



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 262–270

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 262–270

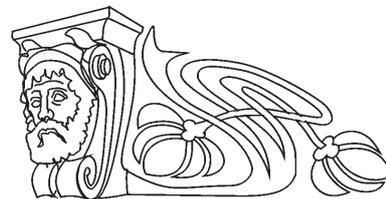
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-262-270>, EDN: GLCUIG

Научная статья

УДК 543.422.3

Влияние цетиламина на спектры поглощения и протолитические свойства люмогаллиона и магнезона ХС



Ю. А. Тюнина , С. А. Шалабай, Н. А. Юрасов, С. Н. Штыков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Тюнина Юлия Алексеевна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии, uliatunina8769@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-7415-9923>

Шалабай Софья Алексеевна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии, sshalabay@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8427-5755>

Юрасов Николай Александрович, кандидат химических наук, заведующий мобильной экологической лабораторией Института химии, nik-yurasov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-4680>

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Аннотация. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие моноазосоединений люмогаллиона (ЛГ) и магнезона ХС (МХС) с цетиламином (ЦА) в широком интервале pH. Показано, что образование ионных ассоциатов ЦА при взаимодействии его катиона с сульфогруппе азосоединений в интервале pH 1–4 не изменяет электронные спектры поглощения азосоединений. Взаимодействие ЦА по диссоциированным ОН-группам, сопряженным с π-системой азореагентов, приводит к bathochromic сдвигу максимума спектра поглощения соответствующей ионной формы реагентов на 15 и 30 нм для двух- и трёхзарядной форм ЛГ соответственно и на 50 нм для двухзарядной формы МХС. Сдвиг максимума спектра поглощения сопровождается смещением величины кажущейся pK реагентов на 2–4 единицы pH, вызванным связыванием диссоциированной формы реагентов. Причиной указанных изменений в спектрах поглощения и протолитических свойствах обоих реагентов является образование гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов азосоединений с катионом цетиламина.

Ключевые слова: моноазосоединения, цетиламин, ионные ассоциаты, спектры поглощения, протолитические свойства

Для цитирования: Тюнина Ю. А., Шалабай С. А., Юрасов Н. А., Штыков С. Н. Влияние цетиламина на спектры поглощения и протолитические свойства люмогаллиона и магнезона ХС // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 262–270. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-262-270>, EDN: GLCUIG

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The effect of cetylamine on the absorption spectra and protolytic properties of lumogallion and magnezon HS

Yu. A. Tyunina , S. A. Shalabay, N. A. Yurasov, S. N. Shtykov

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Yulia A. Tyunina, uliatunina8769@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-7415-9923>

Sofya A. Shalabay, sshalabay@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8427-5755>

Nikolay A. Yurasov, nik-yurasov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-4680>

Sergei N. Shtykov, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Abstract. The interaction of monoazo compounds lumogallion (LG) and magnezon HS (MHS) with cetylamine (CA) in a wide pH range has been studied using a spectrophotometric method. It has been shown that the formation of ionic associates of CA under the interaction of its cation with sulfo group of azo compounds in the pH range 1–4 does not change the electronic absorption spectra of the azo dyes. The interaction of CA at dissociated OH groups conjugated with the π-system of the azo compounds leads to a bathochromic shift in the maximum of the absorption spectrum of the corresponding ionic form of the reagents by 15 and 30 nm for the doubly and triply charged forms of LG, respectively, and by 50 nm for the doubly charged form of MHS. The shift in the maximum of the absorption spectrum is accompanied by the shift in the apparent pK value of the reagents by 2–4 pH units, caused by the binding of the dissociated form of the reagents. The reason for these changes in the absorption spectra and protolytic properties of both reagents is the formation of hydrophobically hydrated ionic associates of azo compounds with the cetylamine cation.

Key words: monoazocompounds, cetylamine, ionic associates, absorption spectra, protolytic properties



For citation: Tyunina Yu. A., Shalabay S. A., Yurasov N. A., Shtykov S. N. The effect of cetylamine on the absorption spectra and protolytic properties of lumogallion and magnezon HS. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 262–270 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-262-270>, EDN: GLCUIG

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Методы спектрофотометрического и люминесцентного анализа, основанные на реакциях в воде, органических растворителях, водно-органических смесях, мицеллярных коллоидных водных средах и растворах с участием твердых плазмонных нанообъектов, а также реакциях на твердых подложках, базируются на использовании органических аналитических реагентов (ОР) [1]. Органические реагенты применяют для определения ионов металлов, анионов, органических и биоорганических соединений. Важнейшими свойствами ОР являются их протолитические и комплексообразующие свойства. Молекулярная и ионная формы хромофорных аналитических реагентов имеют разную окраску или цвет люминесценции и разную интенсивность поглощения или испускания света, которые зависят от природы растворителя, а также присутствия поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других модификаторов ОР [1]. Наиболее сильное воздействие на комплексообразование ОР, их физико-химические и спектральные характеристики оказывает введение в раствор ионных или мицеллярных форм ПАВ, взаимодействие с которыми изменяет свойства среды в микроокружении реагентов [2–4].

