

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ХЕЛАТЫ) В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ: РАСТВОРЫ, СОРБЕНТЫ, НАНОПЛАТФОРМЫ

© 2022 г. С. Н. Штыков*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

**e-mail: shtykovsn@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 06.05.2022 г.

Кратко рассмотрены периоды столетней истории применения координационных соединений (хелатов) на основе хромофорных органических реагентов (ОР) для спектрофотометрического и люминесцентного определения ионов металлов. Показано, что можно выделить четыре периода: выявление эффективности, синтез первых ОР для определения металлов и разработка основ теории их действия; период направленного синтеза ОР, систематического изучения координационных соединений металлов с ОР и широкого применения в химическом анализе; период модификации свойств ОР в растворе и на поверхности сорбентов и период применения жидких и твердых наноплатформ, а также супрамолекулярных процессов для совершенствования свойств координационных соединений металлов с органическими аналитическими реагентами. Описаны основные достижения и области применения, характерные для каждого периода.

Ключевые слова: хелаты металлов, история, применение, аналитическая химия

DOI: 10.31857/S0132344X22100073

Координационные соединения, в частности хелаты металлов, находят широкое применение в промышленности, быту и сельском хозяйстве [1], при очистке воды [2], рекультивации почв [1, 3, 4], в медицине [5–7], биохимии [8], фармацевтике [9], пищевых добавках [10–12], в составе новых материалов, микроэлектронике [13] и многих других областях науки и техники. Большую роль хелаты играют в деятельности живых организмов и растений: хелатами являются гемоглобин, хлорофилл, витамин В₁₂. Уже более 100 лет хелатные координационные соединения самым широким образом применяют в аналитической химии в титриметрическом, фотометрическом, люминесцентном, атомно-абсорбционном и электрохимическом методах анализа [14–17], тест-методах [18], а также в методах маскирования, разделения и концентрирования, таких как экстракция [19], газо-жидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [20–22] и сорбционное концентрирование [23–25]. Следует отметить, что в методах молекулярной спектроскопии (спектрофотометрия и люминесценция) применяют, как правило, хелаты металлов, образованные хромофорными лигандами, в других методах определе-

ния, а также в разделении и концентрировании это условие не имеет значения.

В настоящей работе предложена периодизация исследований в области синтеза, изучения свойств и применения координационных соединений металлов в спектрофотометрическом, экстракционно-фотометрическом и люминесцентном анализе, показаны преимущества перехода от гомогенных растворов к наногетерогенным организованным растворам (нанореакторам) и от растворов к иммобилизации их на твердой поверхности включая наночастицы.

ХЕЛАТЫ МЕТАЛЛОВ В АНАЛИЗЕ – СТАНОВЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Исторический анализ исследований в области координационных соединений и их применения в аналитической химии позволяет выделить несколько периодов, не имеющих четких границ во времени, которые можно классифицировать по нескольким признакам:

– выявление эффективности, изучение и применение координационных соединений (хелатов) с индивидуальными органическими реагентами

(ОР) в водных растворах, разработка основных положений теории действия ОР;

- модификация свойств ОР использованием органических растворителей;

- модификация ОР за счет образования ионных ассоциатов ОР и хелатов с гидрофобными противоионами по аналитико-активным группам или за счет внешнесферной ассоциации, в том числе противоионами поверхностно-активных веществ (ПАВ);

- модификация посредством образования разнолигандных комплексных соединений, часто с участие лиганд-лигандного взаимодействия;

- модификация за счет иммобилизации на поверхности сорбентов;

- модификация за счет солубилизации в мицеллярных наносистемах (супрамолекулярный эффект и эффект локального изменения полярности микроокружения);

- модификация на поверхности твердых наночастиц и комбинация с квантово-размерными эффектами.

В первом периоде произошло осознание существенных преимуществ органических реагентов перед неорганическими при определении ионов металлов: яркие окраски, высокие значения молярных коэффициентов поглощения, высокая чувствительность и селективность реакций комплексообразования. Этот период характеризуется синтезом различных классов простейших ОР, изучением их реакций с ионами металлов в водных средах, разработкой теории действия ОР и формированием нового для того времени научного направления – применения ОР для определения ионов металлов (от начала до 1950-х гг.) [16, 26]. Данное направление фактически сформировалось на стыке органической, неорганической, координационной и аналитической химии. В практику химического анализа были введены такие известные реагенты, как диметилглиоксим, дифенилкарбазид, купферон, дитизон, 8-оксихинолин, *o*-фенантролин, α, α' -дипиридил, простейшие азосоединения (эриохром черный Т, арсеназо I, торон, бериллон II), производные тиомочевины, ализарина, β -дикетонов, а в конце периода и аминополикарбоновые кислоты (комплексоны). Органические реагенты применяли в реакциях комплексообразования и осаждения в растворе, а также в капельных реакциях на бумаге [26–31].

