки
ТИАК ^a	растворитель							
(MTT ⁺) ₂ [Ge(NPC) ₃] ^{2−}	CHCl ₃	2.9 – 3.5	2	11.2	1.11	9.1	92.8	48
(TT ⁺) ₂ [Ge(NPC) ₃] ^{2−}	CHCl ₃	4.0 – 4.5	2	11.2	1.52	9.7	97.1	49
(TV ⁺) ₂ [MoO ₂ (NPC) ₂] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.2 – 2.6	2	8.5	1.75	6.7	98.2	50
(BT ²⁺)[MoO ₂ (NPC) ₂] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.8 – 4.0	2	5.4	—	—	—	51
(TT ⁺)[MoO ₂ (OH) · (H ₂ O)(NPC)] [−]	CHCl ₃	1.8 – 2.5	1	5.2	0.88	4.3	88.4	52
(MTT ⁺) ₂ [MoO ₂ (NPC) ₂] ^{2−}	CHCl ₃	2.1 – 3.4	2	9.6	1.12	8.5	93.0	6
(INT ⁺) ₂ [MoO ₂ (NPC) ₂] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.5 – 3.0	10	10.0	0.47	9.5	74.0	53
(MTT ⁺)[MoO ₂ (OH) · (H ₂ O)(DHN)] [−]	CHCl ₃	1.6 – 3.8	2	5.3	1.17	4.2	93.7	6
(INT ⁺)[MoO(OH)(DHN) ₂] [−]	CHCl ₃	0.7 – 1.9	10	5.3	1.13	4.2	93.2	53
(TV ⁺)[MoO(OH)(PC) ₂] [−]	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.3 – 1.4	1	5.0	0.76	4.3	85.2	52
(MTT ⁺) ₂ [MoO ₂ (THBA) ₂] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.6 – 3.2	0.25	9.1	0.85	8.2	87.6	54
(NBT ²⁺)[MoO ₂ (THBA) ₂] ^{2−}	CHCl ₃	0.03 – 0.08 М HCl	0.5	5.1	1.54	3.6	97.2	55
(INT ⁺)[NbO(PC) ₂] [−]	CHCl ₃	0.09 – 1.4 М H ₂ SO ₄	15	5.2	1.74	3.4	98.0	56
(INT ⁺)[NbO(DHN) ₂] [−]	CHCl ₃	0.09 – 1.2 М H ₂ SO ₄	15	5.3	1.86	3.5	98.9	56
(TV ⁺)[NbO(PG) ₂] [−]	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.25 – 1.25 М H ₂ SO ₄	15	4.6	1.49	3.1	96.9	57, 58
(TV ⁺)[NbO(NPC) ₂] [−]	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.25 – 1.25 М H ₂ SO ₄	15	4.5	1.61	3.0	97.6	57, 58
(TV ⁺)[NbO(PC) ₂] [−]	CHCl ₃	1 М H ₂ SO ₄	15	5.5	1.54	3.9	97.2	58, 59
(TV ⁺)[NbO(DHN) ₂] [−]	CHCl ₃	0.5 – 1 М H ₂ SO ₄	15	5.5	1.51	4.0	97.0	58, 59
(TT ⁺)[NbO(PC) ₂] [−]	CHCl ₃	0.4 – 1 М H ₂ SO ₄	15	5.1	1.84	3.2	98.8	60
(INT ⁺)[Ti(OH) · (H ₂ O)(DHN) ₂] [−]	CHCl ₃ (C ₂ H ₄ Cl ₂)	1.2 – 2.8	15	—	—	—	—	61
(TT ⁺) ₂ [TiO(DHN) ₂] ^{2−}	CHCl ₃	1.7	10 – 15	—	—	—	—	62
(TT ⁺) ₂ [TiO(PC) ₂] ^{2−}	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.2	10 – 15	—	—	—	—	63
(INT ⁺) ₂ [TiO(NPC) ₂] ^{2−}	CHCl ₃	1.0	15	7.4	0.74	6.6	84.0	63
(TV ⁺) ₂ [TiO(NPC) ₂] ^{2−}	CHCl ₃	1.4 – 1.8	15	12.1	1.90	10.0	98.7	63
(INT ⁺) ₂ [VO(NPC) ₂] ^{2−}	CHCl ₃	3.9 – 4.5	5	10.6	1.4	9.2	96.0	64
(INT ⁺) ₃ [VO ₂ (NPC) ₂] ^{3−}	CHCl ₃	4.7 – 5.1	5	—	0.39	—	71.1	65, 66
(NT ²⁺) ₃ [VO ₂ (NPC) ₂] ^{3−}	CHCl ₃ – BuOH	4.9	20	—	—	8.9	96.1	67
(NT ²⁺) ₃ [VO(NPC) ₂] ^{2−}	CHCl ₃ – BuOH	3.9 – 4.7	15	—	—	—	—	68
[VO(NPC)] ⁰		(4.5 – 5.5)						
(INT ⁺)[VO(DHN) ₂] [−]	CHCl ₃	4.6 – 5.2	3	4.8	1.03	3.7	92.0	69
(NT ²⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ^{3−}	CHCl ₃	4.5 – 5.0	2	8.2	1.21	7.0	93.8	70
(TT ⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ^{3−}	CHCl ₃	4.3 – 5.3	2	15.1	1.13	14.0	93.0	71
(MTT ⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ^{3−}	CHCl ₃	4.3 – 5.3	2	17.9	1.16	16.7	93.5	72
(TV ⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ^{3−}	CHCl ₃	4.3 – 5.3	2	18.7	1.07	17.6	92.0	72

Таблица 3 (окончание).