Одним из широко известных классов органических реагентов и красителей являются азосоединения [5–7]. Представителями азосоединений, используемых в фотометрическом и люминесцентном методах анализа, являются люмогаллион (ЛГ) и магnezон ХС (МХС). Ранее их применяли для определения металлов в сплавах, почвах, воде, а в последнее время металлы определяют в биологических тканях, клетках и растениях, в том числе в варианте сенсоров или визуализации клетки [8–14]. В единичных работах показано, что мицеллы ПАВ увеличи-

вают интенсивность флуоресценции комплексов металлов с ЛГ [15, 16]. Выявлено, что некоторые ПАВ сильно влияют на спектры поглощения, таутомерию и протолитические свойства самих азосоединений [17, 18]. В связи с этим удивляет отсутствие внимания исследователей к выявлению влияния природы ПАВ на изменение спектральных и физико-химических свойств азосоединений.

Ранее на примере хлорида цетилпиридиния (ЦП) показано, что образование ионных ассоциатов ЛГ и МХС с этим катионным ПАВ (или солюбилизация реагентов в его мицеллах) изменяет спектры поглощения реагентов и их протолитические свойства [17]. Методы электропроводности и ЯМР позволили установить, что причиной этих эффектов являются электростатические взаимодействия между катионным центром ЦП и диссоциированной кислотной группой ОР и гидрофобные взаимодействия между неполярными компонентами ионного ассоциата, изменяющие физико-химические характеристики микроокружения реагента [4, 19]. Круг исследованных азореагентов и ПАВ достаточно ограничен, поэтому не понятно возможны ли такие взаимодействия и изменения свойств ЛГ и МХС в присутствии длинноцепочечных аминов, не имеющих в растворе постоянного положительного заряда как катионные ПАВ?

В связи с этим целью работы явилось изучение взаимодействия ЛГ и МХС с цетиламинем (ЦА), катионный заряд которого образуется при протонировании этого длинноцепочечного первичного амина уже в щелочной среде. ЦА и ЦП имеют одинаковый размер гидрофобного алкильного радикала, но разную структуру катионного центра, поскольку ЦА не содержит пиридинового ароматического цикла. Структурные формулы реагентов приведены на рис. 1.

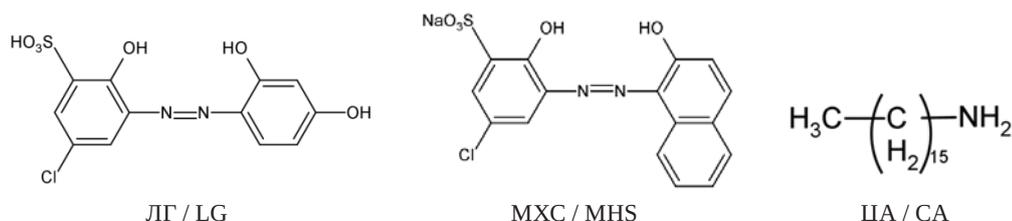


Рис. 1. Структурные формулы ЛГ, МХС и ЦА

Fig. 1. Structural formulas of LG, MHS and CA



Материалы и методы

Использовали люмогаллион, «чда», АО «Вектон» (Россия), магнезон ХС «чда», «Лен-Реактив» (Россия), цетиламин «ТСИ» (Япония). Раствор ЛГ концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением навески 0.0345 г в бидистиллированной воде, в мерной колбе емкостью 100 мл, раствор МХС концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М готовили растворением навески 0.0200 г в этаноле («Био-ФармКомбинат», Россия) в такой же мерной колбе. Раствор ЦА концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М получали растворением навески 0.1258 г в этаноле в мерной колбе емкостью 50 мл. Необходимые значения величин рН создавали универсальным буферным раствором, а также добавлением необходимого количества 0.01 М HCl с контролем по рН-метру. Для приготовления универсальных буферных растворов использовали 0.04 М растворы ортофосфорной («хч», «Компонент-Реактив», Россия), уксусной («хч», ООО «НеваРеактив», Россия) и борной («осч», «Реахим», Россия) кислот, к смеси которой добавляли 0.2 М раствор NaOH («чда», «Лабтех», Россия) [20]. Буферные растворы хранили в полиэтиленовых ёмкостях (PE-HD, полиэтилен высокой плотности, низкого давления) объемом 0.5 л.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре РВ-2201 («SOLAR», Беларусь) в кварцевых кюветках $l = 10$ мм (Китай). Значения кислотности среды регистрировали на рН-метре «АНИОН-7000» с комбинированным стеклянным электродом «ЭСК-10601» («Инфраспак-Аналит», Россия). Для взвешивания использовали

весы HR-200 («A&D», Япония) с погрешностью 0.0001 г. Аликвоты растворов отбирали дозаторами переменного объема в диапазоне 20–5000 мкл, фирмы «НТМЛ» (Польша) и «SartoriusBiohit» (Финляндия) с1-канальными полипропиленовыми наконечниками для дозаторов, объемами 20–1000 мкл («Ахуген Scientific», США и «Термо Фишер Сайентифик», Россия). Для перемешивания растворов применяли ультразвуковую ванну УЗВ-2,8 («ПКФ «Сапфир», Россия) с рабочей частотой 35 кГц, а также магнитную мешалку («НПО Экрос», (Россия). Реагенты перед использованием сушили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5 (SNOL 67/350, Латвия).

