



УДК 543:661.185

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ПАВ (теоретические и прикладные аспекты)

Р.К. Чернова

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: ChernovaRK@chem.sgu.ru

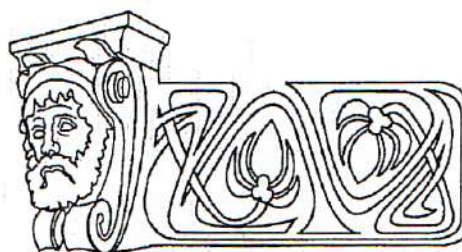
Изучено поведение органических лигандов разных классов и различных форм ионов металлов в предмицеллярной области ПАВ. На многочисленных примерах показана возможность образования устойчивых в водных средах ионных пар лиганд-ПАВ разной стехиометрии. Рассмотрена природа образования ионных пар с позиций электростатических и гидрофобных факторов.

Analytical reactions in surfactant solutions
(theoretical and applied aspects)

R.K. Chernova

The behaviour of organic ligands of various classes and that of various forms of metal ions have been studied in the premicellar surfactant region. A plenty of examples typify the possibility of the formation of ionic ligand-surfactant couples of various stoichiometry, stable in an aqueous medium. The nature of ionic couples is discussed in terms of electrostatic and hydrophobic factors.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) как класс органических аналитических реагентов исследуется на кафедре аналитической химии СГУ с 1970-х годов. Первые публикации в отечественной литературе, отражающие результаты систематических исследований в этой области, относятся к 1976 году [1, 2]. К настоящему времени в этом направлении опубликовано две монографии [3, 4], более 250 статей, получено более 20 авторских свидетельств и патентов, сделано более 60 выступлений на международных, республиканских, региональных конференциях, защищено 7 докторских и более 25 кандидатских диссертаций [5, 6]. Интенсивное развитие указанного направления связано с уникальными свойствами ПАВ, отличающими их от других известных классов органических аналитических реагентов: способностью выступать как в качестве *реагента* – противоиона, так и в качестве *среды*. Последняя существенно отлична от водной, в которой традиционно проводилось большинство аналитических реакций. Эти свойства



обусловили широкое прикладное использование ПАВ-содержащих сред для оптимизации определения и разделения многих неорганических и органических соединений. Накопившийся к настоящему времени материал позволил сделать ряд обобщений.

Выделяют две группы ПАВ: истинно растворимые в воде и коллоидные. ПАВ первой группы не образуют мицеллярных структур и не оказывают солубилизирующего действия. В аналитических целях они не представляют интереса, и нами в дальнейшем не рассматриваются.

Коллоидные ПАВ отличаются высокой поверхностной активностью и специфическим свойством образовывать в водных растворах выше определенной концентрации (ККМ) супрамолекулярные структуры – мицеллы. Для них характерна высокая солубилизирующая способность, стабилизирующее, эмульгирующее, смачивающее, диспергирующее действие. Такие ПАВ оказались наиболее эффективными реагентами и в аналитической практике. Остановимся на рассмотрении разной роли *предмицеллярных* и *мицеллярных сред* в изменении физико-химических свойств реактантов и характера протекания аналитических реакций. Нами исследовалось влияние *предмицеллярных* сред на основе различных ПАВ на поведение органических аналитических реагентов, их комплексов с ионами металлов, ионных форм металлов.

Предмицеллярные растворы ПАВ характеризуются локализацией молекул (ионов) ПАВ на поверхности раздела фаз, наличием равновесия в объеме раствора: $2 \text{ ПАВ} \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{ПАВ})_2$. Димеризация ПАВ имеет энтропийный характер, обусловлена гидрофобным взаимодействием и водородными связями. Константы димеризации для разных ПАВ находятся в интервале $14 \cdot 10^{-2} - 417 \cdot 10^{-2}$, $\Delta H^\circ_d = = 2-5$ кал/моль.



Систематические исследования десятков хромофорных органических реагентов (ОР) кислотного и основного типов (трифенилметанового, ксантенового, флуоронового классов, фталексонов, сульфоптаleineинов, азосоединений и др.) в предмицеллярных растворах катионных (кПАВ), анионных (аПАВ) и неионных (нПАВ) поверхностно-активных веществ позволили установить, что ионные формы ОР при разных pH образуют с противоионами ПАВ ионные ассоциаты, как правило, стехиометрического состава, более устойчивые в водных средах, чем димеры самих ПАВ. Константы ассоциации находятся в интервале $n \cdot 10^6 - n \cdot 10^{21}$, молярные соотношения ОР : ПАВ варьируют от 1:1 до 1:5, хотя наиболее типичными являются 1:1 и 1:2 [3, 4, 7–13]. Возможно прогнозирование образования таких ассоциатов в водных растворах при наличии хотя бы одной диссоциированной группы в молекуле ОР и ионов ПАВ противоположного заряда с длиной углеводородного радикала более C_{10} [10, 14, 15].