В этот период введены такие основные понятия, как функционально-аналитическая группировка (ФАГ), по которой протекает реакция комплексообразования и аналитико-активная группа (ААГ), изменяющая растворимость и окраску ОР и хелата, проанализированы основные факторы, влияющие на селективность и чувствительность определения металлов, выпущены первые монографии, посвященные теории, свойствам и при-

менению ОР, в том числе их отдельным представителям [27–31]. Большой вклад на этом этапе внесли Ф. Файгль, Р. Бельчер, Л.М. Кульберг, В.И. Кузнецов, И.М. Коренман, Н.А. Тананаев, И.П. Алимарин, А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. Л.М. Кульберг описал и систематизировал основные ФАГ и ААГ [27]. В.И. Кузнецов выдвинул идею хромофорного действия элементов и внутримолекулярного ионного состояния комплексов металлов с ОР, а также “гипотезу аналогий”, которая проводила качественную параллель между гидролизом, образованием сульфидов и аммиакатов и образованием координационных соединений с ФАГ, имеющими в своем составе атомы кислорода, серы или азота [32].

Второй период (1960-е—середина 1980-х гг.) характеризуется несколькими характерными чертами, связанными с задачей улучшения аналитических свойств ОР, как правило, за счет синтеза новых реагентов, а также модификации их свойств, связанной с переходом от водных сред к водно-органическим или полностью органическим растворителям. В этот период была синтезирована и начала широко использоваться большая группа высокоэффективных бисазосоединений (арсеназо III, хлорфосфеназо III, карбоксиарсеназо, сульфохлорфенол S, нитхромазо и другие (всего около 100 соединений этого ряда)), в которых был реализован принцип удвоения хромофорного центра [33]. Появились также новые эффективные моноазосоединения, такие как люмогаллион, пикрамин эпсилон, пикрамин Р и несколько десятков других, а также большая группа гетероциклических моноазосоединений [34]. В практику фотометрического анализа были введены реагенты трифенилметанового (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фталексоны, фенолкарбоновые кислоты) ряда [15, 35, 36], триоксифлуороны (дисульфобензилфлуорон, салицилфлуорон) и другие реагенты ксантенового ряда (пирогалловый и бромпирогалловый красный) [37]. Основными достоинствами триоксифлуоронов и галогенированных гетероциклических моноазосоединений с диэтиламиногруппой являются очень высокие молярные коэффициенты поглощения, часто достигающие $(1-4) \times 10^5$, контрастность и лучшая селективность по сравнению с классическими реагентами этого класса [34, 37]. Это был период широкого исследования ОР по всему миру, внедрения их в практику аналитических лабораторий и решения актуальных практических народно-хозяйственных и оборонных задач нашей страны, в частности разработки методов определения урана, тория, трансплутониевых элементов и тугоплавких металлов [14, 15, 35–43].

Применение метода ЯМР позволило уточнить формулы, строение самих органических реагентов и их координационных соединений с ионами металлов [44–46]. Широкое распространение по-

лучили квантово-химические методы расчета характеристик ОР и их хелатов, идея квантово-химического конструирования фотометрических реагентов, обладающих предельно максимальными фотометрическими характеристиками [47].

Большое внимание к органическим реагентам в этот период во всем мире выражается в том, что вопросы номенклатуры, классификации и применения ОР рассматривала специальная комиссия ИЮПАК [48, 49], в ГЕОХИ РАН была создана лаборатория органических реагентов, их синтезом занимались в НИОПИК, ИРЕА, появились справочники, содержащие сведения о сотнях органических реагентов на ионы металлов [50, 51] и большое число монографий [14, 19, 20, 33–42, 44–47, 52–56]. Большой вклад на этом этапе в синтез и исследование новых реагентов и их комплексообразующих свойств внесли С.Б. Саввин, В.И. Кузнецов, Ю.М. Дедков, А.М. Лукин, Н.Н. Басаргин. Наряду с цветными реакциями органические реагенты и их координационные соединения прочно вошли и в практику люминесцентного анализа [57–59]. В люминесцентном анализе получили распространение реагенты класса гидроксифлавонов, оснований Шиффа, гидразонов, моноазосоединений, производных 8-гидроксихинолина, фенилфлуорона, антрахинона, а в экстракционном варианте — родамины.

Основным мотивом замены водных сред водно-органическими и неводными средами в данном периоде было устранение конкурирующей координации ионом металлов молекул воды. Оказалось, что этот эффект сопровождается целым рядом других изменений: улучшением растворимости реагентов (особенно гидрофобных), изменением протолитических, таутомерных равновесий, а также условий гидролиза, сольватации иона металла, кинетики и термодинамики реакций комплексообразования [33, 60, 61]. Использование органических растворителей в ряде случаев позволило получить много интересных аналитических реакций, сопровождаемых яркими изменениями в спектрах поглощения хелатов металлов с азосоединениями [33, 34, 62]. Описаны три типа цветных реакций металлов с бисазосоединениями, которые позволили улучшить как чувствительность, так и селективность определений ряда ионов металлов [63]. Новые возможности в плане селективности и контрастности реакций ионов металлов с ОР дал прием, основанный на использовании сильноокислых сред [64].