Результаты и их обсуждение

Несмотря на активное применение ЛГ и МХС в фотометрическом и люминесцентном анализе, а также в качестве индикаторов в комплексонометрии для определения Al, Ga, In, Sc, Nb, Bi, W, Ge, Ni, Zn, Pd, Ca, Mg [21–25], сведения о протолитических равновесиях в растворах ЛГ и МХС единичны и противоречивы [25–28]. В связи с этим на первом этапе нами изучены протолитические свойства обоих реагентов в универсальных буферных растворах при варьировании кислотности растворов через 0.2–0.3 единицы рН.

Спектры поглощения и протолитические свойства ЛГ и МХС

Спектры поглощения ЛГ приведены на рис. 2. Видно, что в спектре ЛГ в интервале рН 2–10 наблюдаются 3 группы полос, имеющих

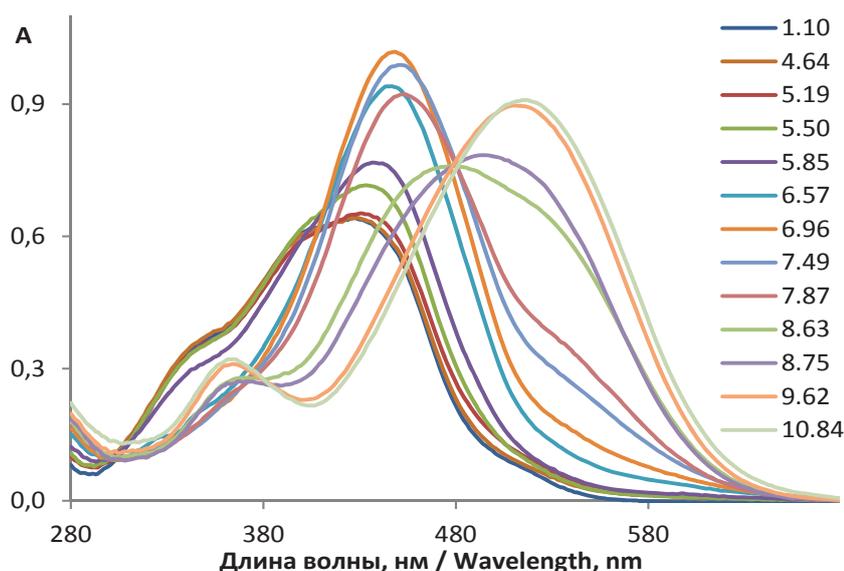


Рис. 2. Влияние рН на спектры поглощения ЛГ, $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)
Fig. 2. Effect of рН on the absorption spectra of LG, $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ М (color online)



разные максимумы поглощения и форму. В интервале pH 1–5 спектры поглощения (форма H_3R^+ , $\lambda_{\text{max}} = 427 \text{ nm}$) не изменяются; в этих условиях диссоциирована только сульфогруппа, рК которой, согласно данным литературы, находится вблизи pH 1 [29]. В интервале pH 5.5–7.0 максимум сдвигается до 448 nm (H_2R^{2+}) и растет интенсивность поглощения, связанная с диссоциацией ОН-группы резорцинового кольца, находящейся в *n*-положении к азогруппе [27]. Диссоциация этой группы, вероятно, сопровождается смещением таутомерного азо-хинонгидразонного равновесия, поэтому в спектрах поглощения ЛГ в этом интервале pH отсутствует изобестическая точка [30]. При дальнейшем увеличении pH спектр снова сдвигается в батохромную область и имеет максимум при 515 nm (HR^{3-}), что вызвано диссоциацией ОН-группы, находящейся в бензольном кольце вместе с сульфогруппой и атомом хлора. В этом случае в спектрах четко

видна изобестическая точка при 479 nm и одновременно появляется новая малоинтенсивная полоса с максимумом при 361 nm. Спектральные характеристики этих полос и рассчитанные значения рК ЛГ приведены в таблице. Полученные нами спектральные и кислотные характеристики для ЛГ и МХС с одними данными литературы не совпадают [25, 28], но другим хорошо соответствуют [31].

