

УДК 543: 242.48. 422.7.546:171.6

**А. Н. Чеботарев, И. С. Ефимова, С. В. Качан**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра аналитической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net

**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-СИСТЕМ ПРИ  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ  
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

Рассмотрены и проанализированы спектрофотометрические методики определения ионов металлов переменной валентности, основанные на редокс-превращениях компонентов химической системы. Показана принципиальная связь компонентного состава окислительно-восстановительного процесса, а также природы аналитической формы с селективностью предложенной редокс-реакции. Установлено, что взаимное окисление-восстановление иона металла с органическим реагентом, обуславливает высокую селективность данной реакции и может быть положена в основу соответствующей спектрофотометрической методики его определения, которая не требует предварительных стадий маскирования или отделения сопутствующих ионов и макроосновы анализируемого образца.

**Ключевые слова:** органический реагент, редокс-система, спектрофотометрия, определение металлов.

Несмотря на постоянное развитие и унификацию новейших инструментальных методов химического анализа [1–5], молекулярная спектроскопия остается практически незаменимой в процессе решения задач, направленных на определение микроколичеств различных металлов (М) в сложных по составу объектах [6–8]. За последние несколько десятилетий, значительно расширилось число подходов при разработке новых спектрофотометрических (СФМ) методик определения М в вариантах пропускания [9–13], диффузного отражения [14–15] или визуальной цветометрии [8, 16–18], основанные на реакциях с участием органических реагентов (ОР) различных классов. Известно [8, 19–22], что рациональное использование реакций и процессов в химическом анализе возможно лишь в том случае, если изучены и установлены физико-химические особенности рассматриваемой системы: оптимальные условия, состав, устойчивость, химико-аналитические характеристики образующихся продуктов взаимодействия и в первую очередь — чувствительность, селективность. Все выше перечисленные параметры реакции, в значительной степени зависят от природы компонентов химической системы. При этом, физико-химико-аналитические характеристики продуктов определяют перспективность данной реакции в химическом анализе и выбор соответствующей аналитической формы [8, 22–24].

Как правило, в основе большинства СФМ методик определения ионов М, с участием ОР лежат процессы образования комплексного соединения (КС),

согласно кислотно-основной теории Льюиса [25, 26]. Однако, существует ряд реакций, требующих предварительного преобразования компонентов химической системы [27–30]. Один из наиболее существенных и радикальных способов такого преобразования, возможен вследствие окислительно-восстановительных реакций (**ОВР**) между компонентами реакционной среды. Известны такие методы [31–33] в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы с участием компонентов при воздействии внешнего потенциала, например вольтамперометрические, которые занимают самостоятельное место в аналитической химии и в данной работе не рассматриваются.

При разработке СФМ методики определения иона М в основу которой положена соответствующая ОВР, в качестве аналитической формы, используют несвязанную форму ОР (зачастую окисленную) либо КС образованное между преобразованным лигандом и ионом М в его новой степени окисления. В результате такого типа взаимодействия возможно усиление сопряженности химических связей в структуре КС и, как следствие, батохромного сдвига максимума поглощения или разрушением хромофорной системы ОР, сопровождающееся гипсохромным сдвигом, вплоть до образования простейших неорганических соединений, таких как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. [34–41]. Следует отметить, что величина изменения окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) химической системы, в свою очередь предопределяет контрастность реакции, сопровождающаяся значительным сдвигом максимумов светопоглощения иногда до 200–250 нм, как в длинно- так и в коротковолновую области спектра [31–32, 42–43]. Способность ряда органических соединений, выступающих в качестве ОР к окислению либо восстановлению, обусловлена особенностями их строения, наличием определенных групп атомов ( $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}^+=$   $-\text{CH}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$  и т. д.) в структуре их молекул [38–41], а также величиной их стандартного или нормального редокс-потенциала [44–46]. Однако, зачастую величина ОВП редокс-пары иона М или ОР, является недостаточной для осуществления ОВР и требует использования дополнительных активационных факторов [33]. Известно, что в некоторых СФМ исследованиях используется введение в реакционную систему вспомогательных редокс-компонентов ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$  и т. д.) выполняющие функцию преобразователей ОР или иона М.

В целом, в зависимости от числа компонентов, принимающих участие в процессе, а также природы и состава аналитической формы, окислительно-восстановительные реакции между М и ОР, нами разделены на следующие группы: **а)** изменение степени окисления иона М, путем введения в систему вспомогательного компонента (окислителя/восстановителя); **б)** структурные и молекулярные преобразования ОР с участием вспомогательного компонента системы; **в)** взаимное окисление-восстановление иона М и ОР с образованием в качестве аналитической формы нового органического соединения (**Ив**) или комплекса (**Пв**), между новой формой ОР и ионом М в иной степени окисления.

В таблице приведены примеры ОР, используемые для СФМ определения ионов М в различных объектах, в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы протекающие по одному из выше приведенных вариантов.