Экстракционная система		pH	Время экстракции, мин	lg K _{Ex}	lg K _D	lg β	R, %	Ссылки
ТИАК ^a	растворитель							
(INT ⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	4.3–5.3	2	16.3	0.92	15.4	88.9	72
(BT ²⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	4.7–5.7	2	9.7	1.12	8.6	92.9	72
(NBT ²⁺) ₃ [VO ₂ (TAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	5.2–5.7	2	8.4	0.69	7.7	83.1	72
(TV ⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	5.2–6.3	2	17.9	1.48	16.4	96.8	73
(INT ⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	5.5–7.5	2	16.4	1.59	14.8	97.5	74, 75
(MTT ⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	5.1–6.5	2	17.5	1.61	15.9	97.5	76
(TT ⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	5.2–6.3	2	—	—	14.7	—	см. ^b
(NBT ²⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	4.7–5.7	2	—	—	7.6	—	см. ^b
(TNBT ²⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	5.7–6.0	2	—	—	6.7	—	см. ^b
(NT ²⁺) ₃ [VO ₂ (PAR) ₂] ₂ ³⁻	CHCl ₃	4.8–6.7	2	8.5	1.26	7.2	94.8	77
(NT ²⁺) ₃ [VO ₂ (PG) ₂] ₂ ³⁻	BuOH	4.8–5.1	0.5	—	—	—	—	78
(INT ⁺) ₃ [VO ₂ (PG) ₂] ₂ ³⁻	BuOH	2.6–3.3	0.5	—	—	—	—	79
(INT ⁺) ₂ [VO(PG) ₂] ₂ ²⁻ — [VO(PG)] ⁰	BuOH	2.9–3.5	0.5	—	1.21	8.1	94.2	80
(NT ²⁺) ₃ [VO(PG) ₂] ₂ ³⁻ — [VO(PG)] ⁰	BuOH	3.8–4.3	0.5	—	1.37	3.8	95.8	80
(TT ⁺) ₃ [WO(OH)(DHN) ₂] ₂ ⁻	CHCl ₃	0.04–0.09 M H ₂ SO ₄	10	5.2	1.28	3.9	95.0	81
(INT ⁺) ₃ [WO(OH)(DHN) ₂] ₂ ⁻	CHCl ₃	0.10–1.10 M H ₂ SO ₄	1	5.0	0.81	4.2	86.5	82
(TV ⁺) ₃ [WO(OH)(DHN) ₂] ₂ ⁻	CHCl ₃	0.08–0.35 M H ₂ SO ₄	10	5.0	1.93	3.1	98.8	83
(TV ⁺) ₂ [WO ₂ (NPC) ₂] ₂ ²⁻	CHCl ₃	4.2–5.7	3	10.4	1.56	8.9	97.3	82
(TT ⁺) ₂ [WO ₂ (NPC) ₂] ₂ ²⁻	CHCl ₃	3.5–5.0	1	10.3	1.05	9.2	91.9	82
(MTT ⁺) ₂ [WO ₂ (NPC) ₂] ₂ ²⁻	CHCl ₃	1.2–3.6	2	10.3	1.03	9.3	91.5	84
(TT ⁺) ₃ [WO(OH)(DNC) ₂] ₂ ⁻	CHCl ₃	0.25–0.40 M H ₂ SO ₄	2	10.6	1.06	9.6	91.8	82
(TT ⁺) ₃ [WO(OH)(PC) ₂] ₂ ⁻	CHCl ₃ (C ₆ H ₆)	0.005–4.0 M H ₂ SO ₄	20	—	—	—	—	85

^a Приняты следующие обозначения: NPC — 4-нитропирокатехин, DHN — 2,3-дигидроксинафталин, PC — пирокатехин, THBA — 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота, PG — пирогаллол, TAR — 4-(2-тиазолилазо)резорцин, PAR — 4-(2-пиридилазо)резорцин, DNC — 3,5-динитропирокатехин. ^b К.Гавазов, неопубликованные результаты.

вается тенденция к расширению интервала оптимальных значений pH (см. табл. 3).

При экстракции и спектрофотометрическом определении главным фактором является оптимизация концентраций реагентов.

Поскольку ТС обычно берутся в достаточном избытке, их концентрация (или ее изменение) слабо влияет на результаты анализа.⁴¹ К тому же, избыток ТС во многих случаях полезен. Так, он подавляет восстановление V(V) в V(IV) под действием полифенольных соединений, таким образом ванадий(V) в тройных комплексах с хелатирующими полифенольными лигандами будет стабильным.^{67, 79} В противоположность другим катионным красителям, избыток ТС мешает спектрофотометрическому определению лишь в некоторых случаях.⁶⁷ Концентрация лиганда, принимающего участие в образовании комплексного аниона, связана с константой устойчивости этого аниона и может изменяться в широких пределах.⁴¹

В ряде работ^{41, 75, 86, 87} найдено, что значение константы ассоциации ТИАК прямо пропорционально молекулярной массе тетразолиевого катиона — чем выше молекулярная масса, тем больше значение константы. Это соотношение можно использовать для предсказания возможности образования ассоциатов^{41, 86} и значений констант ассоциации новых комплексов внутри изученного класса соединений.^{41, 86, 87} Однако данное соотношение нарушается в случае экстракционных систем на основе ТС, содержащих нитрофе-

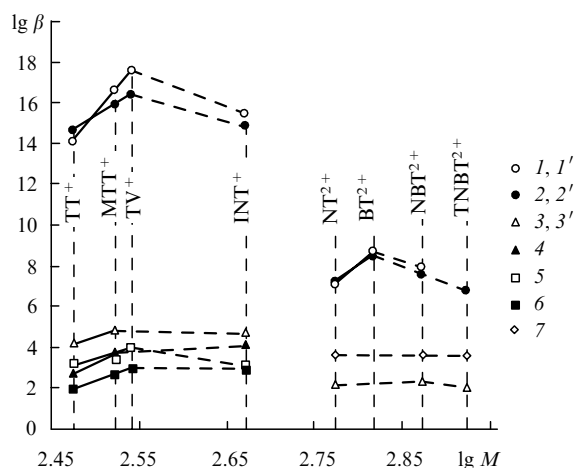


Рис. 1. Зависимость логарифма константы ассоциации ТИАК (β) от логарифма молекулярной массы катиона тетразолия (M). Анионы: 1, 1' — [VO₂(TAR)₂]₂³⁻, 2, 2' — [VO₂(PAR)₂]₂³⁻, 3, 3' — [Cd(SCN)₄]₂²⁻, 4 — [TiCl₄]⁻, 5 — [HgI₃]⁻, 6 — [CrO₃Cl]⁻, 7 — [Zn(SCN)₄]₂²⁻.

Значения β для ион-ассоциированных комплексов с катионами тетразолия, содержащими нитрогруппы (INT⁺, NBT²⁺, TNBT²⁺) ниже, чем ожидаемые значения при допущении, что константа ассоциации линейно растет с ростом молекулярной массы (сплошные линии).

нильный заместитель в тетразолиевом катионе. Об этом свидетельствуют литературные данные^{72, 75} и рис. 1.

III. Аналитическое применение тетразолиевых ион-ассоциированных комплексов

1. Применение в экстракционно-фотометрическом анализе

Характеристики экстракционно-фотометрических методов определения некоторых элементов в составе ТИАК приведены в табл. 4. При использовании таких комплексов (или продуктов их разложения) для спектрофотометрических определений обычно измеряют поглощение либо в УФ-, либо в видимой области.

Все тетразолиевые комплексы весьма интенсивно поглощают свет в УФ-области. Однако аналитическое применение УФ-спектров затруднено из-за высокого поглощения образца сравнения (холостого опыта), а также специальных требований, предъявляемых к приборам и растворителям. Поэтому во многих случаях предпочтительнее методы с использованием веществ, подходящих для спектрофотометрических измерений в видимой области. К ним, в частности, относятся комплексы МТТ; ТИАК, содержащие окрашенный комплексный анион; продукты превращения ТИАК (например, формазаны, полученные восстановлением тетразолиевых катионов в основной среде);^{31, 45} комплексы, полученные при обмене тетразолиевого катиона на окрашенный катион (например, родамин В);⁴ комплексы, образовавшиеся или разложившиеся в результате конкурентных реакций.^{10, 47, 109, 110}

Для достижения большей чувствительности определения используют следующие подходы.

1) Выбор подходящей экстракционной системы, содержащей стабильный, интенсивно окрашенный ТИАК и растворитель, который обеспечивает коэффициент извлечения, близкий к 100%. В рамках этого подхода перспективны комплексы МТТ, содержащие желто-окрашенные анионы, такие как $[\text{Ge}(\text{NPC})_3]^{2-}$ (см.⁴⁸); их преимущество — в наличии двух хромофорных ионов, поглощающих в одной и той же области спектра.