Спектры поглощения МХС представлены на рис. 3. Число ОН-групп в МХС меньше, поэтому в спектре присутствуют только две высокоинтенсивные полосы с максимумами при 496 nm (H_2R^+) (с гипсохромным плечом при 420 nm, обусловленным таутомерией) и 580 nm (HR^{2-}) (с гипсохромным малоинтенсивным максимумом при 385 nm) и изобестической точкой при 533 nm. Спектральные характеристики этих полос и рассчитанные значения рК ОН-группы бензольного кольца МХС приведены в таблице.

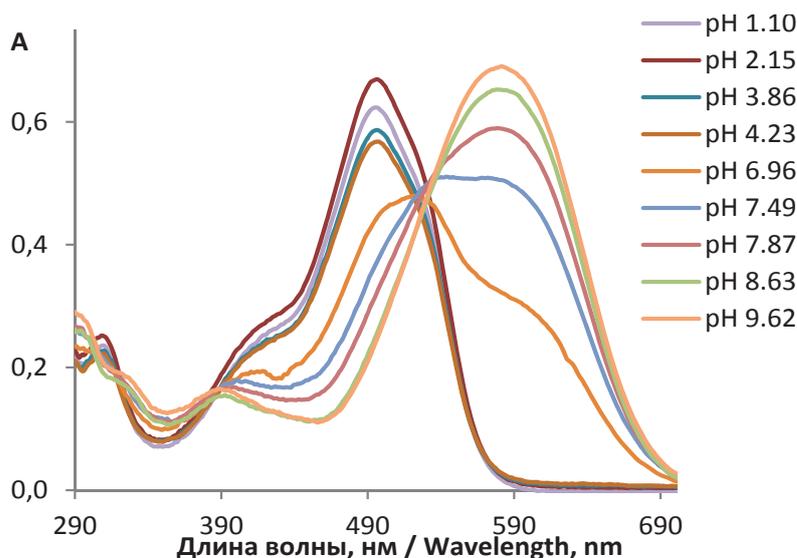


Рис. 3. Влияние pH на спектры поглощения МХС, $C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (цвет онлайн)
 Fig. 3. Effect of pH on the absorption spectra of MHS, $C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (color online)

Результаты расчета рКа МХС и ЛГ в присутствии ЦА и ЦП
The results of the calculations of the pKa for MHS and LG, in the presence of both CA and CP

Реагент / Reagent	λ_{max} , nm / λ_{max} , nm		λ_{max} , $R_{\text{ЦП}}$, nm / λ_{max} , R_{CP} , nm [17]		λ_{max} , $R_{\text{ЦА}}$, nm / λ_{max} , R_{CA} , nm		рК _{лит} / рК _{lit}		рК _{эсп} / рК _{exp}		рК _{ЦП} / рК _{CP}		рК _{ЦА} / рК _{CA}	
	МХС / MHS	580		680	630	5.2	7.6	7.16 ± 0.12		5.11 ± 0.12		3.2 ± 0.4		
ЛГ / LG	428	444	458	600	463	547	6.31	8.86	5.9±0.2	8.21±0.12	4.3±0.2	7.2±0.2	–	5.9±0.1



Влияние ЦА на спектры поглощения и протолитические свойства ЛГ и МХС

Протонированная форма ЦА может образовывать с отрицательно заряженными сульфогидрокси группами ЛГ и МХС нейтральные гидрофобно-гидратированные ионные ассоциаты $R\text{-CA}^+$, $R^2\text{-(CA)}_2^{2+}$ и $R^3\text{-(CA)}_3^{3+}$, которые выпадают в осадок, но растворяются при небольшом избытке ПАВ. Взаимодействие катиона ЦА по сульфогруппе обоих реагентов, имеющей изолированную π -систему, не изменяло их спектры поглощения и выражалось только в образовании коллоидного раствора гидрофобного ионного ассоциата $R\text{-CA}^+$.

Влияние ЦА на спектры поглощения и протолитические свойства ЛГ показано на рис. 4. Взаимодействие по гидроксигруппе, как видно из рис. 4 и таблицы, приводит к батохромному

смещению максимума спектра с 448 до 462 нм, что может быть связано с образованием ионного ассоциата $R^2\text{-(CA)}_2^{2+}$ по сульфогруппе, находящейся в n -положении к азогруппе реагента. Характерно, что одновременно с этим ионным ассоциатом образуется и ионный ассоциат $R^3\text{-(CA)}_3^{3+}$, поскольку в спектре одновременно существует еще одна новая полоса с максимумом при 546 нм, которая сдвинута батохромно по отношению к диссоциированной форме HR^3 ($\lambda = 515$ нм) ЛГ. Одновременное существование двух ионных ассоциатов может быть связано с гидрофобизацией микроокружения реагента, приводящей к смещению кажущейся pK ОН-группы реагента в более кислую область, что описано ранее для взаимодействия ЛГ с ЦП [17]. Кажущиеся значения pK двух ОН-групп ЛГ в присутствии ЦА приведены в таблице.