Таблица

## Химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Se(IV)	а	Кристаллический фиолетовый	[SbCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , рН 6, экстракция (толуол), СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>орг.фаз, 615 нм</sub>	Питьевые и минеральные воды «Боржоми», «Ветлужская»	5·10 <sup>-5</sup> мг/л, 1·10 <sup>-4</sup> –1·10 <sup>-3</sup> мг/л	С	[53, 54]
V(IV)	а	Балофенантролин	Аскорбиновая кислота, ферроцианид калия	Горные породы	—	М	[55]
Se(IV)	б	Индигокармин	С (Na <sub>2</sub> S) = 1·10 <sup>-2</sup> М, СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>610 нм</sub>	Препараты «Морской кальций», «Мульти-табс»	0,05 мкг/мл	М	[56]
Cr(VI)	б	Метурин	КBrO <sub>3</sub> , СФМ, А <sup>↓</sup> <sub>305 нм</sub>	Окись магния, хлороводо-родная кислота	0,0007 мкг/мл	С	[47]
Cu(II)	а	Тиомочевина	СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>820 нм</sub>	—	до 0,2·10 <sup>-3</sup> моль/л	С	[57]
Fe(III)	б	Феногиазин	Качественно в присутствии NaNO <sub>2</sub> , зеленая окраска	—	—	М	[58]
Ir(IV), Rh(III)	б	N-метилдифенил-мин-4-сульфокислота (МДФАСК)	Сосуд Бударина (МДФАСК, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>513 нм</sub>	Платиновый концентрат (КП-5)	2-3·10 <sup>-3</sup> мас. %	С	[59]
Ag(I)	б	Ферроин (комплекс 1,10-фенантролина с Fe(II))	рН 5,0-5,2, С <sub>ферроин</sub> = 1,6·10 <sup>-5</sup> М, CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> = 4,0·10 <sup>-4</sup> М, СФМ, А <sup>↓</sup> <sub>508 нм</sub>	Природная вода	3,0 нг/мл, 3,0–40,0 нг/мл	С	[49, 60]

Продолжение таблицы

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Cr(VI)	б	о-Дианизидин	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , СФМ, A <sup>↑</sup> <sub>453-475 нм</sub>	—	0,002 мкг/мл	М	[61, 62]
Cr(VI)	б	Тропеолин 00	pH 0-3, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , СФМ	—	0,1 мкг/мл	С	[62, 63]
Se(IV)	Ив		pH = 1, СФМ, A <sup>↓</sup> <sub>530 нм</sub>	—	—	—	[64, 65]
Ir(IV)	б	4-Амино-4'-метокси-сидифениламин (вариаминовый синий — ВС)	Сосуд Бударина (ВС, КЮ <sub>4</sub> , ацетон), СФМ, A <sup>↑</sup> <sub>540 нм</sub>	Модельные растворы	3 · 10 <sup>-5</sup> мкг/мл	—	[66, 67]
Hg(II)	Пв		pH 3, экстракция, СФМ, A <sup>↑</sup> <sub>орг.фаза, 605нм</sub>	—	—	С	[68]
Ru(VI)	б	Трифениламин-4-сульфокислота (ТФАСК)	Сосуд Бударина (ТФАСК, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), СФМ, A <sup>↑</sup> <sub>700 нм</sub>	Модельные растворы	4 · 10 <sup>-4</sup> –2 · 10 <sup>-3</sup> мг/л	С	[67]
Rh(III)				Плагиновый концентрат			
Cr(VI)	Пв	1,5-Дифенилкарбазид	1 %-й раствор ДФК, СФМ, A <sup>↑</sup> <sub>590 нм</sub>	Природная вода	0,05 мкг/мл, 0,05-0,5 мкг/мл	С	[69-70]
Au	б	Нитробрилиантовый зеленый	СНCl <sub>3</sub> , экстракция, СФМ	—	0,005 мкг/мл	С	[71]

Продолжение таблицы

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература
Mn(VII)	Ив	6-Метокси-2-метилтио-4-пиримидинкарбоновая кислота	$\approx 25\% \text{ NaOH}$ , СФМ, $A \uparrow_{508 \text{ нм}}$	—	$1 \cdot 10^{-5}$ мг-экв/мл	С	[72, 73]
Os(VI)	Ив	Гидразид родами-на 6Ж	$\varepsilon=7,4 \cdot 10^4$ , СФМ, $A \uparrow_{530 \text{ нм}}$	Отработанные (смывные) растворы	0,01 мкг/мл	С	[74, 75]
		Гидразид родами-на С	$\varepsilon=6,6 \cdot 10^4$ , СФМ, $A \uparrow_{556 \text{ нм}}$				
Os(VIII)	Ив	Гидразид родами-на 6Ж	$\varepsilon=1,5 \cdot 10^5$ , СФМ, $A \uparrow_{582 \text{ нм}}$	Речная вода	$1,3 \cdot 10^{-3}$ нг/мл	С	[76]
		Гидразид родами-на С	$\varepsilon=1,5 \cdot 10^5$ , СФМ, $A \uparrow_{567 \text{ нм}}$				
Cu(II)	Ив	N, N-Диметилглицин и 3-Метил-2-бензотиазоллин гидразон	$\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , СФМ, $A \uparrow_{590 \text{ нм}}$				
V(V), Mn(VII)	Ив	Метилловый оранжевый	pH 0-2 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), $C_{\text{красителя}}=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , СФМ, $A \downarrow_{500 \text{ нм}}$	Моделльные растворы	—	—	[77]
		2-(2-Окси-3-бензо-1-нафтилазо)бензолсульфокислота	pH 0-2 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), $C_{\text{красителя}}=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , СФМ, $A \downarrow_{470 \text{ нм}}$				