2) Экстракция больших количеств окрашенных комплексов в малые объемы органической фазы.

Чтобы достичь нужной селективности, особое внимание уделяют выбору экстракционно-фотометрических условий (длины волны,^{59, 62, 81, 103, 104} рН,^{77, 82} концентрации реагентов,⁶⁹ порядка их прибавления¹⁰⁷ и времени экстракции^{82, 84}). Широко используют маскирование.

Некоторые методы на основе ТИАК достаточно селективны и позволяют проводить прямое определение без дополнительных стадий.

а. Определение кобальта

В основе экстракционно-фотометрического определения кобальта в почвах^{17, 88, 89} и растениях⁸⁸ лежит образование ион-ассоциированных комплексов $(\text{NBT})[\text{Co}(\text{SCN})_4]$,¹⁷ $(\text{TV})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (см.⁸⁸) и $(\text{MTT})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (см.⁸⁹) и их экстракция 1,2-дихлорэтаном в широком интервале рН. Относительное стандартное отклонение (Relative Standard Deviation, RSD), предел обнаружения (ПО) и молярный коэффициент светопоглощения (ϵ), соответствующие наиболее чувствительной процедуре с использованием TV, составляли 1.15%, $1.5 \cdot 10^{-3}$ мкг·мл⁻¹ и $4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ соответственно.⁸⁸

б. Определение хрома

Камбурова с соавт. исследовала взаимодействие Cr(VI) с NT,¹⁹ NBT,²⁰ МТТ,²³ ТТ,⁹⁰ INT⁹³ и TV⁹⁴ в растворе соляной кислоты. Комплексы хорошо экстрагируются 1,2-дихлорэтаном. По-видимому, комплекс с TV наиболее удобен; он подходит для определения Cr(VI) в почвах,⁹⁴ сталях⁹⁴ и овощах⁹⁶ в присутствии аскорбиновой кислоты и NH_4F как маскирующих реагентов ($\epsilon_{230} = 1.22 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹, RSD = (0.4–0.7)%).

Описано применение тройного комплекса хрома(III) с роданидом и МТТ для определения хрома в почвах,⁹ однако методика не является чувствительной ($\epsilon_{235} = 4.65 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹).

в. Определение германия

Описаны две методики определения Ge(IV), основанные на экстракции в хлороформ тройных комплексов с 4-нитропирокатахином.^{48, 49} Лучшая методика⁴⁸ включает использование МТТ ($\epsilon_{410} \approx 5.1 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Мешающее влияние Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} можно устранить с помощью натриевой соли ЭДТА. Определению мешают примеси Mo(VI), V(IV,V), W(VI), I^- и Cl^- .

г. Определение ртути

Для определения ртути в почвах^{8, 26–28, 97} была использована экстракция галогенидных комплексов ртути(II) хлороформом. Наивысшим молярным коэффициентом светопоглощения обладают комплексы $(\text{TV})[\text{HgI}_3]$ ($1.02 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и $(\text{TV})[\text{HgBr}_3]$ ($1 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·см⁻¹).⁹⁷ Другие быстрые и чувствительные методы определения ртути(II) основаны на применении комплексов $(\text{INT})[\text{HgI}_3]$,²⁶ $(\text{TT})[\text{HgI}_3]$ ²⁷ и $(\text{MTT})[\text{HgI}_3]$.²⁸ В качестве маскирующих реагентов использовали аскорбиновую кислоту и фторид-ионы.

д. Определение иодида, иодата и периодата

Чувствительный метод определения иодид-ионов в почвах разработан Камбуровой.²⁹ Он основан на экстракции ион-ассоциированных комплексов TV с продуктами окисления иодида 1,2-дихлорэтаном. Найдено, что лучшим окислителем является пероксид водорода. Большинство ионов не мешают определению; мешающими ионами являются Hg^{2+} , BrO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Изучены оптимальные условия комплексообразования в системах ТС–иодат–иодид–дихлорэтан и ТС–периодат–иодид–дихлорэтан. Описаны^{98, 99} две методики определения иодата и периодата в питьевой воде с использованием $(\text{TT}^+)\text{I}_3^-$ и $(\text{INT}^+)\text{I}_3^-$. Методика с использованием ТТ более чувствительна:⁹⁸ $\epsilon_{295} = (1.64 \pm 0.02) \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (для IO_3^-), $\epsilon_{295} = (1.67 \pm 0.05) \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (для IO_4^-). Определению не мешает присутствие других ионов. Величина RSD лежит в области от 0.8 до 1.3%.

е. Определение марганца

Для определения марганца(VII) в природных и промышленных образцах предложено несколько методов.^{8, 32–35, 100} Во всех случаях применяли экстракцию 1,2-дихлорэтаном ион-ассоциированных комплексов катионов тетразолия с перманганат-анионом. Комплексы с ТТ (см.³³) и INT (см.³⁴) были использованы для определения марганца при $\lambda = 530$ нм в почвах^{33, 34} и стали,³³ однако данные методы не являются чувствительными. Большая чувствительность достигается в УФ-диапазоне с использованием МТТ ($\epsilon_{250} = 1.0 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹),³² TV ($\epsilon_{235} = 6.67 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹)³⁵ и

Таблица 4. Экстракционно-спектрофотометрические методы на основе ТИАК.