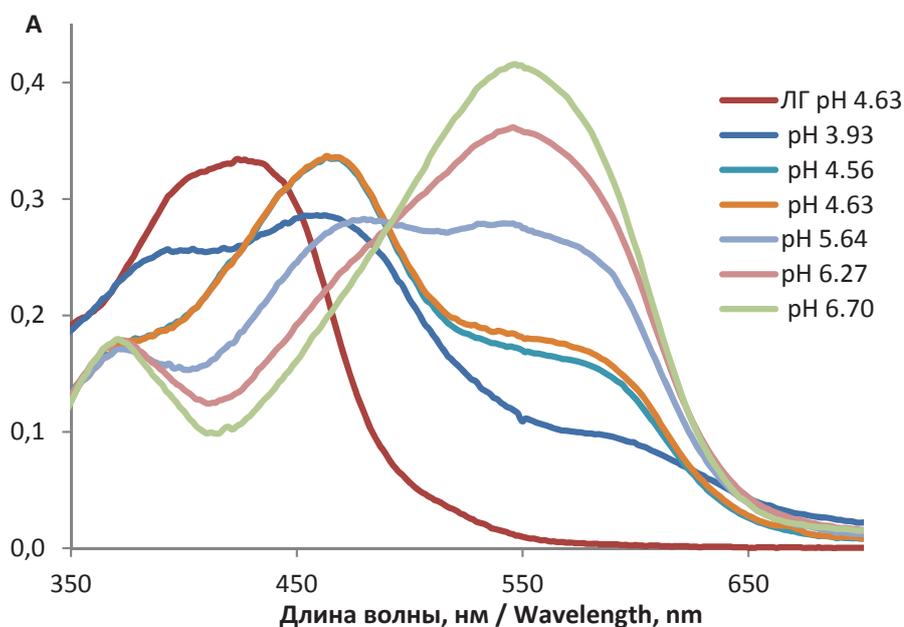


Рис. 4. Влияние pH на спектры поглощения ионных ассоциатов ЛГ-ЦА, $C_{\text{ЛГ}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ЦА}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)

Fig. 4. Effect of pH on the absorption spectra of ionic associates of LG-CA; $C_{\text{LG}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{CA}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М (color online)

Изменения в спектрах поглощения МХС в присутствии ЦА отражены на рис. 5. Видно, что до pH 2, когда диссоциирована только сульфогруппа, максимум спектра поглощения остается неизменным. В то же время взаимодействие по ОН-группе сопровождается батохромным сдвигом в спектре МХС на 50 нм, что значительно больше, чем при образовании ионного ассоциата $R^3\text{-(CA)}_3^{3+}$ для той же ОН-группы бензольного

кольца ЛГ. Необычайно сильное влияние ЦА оказывает на значение кажущейся pK диссоциации МХС, которая смещается почти на 4 единицы pH в кислую область (см. таблицу), что наблюдается чрезвычайно редко [32]. Можно предположить, что причиной такого явления может служить перенос протона с ОН-группы на аминогруппу ЦА и образование ионного ассоциата стабилизированного Н-связью.

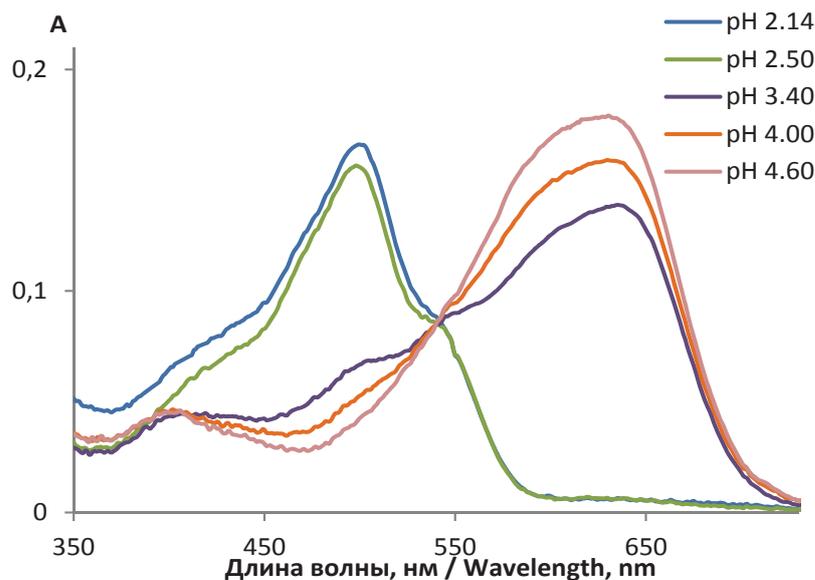


Рис. 5. Влияние pH на спектры поглощения ионных ассоциатов МХС-ЦА, $C_{\text{МХС}} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ЦА}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)
 Fig. 5. Effect of pH on the absorption spectra of ionic associates of MHS-CA; $C_{\text{MHS}} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{CA}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (color online)

Заключение

Исследование взаимодействия цетиламина с люмогаллионом и магниезоном ХС показало, что наблюдаемые изменения в спектрах поглощения имеют тот же характер, что и при образовании ионных ассоциатов этих азосоединений с катионом цетилпиридиния, однако батохромные сдвиги существенно меньше. В то же время сдвиг pK диссоциации фенольной OH-группы, находящейся вместе с сульфогруппой и атомом хлора в одном бензольном кольце, на 2–4 единицы pH в кислую область такой же значительный, как и при взаимодействии с цетилпиридинием, особенно для магниезона ХС. В связи с этим можно предположить, что на сдвиг в спектрах влияет природа катионного центра ПАВ, а сдвиг pK определяется длиной углеводородного радикала, который гидрофобизирует микроокружение моноазосоединений и который для ЦП и ЦА одинаков по величине.