Как правило, число присоединенных ионов ПАВ соответствует числу диссоциированных групп реагентов [8]. Стабилизация ионных ассоциатов ОР-ПАВ в водных средах обусловлена гидрофобными взаимодействиями между противоионами.

В [9, 16] показано, что варьирование гидрофильной составляющей ПАВ (соли пиридиния, аммония, имидазолия и т.п.) существенно не влияет на условия образования, устойчивость ассоциатов и лишь несколько изменяет положение максимума длинноволновых полос поглощения. Варьирование гидрофобной составляющей от C_4 до C_{18} является решающим фактором при образовании ассоциатов в водных средах. Установлены корреляции между физико-химическими свойствами ассоциатов и длиной углеводородного радикала, присоединенного к ПАВ: $ГЛБ - \epsilon_{\text{мол}}$, $ГЛБ - pK_{\text{прот}}$, $ГЛБ - K_{\text{асс}}$, $ГЛБ - PR_{\text{ассоц}}$ ($ГЛБ$ -гидрофильно-липофильный баланс ПАВ [3, 8, 9]). Для всех корреляций характерным является рост значений соответствующих характеристик при увеличении числа углеродных атомов в радикале от C_{10} до C_{16} – C_{17} , затем наблюдается резкий спад в связи с сильным понижением растворимости ПАВ.

Впервые при исследовании ассоциатов ОР и кПАВ был начат цикл работ по изучению гидратации самих ОР и изменению этого параметра в ассоциатах с кПАВ. Методами вискозиметрии, денсиметрии, электропроводности [9, 10, 17, 18] был показан преимущественно гидрофильный характер гидратации ОР и преимущественно гидрофобный – катионов ПАВ. Ассоциация гидрофильного ОР с кПАВ изменяет характер гидратации реагента, разрыхляет гидратную оболочку реагентов, изменяет величину диэлектрической постоянной вблизи функционально-аналитических групп ОР. Проведено геометрическое моделирование гидрофобных взаимодействий в системе ОР – кПАВ и показано, что такое взаимодействие в водной среде имеет место при полном перекрывании углеводородным радикалом ПАВ углеводородного остова молекулы реагента [19]. Методом ПМР по уширению и смещению сигналов протонов углеводородного радикала кПАВ, протонов бензольных колец и CH_3 -групп крезолового красного подтверждено участие в гидрофобных взаимодействиях всего углеводородного остова молекулы ОР [10, 19].

Электростатические взаимодействия при образовании ионных пар, определяемые величиной заряда противоиона ОР, на примерах пириллиевых соединений рассмотрены в работе [11]. Свойства ионных ассоциатов $ОР(ПАВ)_x$ отличаются от свойств исходных органических реагентов: уменьшается растворимость в воде, изменяются оптические характеристики, протолитические свойства кислотных групп, таутомерные равновесия [4, 7, 9, 20]. Изучено и объяснено с позиций электростатического и гидрофобного взаимодействий изменение протолитических свойств ОР при ассоциации с кПАВ в предмицеллярных растворах. Наблюдаются эффекты двоякого рода: «кажущийся сдвиг pK диссоциации» протонсодержащих групп в кислую область и депротонирование донорных гетероатомов кислорода ОР [5, 7, 9, 21–24]. Имеют место бато- и гиперхромные сдвиги в электронных спектрах поглощения при образовании ассоциатов. Природа наблюдаемых эффектов обсуждается с позиций явления переноса заряда, способности молекул азо- и трифенилметановых соединений выступать



в роли n - и π -доноров. Сольватохромная природа изменения спектров поглощения ОР при ассоциации с ПАВ моделируется с помощью водно-органических сред [7, 9].