Аналит	Реагенты	Растворитель	pH	Интервал линейности, ^a мг · мл ⁻¹	λ , нм (см. ^b)	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (см. ^c)	Образцы	Ссылки
Co(II)	NBT + SCN ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	1–8	0.5–9	625	0.76	Почвы	17
	TV + SCN ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.7–7.6	0.5–9	630	4.0	Почвы, растения	88
	MTT + SCN ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.7–7.6	0.5–10	625	0.67	Почвы	89
Cr(III)	MTT + SCN ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.8–7.2 M HCl	0.01–0.06	235	0.465	»	18
Cr(VI)	NBT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.25–0.6 M HCl	0.01–0.4	260	8.2	Почвы, стали	20
	NT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.36–1.08 M HCl	0.05–1.5	255	3.12	Стали, почвы, растения	19
	TT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.1–1.2 M HCl	0.04–0.3	250	3.03	Почвы, растения	90, 91
	TT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.3–1.5 M HCl	4.2–39.5	450	0.25	Стали, растения	21, 92
	INT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.1–1.1 M HCl	0.02–0.3	250	3.70, 8.8	Стали, почвы, овощи	93, 94, 95, 96
	TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.07–1.1 M HCl	0.02–0.3	230	12.2	То же	94, 96
	MTT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.15–0.42 M HCl	0.04–1	245	2.96	Почвы, стали, растения	23, 91
Ge(IV)	NPC + MTT	CHCl ₃	2.5–3.9	0.15–1.88	410	5.11	Модельная смесь	48
	NPC + TT	CHCl ₃	4.0–4.5	0.2–3.0	420	2.88	То же	49
Hg(II)	TV + I ⁻	CHCl ₃	0.1–4.5 M H ₂ SO ₄	0.1–1.4	250	10.2	Почвы	97
	INT + I ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.2–5.5 M H ₂ SO ₄	0.1–1.2	260	10.0	»	26
	TT + I ⁻	CHCl ₃	0.2 M H ₂ SO ₄	0.1–0.8	255	6.45	»	27
	MTT + I ⁻	CHCl ₃	2	0.1–1	255	6.55	»	28
I ⁻	TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	1–6 (0.25–1.8 M HCl)	0.4–5	230	11.5	»	29
IO ₃ ⁻	TT + I ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂		0.04–0.7		7.48	Питьевая вода	98
	INT + I ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.1–2.4 M HCl	0.02–0.5	295	16.4	»	99
IO ₄ ⁻	TT + I ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂		0.02–0.35		9.09	»	98
	INT + I ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.1–3.0 M HCl	0.02–0.5	295	16.7	»	99
Mn(VII)	MTT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.16 M H ₂ SO ₄	0.1–1.75	250	1.0	Почвы, растения	32
	TT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.7 M H ₂ SO ₄	0.5–12	530	0.556	Почвы, стали	33
	INT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.125 M HCl	0.5–12	530	0.694	Почвы	34
	TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.03 M H ₃ PO ₄	0.05–0.6	235	6.67	»	35
	NBT	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.01–0.2 M H ₂ SO ₄		260	10	Растения, почвы	8, 100
	NPC + TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.2–2.6	0.31–3.1	440	2.06	Стали	50
Mo(VI)	NPC + BT	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.8–4.0	0.2–6.7	445	2.38	Стали, ферромолибден	51
	NPC + TT	CHCl ₃	1.8–2.5	0.5–10.0	445	2.28	Модельная смесь	52
	NPC + MTT	CHCl ₃	2.1–3.4	0.2–7.0	440	2.41	Стали, ферромолибден	6
	NPC + INT	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.5–3.0	0.24–6.9	430	1.94	То же	53
	PG + TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.3–1.4	0.5–6.0	432	0.72	Стали, ферромолибден	52
	THBA + NBT	CHCl ₃	0.03–0.08 M HCl	0.5–5	260	15.0	Почвы	101
	THBA + MTT	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.6–3.2	0.15–3	245	1.67	Почвы, овощи	54, 102
Mo(VI), W(VI), Nb(V)	MTT + SCN ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.9 M H ₂ SO ₄	0.1–1.5	470	5.7	Растения (латук)	36
	DHN + TT	CHCl ₃	0.07 M H ₂ SO ₄		360, 500, 625	0.81	Стали	103
						(Мо при 360 нм)		
Nb(V)	NPC + TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	0.7 M H ₂ SO ₄	0.41–4.54	440	1.59	»	57
	PC + TT	CHCl ₃	0.4–1 M H ₂ SO ₄	1.25–11.78	390	1.60	»	60
	DHN + TV	CHCl ₃	0.5–1 M H ₂ SO ₄	0.20–3.29	400	1.18	»	59
Re(VII)	p-NT	CHCl ₃	1–10	0.2–16	255	2.1	Медный концентрат	37
	TV	CHCl ₃	3–10	0.2–17	280	1.32	Медная руда	38
	MTT	CHCl ₃	2–10	0.2–18	280	0.82	Молибденовые концентраты	39
	INT	CHCl ₃	3–10	0.5–24	280	1.45	То же	39
	NT	CHCl ₃	4–10	0.5–26	280	0.73	»	39

Таблица 4 (окончание).

Аналит	Реагенты	Растворитель	pH	Интервал линейности, ^a мг·мл ⁻¹	λ , нм (см. ^b)	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (см. ^c)	Образцы	Ссылки
Ti(IV)	DHN + INT	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.2–2.8	0.24–5.2	370	2.57	Сплавы алюминия	61
Ti(IV), W(VI)	DHN + TT	CHCl ₃	1.7	0.12–1.66 (Ti)	380, 470	2.74 (Ti)	Стали	62
Ti(IV)	PC + TT	C ₂ H ₄ Cl ₂	2.2	0.24–2.6	390	1.15	Сплавы алюминия	62
	NPC + TV	CHCl ₃	1.4–1.8	0.20–2.00	440	4.4	То же	63
Tl(III), Sb(V)	MTT	C ₆ H ₆ + эфир (3 : 1)	0.2 M HCl (Tl); 1.8 M HCl (Tl + Sb)	1.0–15.0 (Tl); 1.0–16.0 (Sb)	400.5		Кадмий	44
	TV	C ₆ H ₆	0.05–6.0 M HCl (Tl); > 6 M HCl (Sb)	1.0–20.0 (Tl); 0.5–9.5 (Sb)	520		»	45
V(V)	NPC + INT	CHCl ₃	5.0	0.2–2.6	400	1.7	Стали	65
V(IV)	NPC + NT	CHCl ₃ + BuOH (7 : 3)	4.75	0.5–3.0	605	1.15	»	104
V(V)	TAR + TT	CHCl ₃	4.75	0.1–2.5	550	2.37	Катализаторы	105
	TAR + MTT	CHCl ₃	4.75	0.1–2.5	550	2.60	»	72
	PAR + TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	5.2–6.3	0.05–2.5	555	4.0	»	105
V(V), V(IV)	PAR + TV	C ₂ H ₄ Cl ₂	5.8	0.003–1.45	555	3.05	»	106
	PAR + MTT	CHCl ₃	5.8	0.21–1.5	560	3.30	»	76
	PAR + INT	CHCl ₃	5.5–7.5	до 1.5	560	2.4	Природные воды	107
V(V)	PAR + INT	CHCl ₃	5.5–7.5	до 1.5	560	2.4	Сплавы алюминия	107
	PAR + NT	CHCl ₃	4.8–6.7	0.15–3.5	560	2.95	Стали	77
	PAR + TT	CHCl ₃ + PrOH	5.8	–	560	4.7	Почвы	108
	DHN + INT	CHCl ₃	4.6–5.2	0.1–0.9	340	2.5	Стали	69
W(VI)	DHN + TT	CHCl ₃	0.04–0.09 M H ₂ SO ₄	0.5–6.0	440	1.16	»	81
	DHN + INT	CHCl ₃	0.10–1.10 M H ₂ SO ₄	0.7–7.4	420	0.938	»	82
	DHN + TV	CHCl ₃	0.08–0.35 M H ₂ SO ₄	0.9–12.9	440	0.766	»	83
	NPC + TV	CHCl ₃	5.4	0.7–10.3	425–430	2.69	Стали, ферровольфрам	82
	DNC + TT	CHCl ₃	0.25–0.40 M H ₂ SO ₄	0.5–7.4	400	2.12	Стали	82
	NPC + MTT	CHCl ₃	1.2–3.6	0.9–8.8	415	2.8	Стали, ферровольфрам	84
Zn(II)	p-NT + SCN ⁻ + Co(II)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1–7	1.7–13.3	630		Кадмий	109
	MTT + SCN ⁻ + Co(II)	C ₂ H ₄ Cl ₂	2–6	3.3–18.3	630		»	110
	TNBT + SCN ⁻ + Co(II)	C ₂ H ₄ Cl ₂ + Me ₂ O (1 : 1)	2–6	0.75–8.75	630		»	10
	TV + SCN ⁻ + Co(II)	C ₂ H ₄ Cl ₂	2–6	0.5–8	630		»	47

^a Интервал концентраций, в котором сигнал пропорционален концентрации аналита и возможно количественное определение. ^b Длина волны, используемая при определении. ^c ε — Молярный коэффициент светопоглощения в л·моль⁻¹·см⁻¹; приведены значения из соответствующих цитированных работ, однако эти значения не всегда вычислялись по стандартным методикам и при их определении использовались разные объемы водной и органической фаз.