Окончание таблицы

Ион	Вариант реакции	Органический реагент	Условия реакции, метод, аналитический сигнал	Объект анализа	Предел обнаружения, линейность градуировочного графика	Селективность	Литература	
Cr(VI)	Пв	4-Сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармазин — КАН)	рН 2, СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>620 нм</sub>	Сточные воды	0,43 мкг/мл	В	[52, 79]	
			рН 6-7, диметилсульфоксид, СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>600-610 нм</sub>		0,005 мг/мл			[80, 81]
Mn(VII)			СФМ, рН 2, А <sup>↑</sup> <sub>370 нм</sub> , рН 6, А <sup>↑</sup> <sub>430 нм</sub>	Белые сухие вина, легированная сталь (УНЛ 8в, У1к)	0,88 мкг/мл, 0,30 мкг/мл	В	[42, 79, 82, 83]	
			рН 1, 75 (рН 10), ацетонитрил СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>360, 640 нм</sub>		0,10 мкг/мл, 0,42 мкг/мл			[79, 84, 85]
			КВгО <sub>3</sub> , рН 8, вольтамперометрия		0,08 нм			[86]
Mo(VI)	б	2-Аминофенол	Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> , рН 5,0, СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>430 нм</sub>	Природные и сточные воды	0,10 нг/мл	В	[87]	
			1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота		0,027 нг/мл			[88]
V(IV, V)	Пв	Метилтимоловый синий SPADNS	СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>440 нм</sub>	Речная вода	0,5 мкг/л, 1,0-150 мкг/л	С	[89, 90]	
			СФМ, А <sup>↑</sup> <sub>510 нм</sub>		3,5 мкг/л, 5,0-100,0 мкг/л			

А<sup>↑</sup> — увеличение (А<sup>↓</sup> — уменьшение) светопоглощения раствора с ростом концентрации определяемого иона; «В» — высокоселективная реакция, определение не требует стадии маскирования мешающих ионов; «С» — среднеселективная реакция, определение требует отделения (маскирования) мешающих ионов (не более 4-х); «М» — малоселективная реакция, определение требует устранения (более 5-ти) мешающих ионов;

Известно [31, 91], что при участии ионов М в ОВР, обязательным условием, являются способность иона М к существованию в различных степенях окисления и достаточная величина ОВП их редокс-пар. Таких ионов М переменной валентности, которые могут вступать в соответствующие реакции с ОР, без введения вспомогательного редокс-компонента, ограниченное количество и они занимают особое место в аналитической химии, например: Fe, V, Co, Mn, Ce, Cr, Se, Hg, Pt, Cu и др. Если компонентный состав редокс-системы, отвечает этим требованиям, то может быть достигнута высокая избирательность такой реакции при определении иона М в присутствии других ионов. Подтверждением сказанного, служат приведенные в таблице примеры редокс-реакций, получившие применение в химическом анализе и отличающиеся разной степенью селективности.

Немаловажным, является подбор соответствующего ОР, а иногда и целенаправленный синтез [92] с целью использования его в качестве редокс-реагента. Из множества органических соединений, лишь отдельные их классы способны вступать в ОВР с ионами М, в состав молекул которых, как правило, входят группировки состоящие из электроннодонорных атомов азота, кислорода, серы, фосфора или их возможных сочетаний [39]. С учетом выше изложенного и приведенных в таблице примеров, можно констатировать, что при подборе ОР особенно важным и необходимым является наличие атомов азота в составе органической молекулы, которые как правило, проявляют в разной степени основные свойства. При этом, азотсодержащие группировки в составе органической молекулы совместно со структурными заместителями различной природы (–ОН, –СООН, –NH<sub>2</sub>, –СОН, F и т. д.), способны к образованию функционально-аналитических групп (ФАГ) с развитой системой сопряженных связей [93], что в целом и обуславливает хромофорные свойства молекулы ОР [94]. В ходе участия ОР и иона М в таких ОВР, зачастую происходит окисление ОР, что приводит к усилению или ослаблению системы хромофорных связей, и как следствие, значительному бато- или гипсохромному сдвигу максимумов поглощения системы в целом. Следует отметить, что за счет воздействия на систему хромофорных связей ОР путем введения в реакционную среду, например, донорно-акцепторных растворителей, возможны заметные изменения как их кислотно-основных свойств, так и химико-аналитических характеристик [28]. Данный факт, указывает на преимущества СФМ в УФ- или видимой области спектра по сравнению с другими физико-химическими методами при разработке соответствующих методик определения ионов М, в основе которых положена соответствующая ОВР.