Исследовалось влияние сильных электролитов на ассоциацию хелатообразующих ОР с кПАВ: установлена зависимость от природы реагента, ионной силы раствора и природы аниона соли [3, 25]. Конкурирующее влияние анионов коррелирует с их эффективными радиусами. Явления ассоциации ОР с ионами ПАВ в предмицеллярных средах нашли практическое применение для определения ПАВ [23, 25–27], основного вещества в препаратах ОР [7], пенно-флотационного выделения красителей из разбавленных растворов [10]. Поскольку образование ионных ассоциатов $ОР(ПАВ)_x$ не затрагивает, как правило, функционально-аналитические центры органических комплексообразующих реагентов, а протекает по аналитико-активным группам ($-SO_3H$, $COOH$, $-OH$), ионные ассоциаты легко взаимодействуют с ионами металлов, обнаруживая ярко выраженные бато- и гиперхромные эффекты в электронных спектрах поглощения [14, 16, 28–31]. Систематическое исследование взаимодействия $Al(III)$, $Fe(III)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$, $Cr(III)$, $Zn(II)$, $Zr(IV)$, $Ge(IV)$, $Be(II)$, $Sc(III)$, $Ga(III)$, $Cu(II)$, $P3Э(III)$, $Co(II)$, $Pb(II)$, $V(V)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Ca(II)$, $Mg(II)$, $Sr(II)$, $Mn(II)$, $Bi(III)$ с комплексообразующими органическими реагентами трифенилметанового, ксантенового и флуоронового рядов в интервале кислотности $16\text{ н } H_2SO_4 - pH\ 14$ и диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}\text{ М}$ в предмицеллярных растворах кПАВ позволило выявить пять характерных типов эффектов:

- увеличение числа координированных лигандов в аналитических формах [2, 15, 21, 28–30, 32, 33],
- повышение устойчивости хелатов металлов [3, 9, 33],
- многоцентровое взаимодействие полидентантных реагентов с катионами металлов и ПАВ [9, 14, 29, 34],
- активацию комплексообразования в сильноокислых средах [15, 21, 26, 35],
- расширение плато pH комплексообразования в кислую и щелочную области [33].

Указанные эффекты нашли объяснение с позиций изменения гидратации реагентов и величины диэлектрической постоянной (от 78 до 10–40) в микроокружении функционально-аналитических групп ОР вследствие электростатических и гидрофобных взаимодействий в ассоциатах [9, 14, 16, 31, 36, 38].

Системы $Me-R-ПАВ$ применены в фотометрическом анализе для понижения более чем на порядок нижней границы определяемых содержаний ионов металлов: Nb , Ta [39], Ge [18, 40], W [15, 29, 42, 43], Ti [28, 44], Bi [45], Al [31], Mo [15, 45], Be [46], как комплексонометрические индикаторы [3], реагенты для пенно-флотационного выделения и концентрирования элементов [10, 22, 47, 48], определения ПАВ [23, 26].

Исследовалось состояние ионов металлов в системах: $Me(OH)_x^{n-}$ – кПАВ; $Me(H_2O)^{n+}$ – аПАВ; $Me(H_2O)_x^{n+}$ – нПАВ. В первом случае установлена возможность осаждения катионами цетилпиридиния (и других кПАВ) из растворов ($10^{-2}-10^{-5}\text{ М}$) полимерных анионных форм молибдена $[H_3Mo_6O(ЦП)_3]$ [33, 49], вольфрама [6], ванадия [33], родия [38], платины [50]. Образование таких труднорастворимых ассоциатов определяет порядок прибавления ОР и ПАВ в фотометрируемые растворы при определении указанных элементов, а также позволяет выделять их микроколичества из растворов.

Гидратированные катионные формы $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$ и т.п. с анионными ПАВ в водных средах ассоциатов не образуют. Методом электронной спектроскопии показано отсутствие непосредственного взаимодействия ионов Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} с кПАВ. В области аналитических концентраций взаимодействие ионов металлов с неионными ПАВ изучалось в работах [27, 51, 52]. Показано образование катионных комплексов ионов щелочноземельных металлов и $Rb(II)$ с полиоксиэтилированными нонилфенолами. Оценена роль таких взаимодействий при аналитических определениях ионов металлов с помощью фотометрии [49, 53] и ионометрии [27, 52, 54].

Электростатические взаимодействия между гидрофобными органическими реагентами приводят к ионной ассоциации в реакциях любых типов. Исследования реакции конденса-



сации анилина и его замещенных с диметиламинокоричным альдегидом (ДМАКА), проведенные в работах [12, 13, 55, 56], свидетельствуют об осаждении аналитической формы – основания Шиффа анионами ДДС в виде труднорастворимого ассоциата, выделенного и идентифицированного методами ПМР и ИК-спектроскопии [12, 56]. При этом равновесие смещается в сторону аналитически значимой хиноидной формы. С увеличением концентрации коллоидных ПАВ в водных средах начинают изменяться объемные свойства и образовываться субмолекулярные структуры более высокого порядка, в которых полярные и неполярные фрагменты молекул существенно разделены. Такие агрегаты можно рассматривать как микрореакторы, на поверхности и внутри которых по-разному могут протекать аналитические реакции.