NBT ($\varepsilon_{260} = 1.0 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹).^{8, 100} Комплекс с NBT был использован для определения содержания марганца в большом числе образцов овощных культур. Для маскировки мешающих ионов использовали насыщенный раствор аскорбиновой кислоты. Значение RSD не превышало 1.8%.

ж. Определение молибдена

Димитров с соавт.^{6, 50–53} предложил ряд достаточно чувствительных спектрофотометрических методик для определения молибдена ($\varepsilon_{430–445} = (1.94–2.41) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) с использованием 4-нитропирокатехина и различных тетраэдрических катионов. В частности, данный метод применяли для определения молибдена в продукции черной металлургии. Используются и другие реагенты, образующие ТИАК, например пирогаллол,⁵² 2,3-дигидроксиафталин¹⁰³ и 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота.^{54, 101, 102} Сообщалось о

применении 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты и МТТ для определения молибдена в почвах⁵⁴ и овощах¹⁰² (RSD составляло 1.1% и 1.9% соответственно). Для анализа почв предложена¹⁰¹ высокочувствительная методика с использованием 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты и NBT ($\varepsilon_{260} = 1.5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Определение проводили без предварительного выделения молибдена.

Метод на основе роданида и МТТ использовали для определения молибдена в латуке.³⁶ Ионы Fe(III) и V(V) маскировали с помощью щавелевой и аскорбиновой кислот (RSD не превышало 1.2%).

Разработана методика одновременного определения молибдена, вольфрама и ниобия в стали на основе их тройных комплексов с 2,3-дигидроксиафталином и ТТ.¹⁰³ Молибден определяли при 625 нм, суммарное содержание W + Mo — при 500 нм, W + Mo + Nb — при 360 нм. Мешаю-

щие ионы маскировали ЭДТА. Значение RSD составляло (0.5–1.07)% для Mo, (4.0–6.9)% для W и (5.2–8.0)% для Nb.

з. Определение ниобия

Для определения ниобия в стали предложено несколько методов, основанных на использовании комплексов Nb(V) с ТС и полифенолами (4-нитропирокатехином,⁵⁷ 2,3-дигидроксинафталином,^{59, 103} пирокатехином⁶⁰). Системы 4-нитропирокатехин–TV (см.⁵⁷) и пирокатехин–ТТ (см.⁶⁰) подходят для анализа сталей, которые не содержат молибдена и вольфрама. Другие мешающие ионы можно маскировать ЭДТА и аскорбиновой кислотой. Для стали, содержащей 0.021% Nb, значение RSD составляет 4.7% (см.⁵⁷).

Если в стали присутствуют Mo(VI) или W(VI), то используют систему 2,3-дигидроксинафталин–TV.⁵⁹ В присутствии W(VI) поглощение измеряли при 400 и 490 нм; в присутствии Mo(VI) — при 400 и 582 нм. Данный метод можно применять и в том случае,¹⁰³ когда сталь содержит одновременно и Mo, и W (см. раздел III.1.ж).

и. Определение рения

Ионы ReO_4^- образуют ион-ассоциированные комплексы с катионами тетразолия,^{37–39} что позволяет надежно определять рений в промышленных образцах, таких как медные концентраты,³⁷ медные руды,³⁸ молибденовые концентраты.³⁹ Экстракцию хлороформом проводят в широком интервале pH. Наиболее чувствительным ($\varepsilon_{255} = 2.1 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и селективным является метод с использованием p-NT.³⁷ Определению не мешают Mo(VI), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mg(II), Mn(II), Cd(II), V(V) и W(VI). Значение RSD составляет 2.1% при содержании рения (1.58–1.75)·10⁻³%.

к. Определение титана

Определение титана в алюминиевых сплавах^{61–63} и сталях⁶² основано на использовании его желто-окрашенных ТИАК с участием 2,3-дигидроксинафталина,^{61, 62} пирокатехина⁶² и 4-нитропирокатехина.⁶³ Экстракционная система 4-нитропирокатехин–TV (см.⁶³) является лучшей с точки зрения чувствительности ($\varepsilon_{440} = 4.4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и воспроизводимости (RSD не превышало 1.05%). Ее использовали для определения титана в сплавах алюминия. В качестве маскирующего реагента добавляли аскорбиновую кислоту.

Систему 2,3-дигидроксинафталин–ТТ применяли⁶² для одновременного определения титана и вольфрама в сталях. Получены следующие значения молярных коэффициентов светопоглощения: $\varepsilon_{380} = 2.74 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ и $\varepsilon_{470} = 0$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (для титана), $\varepsilon_{380} = 6.33 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ и $\varepsilon_{470} = 4.3 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (для вольфрама). Мешающие ионы маскировали аскорбиновой кислотой. Значение RSD составляло 3.5% для Ti и 2.0% для W.

л. Определение таллия и сурьмы

Костовой с соавт.^{44, 45} предложены две методики для одновременного определения сурьмы и таллия в кадмии. Они основаны на экстракции ТИАК таллия(III) и сурьмы(V) органическим растворителем (бензолом⁴⁵ или системой бензол–эфир (3 : 1)⁴⁴). Оба метода предполагают предварительное прибавление окислителя к анализируемому раствору, содержащему Tl(I) и Sb(III).

В слабых растворах соляной кислоты происходит окисление только Tl(I) до Tl(III). Однако в растворах соляной кислоты средней концентрации и Tl(I), и Sb(III) окисляются

до Tl(III) и Sb(V). Таким образом, варьируя кислотность, можно последовательно определять в одном образце и Tl(III), и Sb(V).

Первая методика⁴⁴ более проста. Используют тройные комплексы с МТТ, что позволяет проводить прямое определение Tl(III) и Sb(V) в видимой области (при 400.5 нм). Значения RSD составляют 1.01% (для Tl) и 1.45% (для Sb).

Вторая процедура⁴⁵ включает восстановление TV (с использованием $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) в формазан, поглощающий при 520 нм. Этот метод более чувствителен. Предел обнаружения составляет 1 мкг·мл⁻¹ (для Tl) и 0.5 мкг·мл⁻¹ (для Sb).

м. Определение ванадия

Для определения V(V) в окружающей среде и промышленных образцах предложено использовать тройные ТИАК с 4-нитропирокатехином,^{65, 104} 2,3-дигидроксинафталином,⁶⁹ 4-(2-пиридилазо)резорцином^{76, 77, 105–108} и 4-(2-тиазолилазо)резорцином.^{72, 105} Найдено, что 4-(2-пиридилазо)резорцин является самым чувствительным и удобным реагентом для определения и идентификации ванадия. Для селективного определения V(V) в раствор добавляют диаминоциклогексантетрауксусную кислоту (ДЦТА)⁷⁷ или ДЦТА + NH_4F (см.^{106, 107}) в качестве маскирующих реагентов, при этом V(IV) оказывается в числе маскируемых ионов. Этим методом можно косвенно определять содержание V(IV) по разнице поглощения, измеренного в присутствии и в отсутствие окислителя, окисляющего V(IV) до V(V).^{106, 107} Применение NH_4F в качестве вторичного маскирующего реагента приводит к мгновенному проявлению цвета и лучшей селективности по отношению к некоторым ионам (включая V(IV)).^{106, 107} Определение ванадия в многочисленных образцах (природных водах,¹⁰⁷ сплавах алюминия,¹⁰⁷ катализаторах,^{86, 105, 106} сталях,⁷⁷ почвах¹⁰⁸) проводили, изменяя природу ТС, порядок прибавления реагентов и некоторые другие условия.