Список литературы

1. Саввин С. Б., Штыков С. Н., Михайлова А. В. Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 380–389. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEN001189>
2. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679–686. <https://doi.org/10.1007/BF02827992>
3. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Белоусова В. В., Сухова Л. К., Штыков С. Н. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системах органический реагент–ион металла–ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473–1484.
4. Штыков С. Н., Паршина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.
5. Bafana A., Devi S. S., Chakrabarti T. Azo dyes: Past, present and the future // Environ. Rev. 2011. Vol. 19. P. 350–370. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
6. Eltaboni F., Bader N., El-Kailany R., Elsharif N., Ahmida A. Chemistry and applications of azo dyes: A comprehensive review // J. Chem. Rev. 2022. Vol. 4, № 4. P. 313–330. <https://doi.org/10.22034/jcr.2022.349827.1177>
7. Амелин В. Г., Третьяков А. В. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 8. С. 829–837. <https://doi.org/10.1023/A:1025031510057>
8. Mirza A., King A., Troakes C., Exley C. The identification of aluminum in human brain tissue using lumogallion and fluorescence microscopy // J. Alzheimer Disease. 2016. Vol. 54. P. 1333–1338. <https://doi.org/10.3233/JAD-160648>
9. Mile I., Svensson A., Darabi A., Mold M., Siesjö P., Eriksson H. Al adjuvants can be tracked in viable



- cells by lumogallion staining // *J. Immunol. Methods*. 2015. Vol. 422. P. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jim.2015.04.008>
10. Mold M., Eriksson H., Siesjö P., Darabi A., Shardlow E., Exley C. Unequivocal identification of intracellular aluminium adjuvant in a monocytic THP-1 cell line // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. ID 6287. <https://doi.org/10.1038/srep06287>
 11. Reichert K. P., Pillat M. M., Schetinger M. R. C., Botari N. B., Palma T. V., Assmann C. E., Gutierrez J. M., Henning Ulrich H., Andrade C. M., Exley C., Morsch V. M. M. Aluminum-induced alterations of purinergic signaling in embryonic neural progenitor cells // *Chemosphere*. 2020. Vol. 251. ID 126642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126642>
 12. Kataoka T., Mori M., Nakanishi T. M., Matsumoto S., Uchiyama A. Highly sensitive analytical method for aluminum movement in soybean root through lumogallion staining // *J. Plant Res.* 1997. Vol. 110. P. 305–309. <https://doi.org/10.1007/BF02524927>
 13. Mendecki L., Granados-Focil S., Jendrlin M., Mold M., Radu A. Self-plasticized, lumogallion-based fluorescent optical sensor for the determination of aluminium (III) with ultra-low detection limits // *Anal. Chim. Acta*. 2020. Vol. 1101. P. 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.021>
 14. Иванов В. М., Дегтярёв М. Ю. Фотометрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама (VI) с о,о'-диоксиазосоединениями // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42, № 2. С. 270–272.
 15. Ishibashi N., Kina K. Sensitivity enhancement of the fluorometric determination of aluminum by the use of surfactant // *Anal. Lett.* 1972. Vol. 5, № 9. P. 637–641. <https://dx.doi.org/10.1080/00032717208064341>
 16. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н., Денисенко В. П. Повышение чувствительности флуоресцентных реакций комплексообразования алюминия, галлия и индия с люмогаллионом ИРЕА с помощью катионного ПАВ // *Укр. хим. журн.* 1980. Т. 46, № 2. С. 200–204.
 17. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Ассоциаты некоторых азосоединений с длинноцепочечными четвертичными аммониевыми солями и применение их в анализе органических реагентов // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33, № 5. С. 865–870.
 18. Штыков С. Н., Окунев А. В., Сафарова М. И. Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-(фенилазо)-1-нафтолов в мицеллярных растворах неионных ПАВ // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 11. С. 1154–1161.
 19. Саввин С. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Штыков С. Н., Соколов А. Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами // *Журн. аналит. химии*. 1981. Т. 36, № 5. С. 850–859.
 20. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1989. 448 с.
 21. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М. : Химия, 1980. 448 с.
 22. Dictionary of analytical reagents / eds. A. Townshend, D. T. Burns, Ryszard Lobinski, E. J. Newman, G. Guilbault, Z. Marczenko, H. Onishi. Dordrecht : Springer-Science+Business Media, 1993. 1391 p.
 23. Индикаторы : в 2 т. Т. 1 / под ред. Э. Бишопа. М. : Мир, 1976. 496 с.
 24. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами. Сообщение 20. Взаимодействие германия (IV) с 2,2'-диокси- и 2,2',4'-триоксиазосоединениями // *Журн. аналит. химии*. 1969. Т. 24, № 10. С. 1559–1563.
 25. Ахмедли М. К., Гамбаров Д. Г. Фотометрическое исследование соединений скандия с магнием и разработка методики определения его // *Учен. зап. Азербайджан. гос. ун-та. Сер. хим.* 1966. № 4. С. 19–22.
 26. Алимарин И. П., Хань Си-и. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ниобия при помощи люмогаллиона // *Журн. аналит. химии*. 1963. Т. 18, № 1. С. 82–87.
 27. Салихов В. Д., Ямпольский М. З. Спектрофотометрическое изучение люмогаллиона и его комплекса с галлием // *Журн. аналит. химии*. 1965. Т. 20, № 12. С. 1299–1305.
 28. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Константы диссоциации некоторых 2,2'-диоксиазосоединений в растворах с ионной силой 1,0 // *Журн. физ. химии*. 1968. Т. 42, № 11. С. 2957–2959.
 29. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid-base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry // *J. Appl. Spectrosc.* 2018. Vol. 85, № 1. P. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
 30. Лозинская Е. Ф., Дедков Ю. М. Протолитические свойства некоторых реагентов – азозамещенных АШ-кислоты // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 8. С. 874–880. <https://doi.org/10.1134/S1061934807080163>
 31. Nadzhafova O. Yu., Zaporozhets O. A., Rachinska I. V., Fedorenko L. L., Yusupov N. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods // *Talanta*. 2005. Vol. 67. P. 767–772. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.002>
 32. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1989. Vol. 30. P. 1–30. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(89\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(89)80002-8)