Мицеллы ПАВ – устойчивые агрегаты (средний радиус 24–30 Å и более, $n \geq 20$ –100). Внутри мицелл возможно содержание значительного количества воды (33–46 об.% воды для ДДС). Величина эффективного значения диэлектрической проницаемости поверхностного слоя мицеллы колеблется в диапазоне 10–40. Средний поверхностный потенциал мицелл 50–100 мВ. На поверхности мицелл ДДС однозарядные противоионы «живут» 10^{-8} с, двухзарядные – 10^{-6} с ($I = 0$). Увеличение ионной силы раствора укорачивает время их жизни. Ионная ассоциация органических реагентов с противоионами ПАВ усиливается всем зарядом мицеллы при концентрации ПАВ выше ККМ, полярные ионные группы органических реагентов, контактирующие с противоионами мицелл, могут располагаться в слое Штерна и диффузном двойном слое. При этом 80% мицеллярного заряда нейтрализуется за счет ассоциации с противоионами. Поэтому ионные ассоциаты $OP(kPAV)_x$, описанные выше, и их хелаты с ионами металлов, хотя и образуются в предмицеллярных растворах кПАВ, как правило, не разрушаются при достижении ККМ и существуют практически без изменения спектральных характеристик в мицеллярных растворах. При этом увеличивается лишь их растворимость, агрегативная устойчивость, что существенно для фотометрических определений, и что лежит в основе

увеличения интенсивности сигнала аналитической формы $Me(OP)_x(PAV)_y$ при достижении ККМ.

В микрореакторах – мицеллах ионных и неионных ПАВ – нами отмечено 5 типов эффектов, имеющих важное аналитическое значение.

1. Образование новой, преимущественно одной, аналитической формы с увеличенным числом координированных ионов металла лигандов, характеризующейся бато- и гиперхромными эффектами в электронных спектрах поглощения. Такой эффект характерен для систем $nPAV-Me-XAZ$, где $Me-Al(III), Fe(III), Sc(III), Cu(II), Be(II)$ и изучен в работах [9, 46, 57].

2. Увеличение растворимости гидрофобных аналитических форм (этот эффект характерен для реакций разных типов: комплексообразования, конденсации, азосочетания и может быть прогнозируем в тех случаях, когда аналитическая форма трудно растворима в воде) [4, 12, 13, 58].

3. Повышение агрегативной устойчивости фотометрируемых систем (характерен для труднорастворимых аналитических форм, образующихся в реакциях любых типов и связан с диспергированием агрегатов продуктов реакции мицеллами ПАВ [4, 18, 58].

4. Изменение скоростей реакций (явление «мицеллярного катализа») [5, 12, 13, 58].

5. Смещение равновесия реакций [4, 12, 46, 58].

В зависимости от типа реакции, характера ПАВ и физико-химических свойств образующейся аналитической формы могут преобладать те или иные эффекты, однако чаще имеет место их совокупность.

В микрореакторах – мицеллах неионных ПАВ – изучены реакции комплексообразования хромазурола S, хромоксана чисто-голубого Б с ионами Al, Be, Fe, Ca, Sc. Характерна чрезвычайно высокая селективность солюбилизации мицеллами $nPAV$ этих реагентов [46, 57, 59]. Установлено, что 70% ХАЗ локализуется в мицеллах $nPAV$, место локализации – граница между гидрофобным ядром и полиоксиэтиленовым слоем, доказано наличие гидрофобных взаимодействий ХАЗ с мицеллой методом ЯМР-спектроскопии [5, 46, 60]. Отмечено преимущественно



образование в мицеллярной фазе одного комплекса $Me-XA3 = 1 : 2(3)$ в зависимости от катиона металла, вместо 1:1 в водной среде [30, 31, 46]. Заслуживает внимания идентичность процесса комплексообразования ионного ассоциата $XA3(ЦП)$ с указанными ионами металлов, $XA3$ в мицеллах нПАВ и на поверхности ксерогеля с иммобилизованным $XA3$, что свидетельствует о ведущей роли микроокружения частиц (изменение диэлектрической постоянной, гидратации реагентов) [59, 61, 62]. Указанные эффекты нашли применение для определения Be [46, 53].

Следует отметить, что мицеллы нПАВ в водной среде не являются универсальными микрореакторами для подобных реакций комплексообразования, в отличие от мицелл ионных ПАВ, вследствие высокой специфичности солюбилизации мицеллами нПАВ лишь определенных ОР.