н. Определение вольфрама

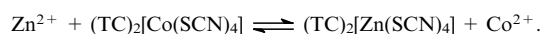
Для определения вольфрама в сталях и ферровольфрамах разработан ряд методик. Они основаны на образовании ТИАК вольфрама(VI) с 2,3-дигидроксинафталином,^{81–83} 3,5-динитропирокатехином⁸² и 4-нитропирокатехином.^{82, 84} Наибольшей чувствительности ($\varepsilon_{415} = 2.80 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) удалось достичь при использовании 4-нитропирокатехина и МТТ.⁸⁴ Мешающее влияние Fe(III), Al(III), Cr(III) и V(V) устраняли на стадии приготовления образца путем осаждения/соосаждения при pH 11. Значение RSD не превышало 0.53%.

о. Определение цинка

Для определения цинка в кадмии предложен ряд спектрофотометрических методик,^{10, 47, 109, 110} основанных на предпочтительности образования тиоцианатных комплексов кобальта с катионами ТС в присутствии кадмия и их селективной экстракции. Комплексы кобальта (синей окраски) получают, добавляя к образцу соль кобальта, избыток тиоцианата и небольшое количество тетразолиевой соли:



Присутствие в системе ионов Zn^{2+} приводит к ослаблению синей окраски вследствие смещения равновесия в сторону менее растворимых слабоокрашенных комплексов цинка:



Найдено, что снижение поглощения при 630 нм прямо пропорционально концентрации Zn^{2+} в анализируемом растворе в широком интервале: $0.5\text{--}8\text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (для комплекса с TV^{+}),⁴⁷ $3.3\text{--}18.3\text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (для комплекса с MTT^{+}),¹¹⁰ $1.7\text{--}13.3\text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (для комплекса с p-NT^{+})¹⁰⁹ и $0.75\text{--}8.75\text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (для комплекса с TNBT^{2+}).¹⁰ Предел обнаружения цинка в кадмии может быть снижен до $6.9\cdot 10^{-3}\%$ (метод с применением TV).⁴⁷

2. Применение в потенциометрическом анализе

Описаны два чувствительных и избирательных потенциометрических метода определения Hg(II) ¹¹¹ и Ti(III) ,¹¹² основанных на образовании этими ионами ион-ассоциированных комплексов с TT^{+} .

В работе¹¹¹ описано применение комплекса $\text{TT}[\text{HgI}_3]$ для создания селективного в отношении ртути модифицированного электрода из угольной пасты. Электрод обеспечивает стабильный, почти нернстовский сигнал при концентрации $[\text{HgI}_3]^{-}$ от $1\cdot 10^{-3}$ до $6\cdot 10^{-6}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ в интервале pH 4.0–9.0 (анионный наклон — 55.5 ± 0.4 мВ). Нижний предел обнаружения составляет $4\cdot 10^{-6}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ при времени отклика 30–50 с. Мешающее влияние многих исследованных ионов было пренебрежимо мало. Электрод применяли для прямого определения ртути в сточных водах, амальгамах металлов и зубном сплаве.

В работе¹¹² описано применение мембранного сенсора на основе $\text{TT}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$, диспергированного в матрице ПВХ, пластифицированной диоктилфталатом. Данный электрод демонстрирует стабильный, почти нернстовский сигнал при концентрациях Ti(III) от $1\cdot 10^{-3}$ до $4\cdot 10^{-6}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ (анионный наклон — 56.5 ± 0.5 мВ в интервале pH 3–6). Нижний предел обнаружения и время отклика составляют $2\cdot 10^{-6}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ и 30–60 с соответственно. Электрод был успешно применен для определения таллия в загрязненных сточных водах и цинковом концентрате. При содержании $10\text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ значение RSD составило 1.6%.

IV. Другие применения солей тетразолия в неорганическом анализе

Описан метод определения следов селена, основанный на его каталитическом действии в реакции восстановления TNBT дитиотреитом.¹¹³ Метод оказался простым, быстрым и эффективным при определении нескольких форм селена. Аналогичный метод с использованием системы MTT –дитиотреит был использован при анализе омаров.¹¹⁴

Методика фотометрического определения селена (на уровне $10\text{--}120\text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$) в водных средах с использованием хлорида 2-(*n*-нитрофенил)-3,5-дифенилтетразолия разработана Москвиным с соавт.¹¹⁵ Процедура приготовления образцов включает газовую экстракцию селена в форме селеноводорода с последующей жидкостно-адсорбционной экстракцией его из газовой фазы в водный раствор реагентов с образованием нерастворимого в воде формазана. Аналогичная методика¹¹⁶ с использованием хлорида 5-(бензо-1,3-диоксол-5-ил)-2-(4-иодфенил)-3-фенил-2*H*-тетразолия была предложена для определения мышьяка на уровне $1\text{--}120\text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Колесниковой с соавт.¹¹⁷ предложен метод определения серы в сталях, никелевых сплавах, хrome, олове, дигидрофосфате натрия, галените и $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{--}x\text{S}_x$. Для определения используют формазаны, полученные при восстановлении TT , INT и NBT .

Нагараджа с соавт.¹¹⁸ разработал чувствительный спектрофотометрический метод определения серебра ($\epsilon_{510} = 4.51\cdot 10^5\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), основанный на восстановлении TT гидрохлоридом семикарбазида, усиленном серебром.

Данный метод был применен для определения Ag(I) в сточных водах фотографического процесса.

V. Заключение

Соли тетразолия — доступные и популярные реагенты, которые подходят для жидкостно-жидкостной экстракции, спектрофотометрического и потенциометрического определения многих ионов и элементов в объектах окружающей среды и промышленных образцах. Каждая экстракционная система, содержащая тетразолий, имеет свои преимущества и недостатки в плане чувствительности, избирательности, точности, надежности и скорости. В целом, данные методы являются надежными и позволяют решать комплексные проблемы анализа. Некоторые методы сравнимы по своим характеристикам с такими методами, как атомно-абсорбционная спектрометрия и эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (AAS, ICP-AES), однако они недороги в исполнении, и для их осуществления требуется недорогое и широко распространенное оборудование.

На основании изложенного материала можно сделать вывод, что наиболее перспективными для дальнейших исследований являются комплексы монотетразолиевых солей MTT , TV и INT и дитетразолиевой соли BT . Соль MTT является удобным реагентом для экстракции и спектрофотометрического определения бесцветных анионов, а TV и INT имеют более высокие молекулярные массы и образуют более устойчивые и хорошо экстрагируемые комплексы. Свойства комплексов INT менее предсказуемы, но при их использовании можно ожидать выигрыша в чувствительности и/или селективности. Наименее изучены комплексы с BT , однако есть серьезные основания ожидать, что они дадут лучшие результаты по сравнению с другими тетразолиевыми солями.