Как следует из таблицы, в основу большинства СФМ методик определения ионов М переменной валентности, положены ОВР протекающие по варианту б, в ходе которых происходят структурные и молекулярные преобразования ОР с дополнительным редокс-компонентом системы. Однако, по нашему мнению, при целенаправленном выборе того или иного варианта (а, б или в) осуществления ОВР между ионом М и ОР, можно достигнуть высокой селективности данной реакции, вследствие ее специфичности и в разной степени многофакторности реализующихся процессов в

редокс-системе. На основании выше изложенного, можно утверждать, что реализация ОВР по варианту **Пв**, является наиболее предпочтительна при разработке методик полу- или количественного определения ионов М переменной валентности в сложных по макросоставу объектах. Преимущество варианта **Пв**, проявляется в возможности достижения высокой селективности за счет целенаправленного подбора реагирующих компонентов системы, согласно величинам их ОВП. К тому же, для осуществления реакции по варианту **Пв**, с образованием в качестве аналитической формы нового КС, необходимо соблюдение ряда дополнительных условий: — достаточная величина ОВП редокс-пары иона М и ОР без введения вспомогательных веществ; — способность к комплексообразованию иона М в новой степени окисления; — наличие в структуре преобразованного ОР, устойчивой ФАГ способной к связыванию металла-комплексообразателя; — оптимальная кислотность среды, обуславливающая стабильное существование новых реакционно-способных форм, как иона М так и ОР. Соблюдение всех выше перечисленных и необходимых условий для осуществления взаимодействия ионов М и ОР по варианту **Пв**, значительно сужает круг реагирующих компонентов среди тех которые могут участвовать в ОВР, что несомненно приводит к повышению селективности данной химической реакции.

При разработке новых, высокоселективных СФМ методик определения ионов М переменной валентности, учитывались все выше изложенные особенности протекания соответствующих ОВР с участием ОР. Примером такого типа реакций, протекающих по варианту **Пв**, может служить реакция представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин—КАН) с ионами металлов в их высших степенях окисления. Так, авторами [95, 96], была предпринята попытка использования КАН, в качестве редокс-реагента по отношению к хрому(VI). Однако, данная ОВР не получила практического применения в аналитической химии, по причинам ее недостаточной чувствительности, а также в силу неопределенности физико-химических свойств продуктов реакции и сложности протекающего процесса взаимного окисления-восстановления реагирующих компонентов. Нами установлено [78, 79, 83], что КАН также способен взаимодействовать с ионами Hg(II)/Hg(I) (0,91 В); Se(VI)/Se(IV) (1,15); V(V)/V(III) ( $\approx 1,5$  В); Mn(VII)/Mn(II) (1,51 В) и Ce(IV)/Ce(III) (1,74 В), с последующим их связыванием в прочные комплексы с его окисленной формой (вариант **Пв**), в связи со значительной величиной ОВП их редокс-пар. Следует отметить, что Fe(III) не вступает во взаимодействие с КАН в широком интервале рН, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании, вследствие недостаточной величины ОВП его редокс-пары ( $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77$  В). При взаимодействии Hg(II) и Cr(VI) с КАН, происходит окисление реагента до азоксисоединения (кармоазона) с усилением сопряженности связей электроннодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с  $\pi$ -электронами нафтолового кольца, что проявляется в виде батохромного сдвига максимума поглощения системы на  $\approx 80\text{--}90$  нм [42, 52, 80]. Однако, в случае Mn(VII), Se(VI), V(V) и Ce(IV), характеризующиеся сравнительно большими значениями ОВП,



комплексообразование сопровождается частичной деструкцией молекулы КАН по азогруппе, что в свою очередь, приводит к нарушению сопряженности связей в хромофорной группировке и гипсохромному сдвигу максимумов светопоглощения до 400 нм и ниже [42, 79].

Установлено, что необходимым условием взаимного окисления-восстановления иона М и КАН по варианту Пв, наряду с достаточно большой величиной потенциала редокс-пары М, является существование последнего в кислородсодержащей (оксо- или гидроксо-) форме [79]. Известно, что поливалентные ионы М в растворах, могут существовать в различных кислотно-основных формах, некоторые из которых ограничиваются достаточно узкими интервалами кислотности [29]. При этом, в ОВР с молекулой КАН взаимодействует одна из возможных форм иона М при определенном значении рН среды, что может служить дополнительным фактором, определяющим специфичность данной реакции в присутствии других ионов способных реагировать с КАН.