Систематические исследования показали, что одни и те же ОР в разных растворителях способны радикально изменять свои свойства (протолитические, таутомерные, окислительно-восстановительные, донорно-акцепторные, комплексообразующие, растворимость и т.д.), а следовательно, чувствительность, избирательность, контрастность

и скорость протекания аналитических реакций и давать совершенно разные продукты комплексообразования [16]. Выяснилось, что модифицирующий растворитель является не только средой, в которой протекают реакции, но и их активным участником. Его влияние на химический процесс определяется, прежде всего, двумя важнейшими характеристиками: донорно-акцепторными свойствами и диэлектрической проницаемостью среды. Эти факторы, согласно [65], создают возможность управлять химическим процессом, главным образом, за счет изменения характера сольватации как ОР, так и иона металла.

В этот период получило развитие другое направление модификации свойств ОР и их комплексов, посвященное применению в анализе координационных соединений с разными металлами и разными лигандами [66, 67]. Цель применения разнолигандных комплексных соединений также заключалась в вытеснении молекул воды из координационной сферы иона металла. Авторы [66] относят к разнолигандным и внешнесферным комплексы [68]. Комплексообразование в таких системах сопровождалось бато- и гиперхромными эффектами, а также лучшей экстрагируемостью хелата металла. В этот период для модификации свойств ОР применяли образование гидрофобных ионных ассоциатов с крупными противоионами органических соединений, например катионами тетрабутиламмония, триоктиламмония, дифенил- или трифенилгуанидиния, тетрафенилфосфония, анионами тетрафенилбората, нафталинсульфоната или анионами кислотных красителей — бромфенолового синего [16, 19, 56]. Наиболее многочисленными примерами использования ионных ассоциатов в 1960–1980 гг. стали экстракционные системы, в теорию и применение которых большой вклад внес Ю.А. Золотов [19, 56].

МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ — НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В третьем периоде (середина 1980-х–1990-е гг.) исследования были сосредоточены на модификации свойств ОР и координационных соединений с их участием. Для этого появилась веская причина. Так, сравнение результатов обширных исследований органических реагентов и условий их комплексообразования с ионами металлов показало, что, несмотря на теоретически безграничную возможность конструирования новых органических соединений, которые в принципе могут быть использованы в качестве ОР, существует лишь несколько десятков классов химических соединений, эффективность действия представителей которых в качестве ОР нашла всеобщее признание [16]. Это связано с обязательным наличием в составе ОР функционально-аналитических групп, которые и определяют возможность взаимодействия

ОР с ионами металлов с последующим измерением соответствующего аналитического сигнала. Известны и описаны десятки, но не сотни таких ФАГ. В итоге дальнейшее развитие получила идея улучшения условий образования и свойств координационных соединений за счет модификации ОР в растворе или иммобилизации их на поверхности различных неорганических или полимерных сорбентов [16, 69]. Целями иммобилизации ОР на поверхности явились индивидуальное или групповое концентрирование металлов перед определением физическими методами, например ИСП-АЭС или ИСП-МС, использование иммобилизованных ОР в методе твердофазной фотометрии и в химических сенсорах или тест-методах.

Прежде всего следует определить, что понимают под термином “модификация”. В [16] дано определение модификации, согласно которому это “усложнение реагента без изменения его химического строения, но с изменением его аналитических свойств, т.е. это направленное изменение свойств, не связанное с образованием новых индивидуальных химических соединений”. Тогда основной признак модифицированного реагента — это обратимость операции модификации, т.е. распад на исходные составляющие при изменении условий, например рН среды, разбавлении раствора, замене растворителя и т.д. [69]. В этом случае модификацией в растворе можно считать изменение сольватации ОР (и иона металла) при частичной или полной замене растворителя, образование ионных ассоциатов по аналитико-активным группам или аддуктов, например со вторым лигандом, образование разнолигандных координационных соединений. Необходимо отметить, что модификацию ОР в плане образования ионных ассоциатов эпизодически использовали в первом и втором периодах для осаждения или экстракции хелатов, однако только в третьем периоде перешли к расширению форм модификации и активному ее применению для изменения свойств ОР.