Авторы признательны профессору А.В.Александрову, бывшему руководителю Кафедры общей и неорганической химии Пловдивского университета и многолетнему лидеру в обсуждаемой области исследований, за ценное обсуждение данного материала и за бесценный опыт, который он передал авторам.

Литература

1. А.Б.Живич, Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Хим. гетероцикл. соединений*, **12**, 1587 (1990)
2. M.V.Berridge, P.M.Herst, A.S.Tan. *Biotechnol. Annu. Rev.*, **11** (Suppl.), 127 (2005)
3. A.Alexandrov. *Tertazolum Salts for Solvent Extraction of Elements as Ion Association Complexes. Review*. Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1984
4. A.Alexandrov. *The Application of Tetraxolum Salts in Analytical Chemistry. Review*. Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1984
5. S.Kostova, B.Boyanov. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **200**, 427 (1995)
6. A.N.Dimitrov, V.D.Lekova, K.B.Gavazov, B.S.Boyanov. *Cent. Eur. J. Chem.*, **3**, 747 (2005)
7. W.D.Hooper. *Pure Appl. Chem.*, **19**, 221 (1969)
8. M.Kamburova. Doctoral Thesis in Chemical Sciences, BAS, Sofia, Bulgaria, 1999
9. Zh.Simeonova, A.Aleksandrov, K.Bukovinov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **27**, 27 (1989)
10. M.Kamburova. *Журн. аналит. химии*, **48**, 1161 (1993)
11. M.Kamburova. PhD Thesis, BAS, Sofia, Bulgaria, 1986
12. A.Aleksandrov, M.Kamburova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **22**, 25 (1984)
13. A.Aleksandrov, M.Kamburova. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **32**, 155 (1987)
14. A.Aleksandrov, M.Kamburova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **22**, 35 (1984)

15. Zh.Simeonova, A.Aleksandrov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **27**, 17 (1989)
16. A.Alexandrov, M.Kamburova. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **97**, 271 (1986)
17. М.Камбурова, А.Александров. *Журн. аналит. химии*, **54**, 277 (1999)
18. М.Камбурова, А.Александров. *Журн. аналит. химии*, **50**, 1292 (1995)
19. M.Kamburova. *Anal. Lett.*, **30**, 305 (1997)
20. M.Kamburova. *Mikrochim. Acta*, **128**, 177 (1998)
21. М.Камбурова. *Журн. аналит. химии*, **45**, 678 (1990)
22. M.Kamburova, T.Popov, A.Aleksandrov. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **35**, 41 (1990)
23. М.Камбурова. *Журн. аналит. химии*, **46**, 1538 (1991)
24. Z.Pancheva, A.Dimitrov, S.Kostova, A.Alexandrov. *Bulg. Chem. Ind.*, **73**, 17 (2002)
25. M.Kamburova. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **35**, 61 (1990)
26. M.Kamburova, N.Nikolov, A.Nikolov. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **38**, 161 (1993)
27. M.Kamburova. *Talanta*, **40**, 719 (1993)
28. М.Камбурова, Т.Попов, Д.Никитова. *Журн. аналит. химии*, **47**, 799 (1992)
29. М.Камбурова. *Журн. аналит. химии*, **46**, 1534 (1991)
30. Zh.J.Simeonova, A.V.Alexandrov, M.B.Stoyanova. *Bulg. Chem. Commun.*, **35**, 5 (2003)
31. S.Kostova, A.Aleksandrov. In *The 3rd National Conference on Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Plovdiv, Bulgaria, 1998. P. 241
32. M.Kamburova. *Mikrochim. Acta*, **124**, 129 (1996)
33. M.Kamburova. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **40**, 93 (1995)
34. М.Камбурова. *Журн. аналит. химии*, **50**, 614 (1995)
35. M.Kamburova. *Anal. Lett.*, **27**, 1999 (1994)
36. М.Камбурова, А.Александров. *Журн. аналит. химии*, **53**, 589 (1998)
37. A.Aleksandrov, Z.Simeonova, M.Vasileva. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **25**, 47 (1987)
38. Z.Simeonova, A.Aleksandrov, N.Stoimenov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **27**, 39 (1989)
39. A.Aleksandrov, Z.Simeonova. *Mikrochim. Acta*, **1**, 447 (1985)
40. A.Alexandrov, Zh.Simeonova. *Thermochim. Acta*, **107**, 123 (1986)
41. A.Aleksandrov. Doctoral Thesis in Chemical Sciences, BAS, Sofia, Bulgaria, 1987
42. Z.Simeonova, A.Alexandrov, M.Dzharkova. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **348**, 329 (1994)
43. Z.Simeonova, A.Alexandrov, S.Dicheva. *Talanta*, **42**, 867 (1995)
44. A.Aleksandrov, A.Dimitrov, S.Kostova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **24**, 41 (1986)
45. S.Kostova, A.Dimitrov, A.Aleksandrov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **29**, 3 (2000)
46. A.Alexandrov, M.Kamburova. *Mikrochim. Acta*, **3**, 159 (1985)
47. M.Kamburova. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **38**, 371 (1993)
48. A.Dimitrov, S.Kostova. *Bulg. Chem. Ind.*, **70**, 88 (1999)
49. A.Dimitrov, S.Kostova, A.Alexandrov. *Anal. Lab.*, **7** (1), 20 (1998)
50. A.Dimitrov, S.Kostova, Z.Pancheva, V.Lekova. *Bulg. Chem. Ind.*, **73**, 20 (2002)
51. А.Димитров, В.Лекова, К.Гавазов, Б.Боянов. *Журн. аналит. химии*, **62**, 138 (2007)
52. S.Kostova, A.Dimitrov. *Bulg. Chem. Ind.*, **71**, 44 (2000)
53. V.Lekova, A.Dimitrov, M.Slavova. *J. Univ. Chem. Tech. Met.*, **38**, 901 (2003)
54. M.Kamburova. *Anal. Lett.*, **31**, 2255 (1998)
55. M.Kamburova. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **43**, 17 (1998)
56. A.Aleksandrov, S.Kostova, O.Navratil. *Collection Czech. Chem. Comm.*, **50**, 2369 (1985)
57. S.Kostova, A.Aleksandrov, I.Ilieva. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **27**, 67 (1989)
58. A.Aleksandrov, S.Kostova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **24**, 53 (1986)
59. S.Kostova, A.Aleksandrov, S.Statkova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **27**, 53 (1989)
60. A.Alexandrov, S.Kostova. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **83**, 247 (1984)
61. S.Kostova, V.Stajkovska, A.Aleksandrov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **29**, 9 (2000)
62. S.Kostova, A.Alexandrov, A.Dimitrov. *Anal. Lab.*, **7** (1), 13 (1998)
63. S.Kostova, A.Dimitrov, A.Alexandrov. *Chem. Pap.*, **54**, 66 (2000)
64. Z.Simeonova, K.Gavazov, A.Alexandrov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **33**, 5 (2005)
65. Z.Simeonova, K.Gavazov, A.Alexandrov. *Anal. Lab.*, **7** (4), 184 (1998)
66. K.Gavazov. PhD Thesis, BAS, Sofia, Bulgaria, 2000
67. K.Gavazov, Z.Simeonova, A.Alexandrov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **31**, 5 (2002)
68. K.Gavazov, V.Lekova, A.Dimitrov. in *National Scientific Conference with International Participation, Union of Scientists of Bulgaria — Branch Smolyan, Smolyan, Bulgaria*. (CD Proceedings). 2006
69. Z.Simeonova, K.Gavazov, A.Alexandrov. *Cent. Eur. J. Chem.*, **4**, 258 (2006)
70. K.Gavazov, V.Lekova, A.Dimitrov. *J. Univ. Chem. Tech. Met.*, **41**, 217 (2006)
71. K.Gavazov, Z.Simeonova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **32**, 15 (2004)
72. K.Gavazov, V.Lekova, A.Dimitrov, G.Patronov. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2006; published online, DOI: 10.2478/s11532-006-0053-x
73. K.Gavazov, Z.Simeonova, A.Alexandrov. *J. Univ. Chem. Tech. Met.*, **38**, 909 (2003)
74. Z.Simeonova, K.Gavazov, A.Alexandrov. *Журн. неорг. химии*, **44**, 676 (1999)
75. K.Gavazov, A.Dimitrov, V.Lekova, E.Karaasanova. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **34**, 17 (2006)
76. K.Gavazov, V.Lekova, G.Patronov. *Acta Chim. Slovenica*, **53**, 506 (2006)
77. K.Gavazov, Z.Simeonova, A.Alexandrov. *Anal. Lab.*, **7** (3), 127 (1998)
78. K.Gavazov, Z.Simeonova, A.Aleksandrov. In *Scientists Union of Bulgaria — Jubilee Scientific Session. (Abstracts and Papers)*. Vol. 3. Plovdiv, 1998. P. 189
79. K.Gavazov, Z.Simeonova, A.Alexandrov. *Журн. неорг. химии*, **46**, 494 (2001)
80. K.Gavazov, Z.Simeonova, A.Alexandrov. *Журн. неорг. химии*, **45**, 142 (2000)
81. A.Alexandrov, A.Dimitrov, A.Patcheva, M.Vrchlabsky. *Scr. Fac. Sci. Natl. Univ. Purkynianae Brun.*, **15**, 497 (1985)
82. A.Dimitrov, A.Alexandrov. *Anal. Lab.*, **4** (3), 172 (1995)
83. A.Aleksandrov, A.Dimitrov. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **24**, 17 (1986)
84. V.D.Lekova, K.B.Gavazov, A.N.Dimitrov. *Chem. Pap.*, **60**, 283 (2006)
85. A.Dimitrov, A.Alexandrov, A.Hrdlička, M.Vrchlabsky. *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brun.*, **14**, 91 (1984)
86. A.Alexandrov, Z.Simeonova, M.Kamburova. *Commun. Dept. Chem. Bulg. Acad. Sci. (Bulg. Chem. Commun.)*, **23**, 542 (1990)
87. M.Kamburova. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **43**, 31 (1998)
88. M.Kamburova, A.Alexandrov, K.Trifonov. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39**, 639 (1994)
89. M.Kamburova, A.Alexandrov. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **43**, 1021 (1998)
90. M.Kamburova. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **38**, 189 (1993)
91. M.Kamburova, T.Mokreva. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **43**, 27 (1998)
92. M.Kamburova, V.Rankov. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **35**, 49 (1990)
93. M.Kamburova. *Talanta*, **40**, 725 (1993)
94. M.Kamburova. *Talanta*, **40**, 707 (1993)
95. M.Kamburova, V.Rankov. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **36**, 163 (1991)
96. M.Kamburova, T.Mokreva. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **43**, 21 (1998)
97. M.Kamburova. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **40**, 791 (1995)
98. M.Kamburova. *Talanta*, **39**, 997 (1992)