Важным фактором в увеличении аналитического сигнала является существенное повышение растворимости труднорастворимых в воде аналитических форм в мицеллярных микрореакторах. При этом системы не пригодные к фотометрированию становятся одними из лучших. Так, например, труднорастворимая в воде аналитическая форма – ассоциат додецилсульфата натрия с 3-(*п*-диметиламмонийхинонимино)-1-аминофенил-1-пропен, образующаяся при взаимодействии анилина с ДМАКА, растворяется в мицеллярных растворах аПАВ, причем оптическая плотность такого раствора резко возрастает, что находит применение при фотометрическом определении малых концентраций аминов [14, 55, 56, 63], лекарственных препаратов, содержащих аминогруппу [64, 65], *п*-аминосалициловой кислоты [66], новокаинамида [67], противотуберкулезных и сульфаниламидных препаратов [20, 60], *о*-, *м*-, *п*-фенилендиаминов [13, 69], бензидина [70], анилина [71], *о*-, *м*-, *п*-амино-бензойных кислот [72], церукала [73], анилина и его моно- и ди-нитро-производных [20, 63], первичных ароматических аминов [56], *п*-аминофенола [74], новокаина [64, 75].

В работе [13] дано теоретическое обоснование и осуществлен прогноз закономерностей изменения аналитических характеристик систем первичные ароматические амины (ПАА) – ароматические альдегиды в зависи-

мости от геометрии, распределения электронного строения и молекулярного электростатического потенциала различных *о*-, *м*-, *п*-замещенных ПАА. На большем числе примеров установлено образование ионных пар между аналитической формой – протонированной хиноидной резонансной структурой основания Шиффа и анионами ДДС (предмицеллярные среды), что смещает равновесие реакции, влияет на кинетику процесса и увеличивает выход аналитически важного продукта [12, 13, 56].

Аналитические формы в реакциях азосочетания, образуя плохо растворимые в воде ионные пары с анионами ПАВ, также улучшают свои метрологические характеристики в мицеллах аПАВ вследствие повышения растворимости. В работах [4, 58] обобщены данные по изучению особенностей протекания реакций азосочетания 1-нафтиламина и Грисса в микрореакторах – мицеллах аПАВ и отмечено явление «мицеллярного катализа», повышения растворимости и агрегативной устойчивости фотометрируемых растворов.

Увеличение агрегативной устойчивости растворов аналитических форм в мицеллах ПАВ связано с диспергированием агрегатов частиц [18, 58]. Методом спектра мутности на примере реакции определения NO_2^- с 1-нафтиламином и сульфаниловой кислотой доказан коллоидный характер растворов с размером частиц азосоединения 90–350 нм (при разных pH), в то время как в присутствии мицелл ДДС явно коллоидных растворов не образуется [4]. Водные растворы ассоциата ДМАКА и анилина $(1-4) \cdot 10^{-6}$ М подвергаются гидролизу. Мицеллярные среды препятствуют этому процессу [12, 56].

Явление «мицеллярного катализа» и оценка его аналитической значимости показаны нами на примерах реакций конденсации ароматических альдегидов с ароматическими аминами [12, 13, 55, 56, 63] и азосочетания 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты [4]. Константа скорости образования аналитической формы в мицеллах ДДС при взаимодействии анилина с ДМАКА возрастает в 1000 раз по сравнению с водной средой [12, 77].

Причиной изменения скоростей реакции является концентрирование или сепарирование реакционноспособных форм реак-



тантов в мицеллах, изменение прототропных свойств и диэлектрической постоянной среды [4, 12, 58, 63, 72].

Найденные закономерности позволили разработать прогностические рекомендации по направленному варьированию аналитических параметров реакций конденсации и азосочетания с помощью микрореакторов – мицелл ПАВ [4, 58]. Аналитические аспекты мицеллярного катализа реакций органических соединений изучены весьма мало и таят в себе большие перспективы как в теоретическом, так и в прикладном планах.

В заключение отметим, что ПАВ (ионные), выступая как класс аналитических реагентов и как специфическая среда, способны приводить к изменению многих физико-химических свойств аналитических систем: скорости реакций, растворимости, степени дисперсности аналитических форм, сдвигать равновесия реакций, стабилизировать интермедиаты. Целенаправленное применение предмицеллярных и мицеллярных растворов ПАВ в многокомпонентных аналитических системах может быть достаточно универсальным фактором, позволяющим управлять величиной и селективностью аналитического сигнала в реакциях разного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-33077).