References

1. Savvin S. B., Shtykov S. N., Mikhailova A. V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis.



- Rus. Chem. Rev., 2006, vol. 75, no. 4, pp. 341–349. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
- Shtykov S. N. Surfactants in analysis: Progress and development trends. *J. Anal. Chem.*, 2000, vol. 55, no. 7, pp. 608–614. <https://doi.org/10.1007/BF02827992>
 - Savvin S. B., Chernova R. K., Belousova V. V., Sukhova L. K., Shtykov S. N. On the mechanism of action of cationic surface-active substances (SAS) in organic reagent-metal ion-SAS systems. *J. Anal. Chem.*, 1978, vol. 33, no. 8, pp. 1473–1484 (in Russian).
 - Shtykov S. N., Parshina E. V. Microenvironments and properties of organic reagents in solutions of surfactants. *J. Anal. Chem.*, 1995, vol. 50, no. 7, pp. 740–746 (in Russian).
 - Bafana A., Devi S. S., Chakrabarti T. Azo dyes: Past, present and the future. *Environ. Rev.*, 2011, vol. 19, pp. 350–370. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
 - Eltaboni F., Bader N., El-Kailany R., Elsharif N., Ahmida A. Chemistry and applications of azo dyes: A comprehensive review. *J. Chem. Rev.*, 2022, vol. 4, no. 4, pp. 313–330. <https://doi.org/10.22034/jcr.2022.349827.1177>
 - Amelin V. G., Tret'yakov A. V. Adsorption-bonded azo reagents in chemical tests based on the principles of precipitation paper chromatography. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 8, pp. 740–747. <https://doi.org/10.1023/A:1025031510057>
 - Mirza A., King A., Troakes C., Exley C. The identification of aluminum in human brain tissue using lumogallion and fluorescence microscopy. *J. Alzheimer Disease*, 2016, vol. 54, pp. 1333–1338. <https://doi.org/10.3233/JAD-160648>
 - Mile I., Svensson A., Darabi A., Mold M., Siesjö P., Eriksson H. Al adjuvants can be tracked in viable cells by lumogallion staining. *J. Immunol. Methods*, 2015, vol. 422, pp. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jim.2015.04.008>
 - Mold M., Eriksson H., Siesjö P., Darabi A., Shardlow E., Exley C. Unequivocal identification of intracellular aluminium adjuvant in a monocytic THP-1 cell line. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, ID 6287. <https://doi.org/10.1038/srep06287>
 - Reichert K. P., Pillat M. M., Schetinger M. R. C., Bottari N. B., Palma T. V., Assmann C. E., Gutierrez J. M., Henning Ulrich H., Andrade C. M., Exley C., Morsch V. M. M. Aluminum-induced alterations of purinergic signaling in embryonic neural progenitor cells. *Chemosphere*, 2020, vol. 251, ID 126642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126642>
 - Kataoka T., Mori M., Nakanishi T. M., Matsumoto S., Uchiumi A. Highly sensitive analytical method for aluminum movement in soybean root through lumogallion staining. *J. Plant Res.*, 1997, vol. 110, pp. 305–309. <https://doi.org/10.1007/BF02524927>
 - Mendecki L., Granados-Focil S., Jendrlin M., Mold M., Radu A. Self-plasticized, lumogallion-based fluorescent optical sensor for the determination of aluminium (III) with ultra-low detection limits. *Anal. Chim. Acta*, 2020, vol. 1101, pp. 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.021>
 - Ivanov V. M., Degterev M. Y. The spectrophotometric and colourimetric properties of tungsten (VI) complexes with o,ó-dihydroxiazoo compounds. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 270–272 (in Russian).
 - Ishibashi N., Kina K. Sensitivity enhancement of the fluorometric determination of aluminum by the use of surfactant. *Anal. Lett.*, 1972, vol. 5, no. 9, pp. 637–641. <https://dx.doi.org/10.1080/00032717208064341>