99. М.Камбурова. *Журн. аналит. химии*, **53**, 140 (1998)
100. М.Камбурова, Д.Никитова. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **42**, 113 (1997)
101. М.Камбурова, А.Александров. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **44**, 745 (1999)
102. М.Камбурова, Д.Никитова. *Higher School Agricult. Plovdiv, Sci. Works*, **41**, 59 (1996)
103. А.Александров, А.Димитров, С.Костова. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **24**, 67 (1986)
104. К.Гавазов, З.Симеонова, А.Александров. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **31**, 13 (2002)
105. К.Гавазов, Г.Патроннов. In *Balkan Conference of Young Scientists, (Scientific Researches of the Union of Scientists. Series C. Technics and Technologies)*. Vol. 5. Plovdiv, 2005. P. 290
106. К.Гавазов, В.Лекова, Г.Патроннов, М.Туркйилмаз. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **51**, 221 (2006)
107. К.Гавазов, З.Симеонова, А.Александров. *Talanta*, **52**, 539 (2000)
108. Е.А.Морган, Л.М.Димова. *Industr. Lab.*, **50**, 947 (1984)
109. А.Александров, М.Камбурова, А.Каранова. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **25**, 59 (1987)
110. А.Александров, М.Камбурова, С.Димитров. *Nauch. Tr. Plovdiv Univ., Khim.*, **25**, 73 (1987)
111. М.М.Хассаниен, Х.С.Абу-Ел-Шербини, Г.А.Е.Мостафа. *Talanta*, **59**, 383 (2003)
112. М.Н.Аббас, Г.А.Е.Мостафа. *Anal. Chim. Acta*, **478**, 329 (2003)
113. W.C.Hawkes. *Anal. Chim. Acta*, **183**, 197 (1986)
114. Е.Аояма, Н.Кобаяши, М.Шибата, Т.Накагава, Н.Танак. *Anal. Sci.*, **7**, 103 (1991)
115. Л.Н.Москвин, А.В.Булатов, Е.А.Руденко, Д.В.Наволоцкий, Г.И.Колдобский. *Журн. аналит. химии*, **61**, 29 (2006)
116. Л.Н.Москвин, А.В.Булатов, Г.Л.Григорьев, Г.И.Колдобский. *Журн. аналит. химии*, **58**, 955 (2003)
117. А.М.Колесникова, А.И.Лазарев, В.И.Лазарева. *Зав. лаб.*, **51** (11), 1 (1985)
118. P.Nagaraja, M.C.Hemantha Kumar, H.S.Yathirajan. *Anal. Sci.*, **18**, 815 (2002)

THE APPLICATION OF TETRAZOLIUM SALTS IN INORGANIC ANALYSIS

K.B.Gavazov, A.N.Dimitrov, V.D.Lekova

*Department of Chemistry, Plovdiv University «Paisii Hilendarski»
24, Tsar Assen st., 4000 Plovdiv, Bulgaria, Fax + 359(32)628–390*

The application of tetrazolium salts in extraction, spectrophotometric and potentiometric determination of various elements and ions is described. Optimum conditions for the extraction of tetrazolium ion-associated complexes are considered. Chromogenic and other systems based on tetrazolium salts used in analysis of industrial and natural samples are discussed.

Bibliography — 118 references.

Received 4th July 2006