Библиографический список

1. Чернова Р.К. // Тез. докл. 2-й науч. конф. по органическим реагентам. Рига, 1976. С.154.
2. Чернова Р.К., Кудрявцева Л.М. // Физико-химическое изучение неорганических соединений. Чебоксары, 1976. Вып.4. С.132–137.
3. Чернова Р.К. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 8. С.1477–1486.
4. Белоусова В.В., Чернова Р.К. // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32, № 9. С.1669–1673.
5. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Белоусова В.В. // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32, №11. С.2197–2220.
6. Чернова Р.К. // Органические реактивы в анализе: Межвуз. науч. сб. Саратов, 1978. Вып.3(5). С.16–36.
7. Чернова Р.К., Сухова Л.К., Амелин В.Г. // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №10. С.1934–1939.
8. Саввин С.Б., Чернова Р.К. и др. // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №8. С.1473–1478.
9. Чернова Р.К., Харламова Л.Н. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т.21, №1. С.46–50.
10. Белоусова В.В., Чернова Р.К., Сухова Л.К. // Завод. лаб. 1978. Т.44, №4. С.390–391.
11. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Белоусова В.В. // Завод. лаб. 1978. Т.44, №3. С.260–262.
12. Кудрявцева Л.М., Чернова Р.К. // Завод. лаб. 1978. Т.44, №5. С.522–523.
13. Белоусова В.В., Чернова Р.К. // Завод. лаб. 1978. Т.44, №6. С.658–660.
14. А.с. 590651 СССР. Способ спектрофотометрического определения вольфрама (VI) / Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Белоусова В.В., Большакова Е.Г. Бюл. изобр. 1978. №4.
15. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Кудрявцева Л.М. // Журн. аналит. химии. 1979. Т.34, №1. С.66–75.
16. Чернова Р.К. // Органические реактивы в анализе: Межвуз. науч. сб. Саратов, 1979. Вып.3(5). С.3–16.
17. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белолитцева Г.М. // Журн. аналит. химии. 1980. Т.35, №6. С.1128–1137.
18. Лобачев А.Л., Чернова Р.К., Гришанин В.А. // Журн. неорг. химии. 1980. Т.25. Вып.7. С.1849–1853.
19. Кудрявцева Л.М. Некоторые вопросы теории и практики применения неионных поверхностно-активных веществ в спектрофотометрическом анализе: Дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1980.
20. Штыков С.Н. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на химико-аналитические свойства хромофорных органических реагентов в водных растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1980.
21. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В. // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №1. С.9–15.
22. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К. и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №8. С.1461–1470.
23. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В. // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №8. С.1471–1476.
24. Чернова Р.К. Эффекты гидрофобных взаимодействий в системах органические реагенты – поверхностно-активные вещества – ионы металлов и значение их для анализа: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1981.
25. Лобачева И.В. Эффект повышения кислотности комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами, модифицированными катионными поверхностно-активными веществами, и его значение для анализа: Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1982.
26. Амелин В.Г. Химико-аналитические свойства и применение в анализе гидрофобно-гидратированных ассоциатов реагентов трифенилметанового ряда с катионными ПАВ: Дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1983.
27. А.с. 1033940 СССР. Способ спектрофотометрического определения германия / Чернова Р.К., Амелин В.Г. Бюл. изобр. 1983. № 29.
28. А.с. 1004370 СССР. 9-(2-гексадецил-пиридиний-оксафенил-7-окси-2,3-дигексадецилпиридиний-окса-6-флуорон) в качестве фотометрического реагента для определения ниобия и тантала / Чернова Р.К., Амелин В.Г. Бюл. изобр. 1983. №10.
29. А.с. 1032747 СССР. 9-(2-гексадецил-пиридиний-оксафенил-7-окси-2,3-дигексадецилпиридиний-окса-6-флуорон) в качестве флотационного реагента для извлечения ионов редкоземельных элементов / Чернова Р.К., Амелин В.Г. Бюл. изобр. 1983. №28.
30. Чернова Р.К., Амелин В.Г. // Журн. аналит. химии. 1984. Т.39. С.1436–1439.