С учетом перспективности реакций ионов М с КАН [79], нами разработаны соответствующие СФМ методики их определения в вариантах пропускания, диффузного отражения или визуальной колориметрии, пригодные для анализа сложных по составу объектов, как в стационарных, так и внелабораторных условиях. Разработаны СФМ методики определения ионов Hg(II) в сточных водах промышленных производств, в варианте пропускания на уровне 0,005 мг/л, диффузного отражения (0,001 мг/л) и визуальной колориметрии [79, 80, 81]. Предложены методики определения иона Mn(II), предусматривающие стадию его предварительного окисления до Mn(VII), при анализе сухих белых вин и легированной стали, в варианте пропускания (рН 2 — 0,88 мкг/мл; рН 6 — 0,30 мкг/мл), диффузного отражения (рН 2 — 0,90 мкг/мл; рН 6 — 0,10 мкг/мл) и визуальной колориметрии [79, 82]. В качестве реальных объектов при определении суммарного содержания ионов Се, использованы корень валерианы и биологически-активная добавка «Спирулина», анализ которых возможно проводить в варианте пропускания на уровне 0,10 мкг/мл и 0,42 мкг/мл, в зависимости от выбранной аналитической длины волны [79, 81, 84, 85]. Все методики отличаются хорошей воспроизводимостью, точностью и достоверностью, осуществление которых не требует предварительных стадий маскирования, отделения сопутствующих ионов или макроосновы анализируемого образца. Следует отметить, что высокая селективность разработанных методик, является следствием реализации ОВР реагирующих компонентов по варианту Пв, независимо от особенностей проведения реакции, как в растворах, так и на поверхности твердых материалов.

Таким образом, в данной работе рассмотрены ОР, используемые в редокс-реакциях СФМ определения ионов М переменной валентности. Проведен анализ особенностей и возможных вариантов взаимодействия таких ионов с ОР в редокс-системах. Показана принципиальная связь компонентного состава окислительно-восстановительного процесса, а также природы аналитической формы с селективностью предложенной редокс-реакции. Установлено, что взаимное окисление-восстановление иона М с ОР, предо-

пределяет высокую селективность данной реакции и может быть положена в основу соответствующей СФМ методики его определения, которая не требует предварительных стадий маскирования или отделения сопутствующих ионов и макроосновы анализируемого образца.

## Литература

1. Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. — М.: Химия, 1996. — 320 с.
2. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — М.: Высшая школа, 2005. — 559 с.
3. Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии. // Успехи химии. — 2006. — 75(4). — С. 322-338.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. Т. 1: пер с англ. / под ред. Кельнера Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер М. — М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004. — 728 с.
5. Отто М. Современные методы аналитической химии: В 2 т. Т. 2: пер. с нем. / Под ред. А. В. Гармаша. — М.: Техносфера, 2004. — 281 с.
6. Набиванец Б. Й., Сухан В. В., Калабина Л. В. Аналітична хімія природного середовища. — К.: Либідь, 1996. — 303 с.
7. Садименко Л. П. Современные физико-химические методы анализа промышленных и природных объектов. — М.: Химия, 1986. — 304 с.
8. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.
9. Rezaei B. Spectrophotometric determination of manganese(VII) using benzyltriphenylphosphoniumchloride as a new reagent and application of artificial neural of determination // Ж. аналит. химии. — 2006. — Т. 61, № 11. — С. 1165-1169.
10. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах. // Укр. хим. журн. — 2000. — Т. 66, № 3-4. — С. 36-39.
11. Камбурова М. Хлорид иоднитротетразола — новый аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения марганца(VII) // Ж. аналит. химии. — 1995. — Т. 50, № 6. — С. 614-617.
12. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л. Сорбционно-спектро-фотометрическое определение титана (IV) и галлия (III) в иловых отложениях. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2000. — Т. 43, № 5. — С. 31-33.
13. Чеботарев А. Н., Паладенко Т. В., Щербаклова Т. М. Взаимодействие бромтимолового синего с поверхностью катионитов, модифицированных катионными ПАВ // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2002. — Т. 45, № 5. — С. 99-103.
14. Иванов В. М., Морозко С. А., Сабри Масуд. Тест-методы в аналитической химии. Реакция на уран (VI) и его определение методом спектроскопии диффузного отражения // Ж. аналит. химии. — 1995. — Т. 50, № 12. — С. 1280-1287.
15. Иванов В. М., Морозко С. А., Качин С. В. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Ж. аналит. химии. — 1994. — Т. 49, № 8. — С. 857-861.
16. Гузенко Е. М. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение хрома (VI) в водах в динамическом режиме: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. — Одесса, 2009. — 154, с.
17. Никитина Н. А., Тест-методы химического анализа с визуальной индикацией: метрологическое обеспечение, новые тест-системы: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.02. — Харьков, 2006. — 141 с.
18. Цюкало Л. Є. Іммобілізовані на поверхні кремнезему фталексони-твердофазні реагенти для сорбційно-спектрофотометричного і візуального тест-визначення Pb(II), Zn(II), F<sup>-</sup> і C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.02. — Київ, 2006. — 22 с.
19. Гусева Г. Б., Антина Е. В. Комплексообразование в системе валинат кобальта(II)-α,α-дипиirroлимметен // Кординац. химия. — 2005. — Т. 31, № 3. — С. 177-178.
20. Гавриш С. П. Окислительно-восстановительные и спектральные характеристики комплексов меди (II, III) та никеля (II, III) с диоксотетраазалигандами: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.02. — Киев, 1993. — 193 с.

21. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 324 с.
22. Шемякин Ф. М. и др. Аналитическая химия. — М.: Высш. шк., 1973. — 559 с.
23. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения: В 2 кн. Кн.1. / Под ред. Золотова Ю. А. — М.: Высш. шк., 1996. — 383 с.
24. Основы аналитической химии. Методы химического анализа: В 2 кн. Кн.2. / Под ред. Золотова Ю. А. — М.: Высш. шк., 1996. — 461 с.
25. Кукушкин Ю. Н. Кислоты и основания в координационной химии // Сорос. образ. журн. — 1998, №1. — С. 28–32.
26. Кукушкин Ю. Н. Химия молекул, координированных ионами металлов // Сорос. образ. журн. — 1997, №12. — С. 59–64.
27. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г., Фалендыш Е. Р. Влияние органических растворителей на комплексообразование цинка и меди с хромазуолом // Ж. аналит. химии. — 1981. — Т. XXXVI, Вып. 4. — С. 657–662.
28. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом. — Л.: Химия, 1990. — 240 с.
29. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская В. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
30. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Шевченко М. В., Качан С. В. Физико-химическое активирование реакции комплексообразования хрома (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // Вестн. ОНУ имени И. И. Мечникова, Химия. — 2007. — Т. 12, Вып. 2. — С. 111–119.
31. Никольский Б. П. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. — Н. Новгород.: Душанбе, 1972. — 159 с.
32. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. — 284 с.
33. Крюкова Т. А., Синякова С. Н., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. — М.: Госхимиздат, 1959. — 772 с.
34. Панкратов А. Н. Электронная структура и реакционная способность ароматических и гетероциклических аминсоединений — аналитических редокс-реагентов // Тез. докл. Поволжской конф. по аналит. химии. — Казань, 2001. — С. 75.
35. Авилов В. Б. Спектрофотометрическое изучение поведения окислительно-восстановительных индикаторов // Акад. Наук СССР, Тр. Комиссии по аналит. химии. — 1958. — Т. VIII(XI). — С. 227–235.
36. Резников В. А. Химия азотсодержащих органических соединений. — Новосибирск: Новосибир. гос. ун-т, 2006. — 130 с.
37. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. — М.: Наука, 1974. — 277 с.
38. Гауптман Э., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. — М.: Химия, 1979. — 831 с.
39. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
40. Шабаров Ю. С. Органическая химия. — М.: Химия, 1994. Т.1,2. — 847 с.
41. Терней А. Современная органическая химия. — М.: Мир, 1981. Т.1,2. — 1329 с.
42. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М. Особенности комплексообразования ионов ртути(II), хрома(VI), марганца(VII) и церия(IV) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // Тез. докл. XXIII междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. — Одесса, 2007. — С. 247–248.
43. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. — М.: Химия, 1964. — 379 с.
44. Марьянов Б. М., Екельчик И. В. Хемометрический подход к непрямоу потенциометрической определению компонентов окислительно-восстановительной пары // Ж. аналит. химии. — 2001. — Т.56, № 7. — С. 714–720.
45. Дружинин А. А. Роль симметрии граничных молекулярных орбиталей реагентов в окислительно-восстановительных каталитических индикаторных реакциях // Ж. аналит. химии. — 2005. — Т.60, № 11. — С. 1210–1215.
46. Панкратов А. Н., Щавлев А. Е., Протолитические, окислительно-восстановительные и полярные свойства реагентов ряда дифениламина: квантовохимическая оценка. // Ж. аналит. химии. — 2001. — Т. 56, № 2. — С. 143–150.

47. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Супин Г. С., Антонов В. Н., Пантелеймонова А. А. Кинетический метод определения хроматов по реакции окисления метурина броматом калия // Ж. аналит. химии. — 1969. — Т. XXIV, Вып. 6. — С. 853–858.
48. Долманова И. Ф., Золотова Г. А., Тарасова Л. В., Пешикова В. М. Определение микроколичеств хрома (VI) с использованием каталитической реакции окисления *o*-дианизидина перекисью водорода // Ж. аналит. химии. — 1969. — Т. XXIV, Вып. 7. — С. 1035–1039.
49. Гуменный Н. И., Зинчук В. К. Кинетическое определение серебра по реакции окисления ферроина пероксомоносерной кислотой // Ж. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, №5. — С. 549–553.
50. Панкратов А. Н., Щавлев А. Е., Учайева И. М. Селективность аналитических редокс-реактивов: квантовохимический подход к предсказанию // Тез. докл. Поволжской конф. по аналит. химии. — Казань, 2001. — С. 17.
51. Pankratov A. N., Shchavlev A. E. Semiempirical Quantum Chemical PM3 Computations and Evaluations of Redox Potentials, Basicities and Dipole Moments of the Diphenylamine Series As Analytical Reagents // Canadian J. of Chemistry. — 1999. — Vol. 77, №12. — P. 2053–2058.
52. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М. Комплексообразование в окислительно — восстановительной системе хром(VI) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С.7–12.
53. Сергеев Г. М., Шляпунова Е. В., Позднакова М. А. Избирательное экстракционно-фотометрическое редокс-определение низких концентраций серы (IV), селена (IV), теллура (IV) и мышьяка (III) // Ж. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, № 5. — С. 465–472.
54. Шляпунова Е. В., Сергеева В. П., Сергеев Г. М. Высокочувствительное редокс-фотометрическое определение селенит- и иодид-ионов в минеральных водах. // Ж. аналит. химии. — 2008. — Т.63, №3. — С.242–246.
55. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л. Аналитическая химия ванадия. — М.: Наука, 1981. — 214 с.
56. Запорожец О. А., Билоконь С. Л. Визуальный тест-метод определения селена(IV) иммобилизованным на кремнеземе индигокармином // Ж. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, № 2. — С. 208–212.
57. Семенов В.Н., Наумов А.В. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди и тиомочевины // Ж. аналит. химии. -2001. — Т.46, № 3. — С. 427–431.
58. Гетероциклические соединения. Пер. с англ. т. 6. / Под ред. Р. Эльдерфидда. — М., 1960. — 568 с.
59. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное каталитическое определение иридия(IV) и родия(III) по реакции окисления *N*-метилдифениламин-4-сульфокислоты // Ж. аналит. химии. — 2006. — Т.61, №3. — С.305–309.
60. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. — М.:Наука, 1975. — 256 с.
61. Софьина Н. А., Беклемишев М. К., Капанадзе А. Л., Долманова И. Ф. Сорбционно-каталитический метод определения хрома // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2, Химия. — 2003. — Т. 44, № 3. — С. 189–198.
62. Фрумина Н. С, Мустафин И. С. Новый редокс-индикатор для титрования в щелочной среде // Ж. аналит. химии. — 1960. — Т. XV, Вып. 6. — С. 671–675.
63. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. — М.:Наука, 1979. -220 с.
64. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. — Томск: Изд. Томского ун-та, 1961. — 876 с.
65. Рябчиков Д. И. Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. — М.: Наука, 1966. — 380 с.
66. Mushtakova S. P., Burmistrova N. A., Nikonorov P. G., Kapustina E. V. Spatial structure of *N*-substituted arylamines and catalytic activity of platinum metals in reactions of their oxidation // Book of Abstract Intern. Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006). — Russia, Moscow, 2006. — P.448.
67. Бурмистрова Н. А, Муштакова С. П. Реакция окисления 4-амино-4'-метоксибензиламина в растворах ПАВ // Ж. аналит. химии. — 2006. — Т. 61, № 12. — С. 938–943.
68. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. — М.: Наука, 1974. — 231 с.

69. Коваленко Е. В., Петрашень В. И. К вопросу о природе дифенилкарбазидной реакции на шестивалентный хром // Ж. аналит. химии. — 1963. — Т. XVIII, Вып. 6 — С.742–749.
70. Саввин С. Б., Кузнецов В. В., Шереметьев С. В., Михайлова А. В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. LI, № 2. — С. 7–16.
71. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота — М.: Наука, 1973. — 262 с.
72. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. — М.: Наука, 1974. — 218 с.
73. Профатилова И. А., Душенко Г. А., Михайлова О. И., Бумбер А. А. Циклопентадиеновые производные амидинов — реагенты для определения таллия, ртути и золота // Тез. докл. III Междуна. конф. по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров. — Россия, 2001. — С.59.
74. Козольчук С. I. Основні барвники як аналітичні реагенти для визначення форм Os(VIII) та Os(VI): Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02. — Ужгород, 2009. — 18. с.
75. Kormosh Zh., Korolchuk S. New reagent for indirect spectrophotometric red-ox determination of Osmium (VI) // Chinese Chemical Letters. — 2008. — V.19, № 6. — P. 716 — 719.
76. Shigenori Nakano, Hiroyuki Ihara, Masaya Tanaka, Takuji Kawashima. Catalytic determination of ultratrace amounts of Cu(II) by the oxidative coupling reaction of 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone with N,N-dimethylaniline // Microchimica Acta. — 1985. — V.85, № 5–6. — P. 455–465.
77. Черкесов А. И. Использование явления галохромии в количественном химическом анализе // Ж. аналит. химии. — 1960. — Т. XV. — С.651-655.
78. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты химического анализа. — 2009. — Т. 4, №1 — С. 11–17.
79. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. Кармоазин — редокс-реагент для спектрофотометрического определения хрома, ртути, марганца и церия в их высших степенях окисления // Тез. докл. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». — Новий світ, 2009. — С. 55.
80. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) // Вісн. харк. ун-ту, Хімія — 2008. — № 820, Вып.16 (39) — С. 136–141.
81. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб експресного визначення концентрації ртуті(II) у воді / Чеботарьов О. М., Ефімова І. С. — № 45307. Бюл. № 21. Опубл. 10.11.09 р.
82. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., 4-Сульфo-2(4'-сульфонафталин-1'-азo)нафтол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения марганца(VII) в растворе и на поверхности твердой фазы // Тез. докл. VIII Украинск. конф. по аналит. — Одесса, 2008. — С. 154.
83. Ефімова І. С., Рабошівль К. В., Чеботарьов О. М. Особливості електрохімічної поведінки 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолу-1 в окисно-відновних системах з ртуттю(II), хромом(VI), ванадієм(V), манганом(VII) та церієм(IV) // Тез. доп. XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання — 2009» — Львів, 2009. — А15.
84. Ефимова И. С., Хомутова М. М. особенности комплексообразования в окислительно-восстановительной системе церий(IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 // Тез. доп. XI конф. молодых ученых та хіміків-студентів південного регіону України. — Одеса, 2008. — С.13.
85. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб визначення концентрації церію (IV) / Чеботарьов О. М., Ефімова І. С. — № 45566. Бюл. № 21. Опубл. 10.11.09 р.
86. Annette P. Aldrich, Constant M. G. Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry // Electroanalysis. — 1998. — V.10, № 6. — P. 366–373.
87. Ashraf A. Mohamed, Saleh A. Ahmed, Mohamed F. El-Shahat. Catalytic spectrophotometric determination of molybdenum // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. — 2002. — V. 133, № 1. — P. 455–465.