 - Pilipenko A. T., Volkova A. I., Pshinko G. N., Denisenko V. P. Increasing the sensitivity of fluorescent reactions of the complexation of aluminum, gallium and indium with lumogallion IREA using a cationic surfactant. *Ukr. khim. zhurn.*, 1980, vol. 46, no. 2, pp. 200–204 (in Russian).
 - Savvin S. B., Chernova R. K., Shtykov S. N. Associates of some azocompounds with long-chain quaternary ammonium salt and their application in analysis of organic reagents. *J. Anal. Chem.*, 1978, vol. 33, no. 5, pp. 865–870 (in Russian).
 - Shtykov S. N., Okunev A. V., Safarova M. I. Tautomeric equilibrium in sulfo derivatives of 4-(phenylazo)-1-naphthol in micellar solutions of nonionic surfactants. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 11, pp. 1031–1037. <https://doi.org/10.1023/A:1027373003759>
 - Savvin S. B., Marov I. N., Chernova R. K., Shtykov S. N., Sokolov A. B. Electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants. *J. Anal. Chem.*, 1981, vol. 36, no. 5, pp. 850–859 (in Russian).
 - Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry. 6th ed., rev., exp.]. Moscow, Khimiia, 1989. 448 pp. (in Russian).
 - Korenman I. M. *Organicheskie reagenty v neorganicheskom sinteze* [Organic reagents in inorganic analysis]. Moscow, Khimiya, 1980. 448 p. (in Russian).
 - Townshend A., Burns D. T., Lobinski Ryszard, Newman E. J., Guilbault G., Marczenko Z., Onishi H., eds. *Dictionary of Analytical Reagents*. Dordrecht, Springer-Science+ Business Media, 1993. 1391 p.
 - Bishop E., ed. *Indicators: in 2 vols. Vol. 1*. Oxford, Pergamon Press, 1972. 496 p.
 - Nazarenko V. A., Flyantikova G. V. Study of the chemistry of reactions of ions of multivalent elements with organic reagents. Communication 20. Interaction of germanium (IV) with 2,2'-dioxy- and 2,2'4'-trioxyazo compounds. *J. Anal. Chem.*, 1969, vol. 24, no. 10, pp. 1559–1563 (in Russian).
 - Akhmedli M. K., Gambarov D. G. Photometric study of scandium compounds with magnezon and development of a method for scandium determination. *Uchenye zapiski Azerbaijan State Univ. Ser. Chem.*, 1966, no. 4, pp. 19–22 (in Russian).
 - Alimarin I. P., Han Si-i. Extraction-spectrophotometric determination of niobium using lumogallion. *J. Anal. Chem.*, 1963, vol. 18, no. 1, pp. 82–87 (in Russian).



27. Salikhov V. D., Iampol'skii M. Z. Spectrophotometric study of lumogallion and its complex with gallium. *J. Anal. Chem.*, 1965, vol. 20, no. 12, pp. 1299–1305 (in Russian).
28. Manjgaladze O. V. Nazarenko V. A. Dissociation constants of some 2,2'-dioxyazo compounds in solutions at an ionic strength of 1.0. *Russian J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 42, no. 11, pp. 2957–2959 (in Russian).
29. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid–base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry. *J. Appl. Spectrosc.*, 2018, vol. 85, no. 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
30. Lozinskaya E. F., Dedkov Yu. M. Protolytic properties of some reagents – H-acid azo derivatives. *J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 8, pp. 788–793. <https://doi.org/10.1134/S1061934807080163>
31. Nadzhafova O. Yu., Zaporozhets O. A., Rachinska I. V., Fedorenko L. L., Yusupov N. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods. *Talanta*, 2005, vol. 67, pp. 767–772. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.002>
32. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1989, vol. 30, pp. 1–30. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(89\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(89)80002-8)

Поступила в редакцию: 09.04.2024; одобрена после рецензирования 18.04.2024;
принята к публикации 22.04.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 18.04.2024;
accepted for publication 22.04.2024; published 30.09.2024