31. Кулатина Е.Г., Чернова Р.К., Смирнова Т.Д., Рябова Е.В. // Журн. неорг. химии. 1984. №10. С.2597–2599.
32. Амелин В.Г., Чернова Р.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т.27. С.1309–1312.
33. Ястребова Н.И. Электростатические и гидрофобные факторы в образовании и экстракции ионных ассоциатов ПАВ с некоторыми реагентами пирилевого и тиопирилевого рядов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994.
34. А.с. 1065772 СССР. Способ определения молибдена в растворах / Назарова В.И., Трофименцева М.П., Делишенко Г.Л., Чернова Р.К., Белолитцева Г.М. Бюл. изобр. 1984. №1.
35. Сумина Е.Г. Хелаты металлов как аналитические реагенты для определения катионных и неонных поверхностно-активных веществ в присутствии фоновых электролитов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1985.
36. Чернова Р.К., Сухова Л.К., Кудрявцева Л.М., Кулатина Е.Г. // Координационная химия. 1983. Т.9. С.1036–1041.
37. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Коробова Т.Д. // Органические реактивы в анализе: Межвуз. науч. сб. Саратов, 1983. С. 20–41.
38. А.с. 1197220 СССР. Способ флотационного выделения молибдена (VI) и вольфрама (VI) из растворов / Белолитцева Г.М., Чернова Р.К., Харламова Л.Н. Бюл. изобр. 1985. №1.
39. Чернова Р.К., Амелин В.Г. // Применение ПАВ в анализе природных и промышленных объектов. Саратов, 1986. Ч.1. С.3–17.
40. Белолитцева Г.М. Селективное фотометрическое определение микроколичеств молибдена и вольфрама в объектах сложного состава с реагентами ксантенового ряда, модифицированных кПАВ: Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1986.
41. Лобачев А.Л. Взаимодействие ионов металлов с поверхностно-активными веществами в системах: ион металла – органический комплексобразующий реагент – ПАВ и значение его для анализа: Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1987.
42. Чернова Р.К., Кулатина Е.Г., Харитонова М.В. // Журн. неорг. хим. 1988. Т.33, №6. С.1595–1697.
43. Смирнова Т.Д. Применение хелатов некоторых легкогидролизующихся элементов для определения кПАВ в кислых средах: Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1988.
44. А.с. 4199566/23-04 СССР. Способ количественного определения новокаина / Чернова Р.К., Борисова Г.М., Масько Л.И., Русакова Н.Н. // Изобретения. 1988. № 29. С.171.
45. А.с. 4240930/23-04 СССР. Способ количественного определения сульфаниламидных препаратов / Чернова Р.К., Русакова Н.Н., Борисова Г.М., Подзорова Т.Н., Легошина С.Г. Изобретения. 1988. № 33. С.177.
46. Чернова Р.К., Кулатина Е.Г., Матерова Е.А., Третьяченко Е.В. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 3. С.408–412.
47. Чернова Р.К., Русакова Н.Н., Борисова Г.М., Масько Л.И. // Фармация. 1989. Т.39, №4. С.51–52.
48. А.с. 4312829/31-04 СССР. Способ количественного определения новокаина / Чернова Р.К., Бендер К.И., Русакова Н.Н. и др. Изобретения. 1989. №46. С.162.
49. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (аналитические реагенты). М., 1991. С.251.
50. А.с. 475820/04 Россия. Способ количественного определения п-аминосалициловой кислоты / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Борисова Г.М., Злобина Т.Н. Изобретения. 1991. №29. С.189.
51. А.с. 4893408/04 Россия. Способ количественного определения новокаинамида / Чернова Р.К., Бендер К.И., Гусакова Н.Н. и др. Изобретения. 1992. №33. С.173.
52. А.с. 4905647/04 Россия. Способ количественного определения сульфаниламидных препаратов / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Борисова Г.М. и др. Изобретения. 1993. №19. С.96.
53. А.с. 4949968/04 Россия. Способ количественного определения о-, м-, п-фенилендиаминов / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н. и др. Изобретения. 1993. №9. С.129.
54. Пат. 2009471 Россия, МКИ G 01 N 21/78. Способ количественного определения бензида и 3,3-иметоксибензида / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н. и др. / НИИ химии Сарат. гос. ун-та. № 5032549/04; Заявлено 17.03.92; Оpubл. 15.03.94. Изобретения. 1994. №5. С.173.
55. Пат. 2011668 Россия, МКИ G 01 N 21/78. Способ количественного определения анилина и его монокитропроизводных / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н., Кошелева Л.Г., Монахова И.С. / НИИ химии Сарат. гос. ун-та. № 4953017/25; Заявл. 29.04.91; Оpubл. 30.04.94 // Изобретения. 1994. №8. С.128.
56. Пат. 5017379/25 Россия. Способ количественного определения о-, м- или п-амино-бензойной кислоты / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н. и др. Изобретения. 1994. №8. С.128.
57. Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н., Доронин С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39, вып.6. С.33–36.
58. Пат. 94004051/04 Россия. Способ количественного определения церукала / Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Бендер К.И. и др. Изобретения. 1996. № 35. С. 155.
59. Чернова Р.К., Смирнова Т.Д., Круть В.В. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 50, № 3. С. 324–327.
60. Доронин С.Ю. Теоретические и прикладные аспекты применения в анализе мицеллярно-каталитических реакций первичных ароматических аминов с п-диметиламино-коричным альдегидом: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1998.
61. Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Доронин С.Ю., Еременко С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т.41, вып.6. С.33–36.
62. Чернова Р.К. // Проблемы аналитической химии: Муштафинские чтения: Сб. науч. ст. Саратов, 1999. С.16–23.
63. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусакова Н.Н. // Фармация. 2001. №3. С.35–37.
64. Чернова Р.К. // Проблемы аналитической химии: 3-и Черкесовские чтения: Сб. науч. ст. Саратов, 2002. С.24–44.
65. Гусакова Н.Н. Ароматические альдегиды как аналитические реагенты для фотометрического определения первичных ароматических аминов в водных и мицеллярных средах. Теор. и прикл. аспекты: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2002.
66. Железко О.И., Чернова Р.К. Ароматические амины как органические реагенты для фотометрического определения нитрит-иона в водных и мицеллярных средах. Саратов, 2003.



67. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Анухтина Л.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №11. С.1154–1159.
68. Железко О.И. Изучение и аналитическое применение реакций взаимодействия NO_2^- с ароматическими аминами в микрореакторах – мицеллах ПАВ: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2003.
69. Мызникова И.В. Физико-химическое исследование и аналитическое применение ксерогелей на основе некоторых природных и промышленных материалов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2002.
70. Чернова Р.К. Органические реагенты в организованных средах: Межвуз. сб. науч. ст. Саратов, 2003. Вып.7. С.5–25.
71. Третьяченко Е.В. Электрохимические характеристики и аналитические возможности нПАВ-селективных электродов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994.
72. Кулапина Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты применения селективных мембранных электродов в анализе органических соединений: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1999.
73. Пат. 2230027 Россия. Способ получения ксерогеля кремниевой кислоты / Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В. Оpubл. 10.06.2004. Бюл. № 16.
74. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н. // Журн. общей химии. 2004. Т.7, вып.2. С.1–7.
75. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Чуднова Ю.Г. // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59, №5. С.475–479.
76. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 4. С. 377–387.
77. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47, вып.2. С.55–60.

УДК 543.257.1: 661.185.1+543.554:61

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИОНОМЕТРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Е.Г. Кулапина

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: kulapinaeg@mail.ru

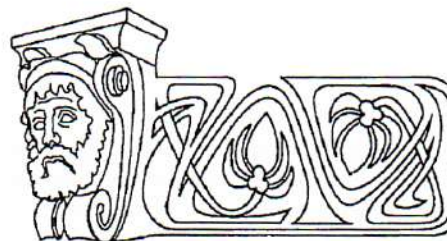
Рассмотрены основные направления исследований в области ионометрии органических соединений, проводимых на кафедре аналитической химии и химической экологии в течение 20 лет. Особое внимание уделено исследованию электродных, динамических, транспортных, селективных свойств мембран на основе органических ионообменников и катионных комплексов, вопросам механизма потенциалообразования. Рассмотрено практическое применение разработанных сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам различных типов, физиологически активным аминам, антибиотикам.

**Ionometric researches of organic substances
on faculty of analytical chemistry and chemical ecology
of the Saratov State University**

E.G. Kulapina

The basic directions of ionometric research of organic substances spent on faculty of analytical chemistry and chemical ecology within last 20 years are considered. The special attention is given to research of the potential-formation mechanism and electrode, dynamic, transport, selective properties of membranes based on cationic complexes and organic ion exchangers. Practical application of the developed sensors selective to various surfactants, physiologically active amines and antibiotics is examined.

В последние 20 лет на кафедре аналитической химии и химической экологии СГУ интенсивно проводятся исследования в об-



ласти ионометрии органических соединений. К настоящему времени разработаны жидко-контактные и твердоконтактные ионоселективные электроды с пластифицированными полимерными мембранами, селективные к поверхностно-активным веществам различных типов (ПАВ), физиологически-активным аминам (ФАА), антибиотикам пенициллинового ряда и аминогликозидам, а также к неорганическим ионам (рис.1).

Исследуются мембраны двух типов: на основе соединений металл-полиэтоксилат-тетрафенилборат, включающие катионные комплексы $[\text{Me-ПЭО}]^{2+}$ (НПАВ-электроды); на основе органических ионообменников (ионные ПАВ, физиологически активные амины, антибиотики пенициллинового ряда, аминогликозиды). Для решения поставленных задач используются различные химические и физико-химические методы исследования: потенциометрия, кондуктометрия, метод приложенного потенциала, электропро-