88. Ahmed T. Mubarak, Ashraf A. Mohamed, a, , Khaled F. Fawya and Ayed S. Al-Shihry. Highly sensitive catalytic determination of molybdenum // *Talanta*. — 2007. — V. 71, № 2. — P. 632–638.
89. Pourtehdal H. R., Keshavarz M. H. Determination of Trace Amounts of Vanadium by Kinetic-Catalytic Spectrophotometric Methods // *Chinese J. of Chemistry*. — 2006. — V. 24, № 4. — P. 557–562.
90. Abbaspour A., Moosavi S. M., Mirzajani R. Catalytic spectrophotometric determination of vanadium (IV) based on the oxidation of alkali blue by potassium bromate // *Iranian J. of Science & Technology, Transaction A*. — 2007. — V.31, № A3. — P. 231–239.
91. Хомченко Г. П., Севастьянова К. Н. Окислительно-восстановительные реакции. — М.: Просвещение, 1980. — 144 с.
92. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. — М.: Изд. Моск. ун-та, 1972. — 245 с.
93. *Индикаторы*. Т 2 / Под ред. Бишоп Э. — М.: Мир, 1976. — 446 с.
94. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. — М.: Наука, 1974. — 277 с.
95. Кравцова Н. М., Колориметрическое определение хрома кармозиновым методом // Труды комиссии по аналитической химии. — 1958. — Т.8 (XI). — С. 161–167.
96. Кравцова Н. М., Петрашень В. И., Колориметрическое определение хрома визуальным методом с применением кармозина // Труды Новоч. политех. ин-та им. С. Орджоникидзе. — 1956. — Т.41 (55). — С.27–34.

**О. М. Чеботарьев, И. С. Ефимова, С. В. Качан**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
Хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна  
e-mail: alexch@ukr.net

**КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД І ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-СИСТЕМ ПРИ  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ІОНІВ МЕТАЛІВ  
ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ**

**Резюме**

Розглянуті і проаналізовані спектрофотометричні методики визначення іонів металів змінної валентності, які ґрунтуються на редокс-перетвореннях компонентів хімічної системи. Показано принциповий зв'язок числа компонентів приймаючих участь в окисно-відновному процесі, а також природи аналітичної форми з селективністю пропонованої редокс-реакції. Встановлено, що взаємне окислення-відновлення іону металу з органічним реагентом, обумовлює високу селективність даної реакції і може бути покладено в основу відповідної спектрофотометричної методики його визначення, яка не потребує попередніх стадій маскування або відокремлення супутніх іонів і макрооснови аналізованого зразку.

**Ключові слова:** органічний реагент, редокс-система, спектрофотометрія, визначення металів.

**A. N. Chebotarev, I. S. Efimova, S. V. Kachan**

I. I. Mechnikov Odessa National University,  
Department of Analytical Chemistry,  
Dvorynskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine,  
e-mail: alexch@ukr.net

**THE COMPONENT COMPOSITION AND CHEMICO-ANALYTICAL  
CHARACTERISTICS OF THE REDOX-SYSTEMS AT THE VARIABLE  
VALENCY METAL IONS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION**

**Summary**

The spectrophotometric methods of the variable valency metal ions determination based on the chemical system components redox transformations have been viewed and analyzed. The fundamental relationship between the number of components involved in the redox process as well as the nature of the analytical form with the selectivity of the proposed redox reactions has been shown. The mutual reduction-oxidation of metal ions with organic reagents has been found to determine this reaction high selectivity and could be the basis for its determining spectrophotometric method not requiring masking or separation of accompanying ions and test sample macrobase preliminary stages.

**Key words:** organic reagent, redox-system, spectrophotometric, metals determination.