К новым формам модификации в этом периоде можно отнести использование ионных ассоциатов ОР и хелатов металлов с длинноцепочечными (C_{12} – C_{16}) поверхностно-активными веществами (ПАВ), чаще катионными (КПАВ) [16, 70] и водорастворимыми полимерными полиэлектролитами [16, 71]. Образование ионных ассоциатов P^{+} КПАВ способствовало не только гидрофобизации реагента и хелата в целом, но главным образом изменению типа их гидратации с гидрофильного на гидрофобный и, как следствие, дегидратации иона металла в хелате и увеличению числа координированных им лигандов ОР [72–75]. В результате в спектрах поглощения ОР и хелатов были обнаружены значительные бато- и гиперхромные эффекты, т.е. улучшилась контрастность цветных

реакций образования хелата и чувствительность определения ионов металлов [70, 75]. Установили, что аналитические реакции элементов с реагентами, модифицированными ПАВ, существенно превосходят лучшие из ранее известных реакций по своей чувствительности, избирательности и контрастности. При этом, если для классических противоионов, например катиона дифенилгуанидина, требовался его 10–100-кратный избыток, то в случае КПАВ для проявления эффекта достаточно 3–5-кратного избытка. Наиболее изучены и наибольшие аналитические эффекты обнаружены для реагентов классов сульфоталеинов (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фталексоны), фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (хромазурол С, эриохромцианин Р, эриохромазурол В, сульфохром), триоксифлуоронов (дисульфобензилфлуорон, салицилфлуорон) и других реагентов ксантенового ряда (пирогалловый и бромпирогалловый красный), а также некоторых других классов ОР [70].

Модифицирующее действие таких ионов ПАВ проявляется при их взаимодействии с ОР по аналитико-активной, обычно сульфогруппе, что не создает конкуренции комплексообразованию иона металла с ФАГ реагента. Это дает возможность создавать из числа известных ОР большое количество практически новых, более эффективных модифицированных реагентов, обладающих исключительным комплексом химико-аналитических свойств. Таким образом, этот путь характерен для ионогенных ПАВ и имеющих противоположный заряд хромофорных полидентатных хелатообразующих реагентов.

Выявлены *четыре особенности комплексообразования*, свойственные лигандам, модифицированным ПАВ. Это увеличение числа координированных лигандов в аналитических формах, многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов, активация комплексообразования в сильноокислых средах, повышение устойчивости хелатов. Упоминается и о пятом эффекте — расширении плато рН комплексообразования в кислую или щелочную области [70, 76, 77].

Отличие *полиэлектролитов* от растворов ПАВ состоит в отсутствии пенообразования в растворе и образования осадков, что немаловажно для фотометрических определений. Гидрофобные и нерастворимые в воде ОР сольбилизируются полимером в результате гидрофобного взаимодействия с его неполярным углеводородным скелетом и электростатических взаимодействий между заряженными группами. Поскольку при сольubilизации нейтральных молекул ОР заряженные катионные центры полиэлектролита не блокированы, то как он сам, так и продукт его взаимодействия с реагентом не теряют своих исходных свойств и оста-

ются хорошо растворимыми в воде. При этом, если функционально-аналитические группы ОР, ответственные за комплексообразование с ионами металлов, также не блокированы, то модифицированный ОР не теряет своих химико-аналитических свойств и цветная реакция, которая определяет аналитическую ценность ОР, сохраняется. Как при модификации ПАВ, так и полиэлектролитами наблюдается рост константы устойчивости модифицированного хелата [16].

Модификация посредством *иммобилизации ОР на твердой поверхности* чрезвычайно многофакторна как по отношению к природе сорбента, механизму сорбции, так и применению этого явления в анализе [16, 23, 24, 69, 78–81]. Сорбенты модифицируют комплексообразующими реагентами в динамическом либо статическом режимах, или реагенты предварительно прививают к их поверхности. В качестве сорбентов используют неорганические оксиды, среди которых лидером по использованию является кремнезем, различные формы углеродных материалов, включая его наноразмерные формы, а также различные виды природных и синтетических сорбентов, подробно рассмотренных в монографии [80].

В этот период широкое распространение получили кремнеземы с нековалентно иммобилизованными аналитическими реагентами, а также ксерогели, органические реагенты в которых находятся не только на поверхности, но и распределены по всему объему, поскольку вводятся на стадии их получения в ходе золь-гель процесса, чаще на основе прозрачных диоксидов кремния, титана, алюминия. Получены пленки ксерогелей на основе диоксида кремния, модифицированные десятками ОР, например азосоединениями, реагентами фталеинового, сульфопфталеинового рядов, флавоноидами, порфиринами, диметилглиоксимом и другими реагентами, включая ферменты и антитела [18, 23, 80, 82]. Наиболее широкое применение такие ксерогели нашли в сенсорах и биосенсорах, в том числе в технологии молекулярного импринтинга [83, 84].

Органические полимерные сорбенты чрезвычайно разнообразны. Среди них широко известны хелатообразующие сорбенты, синтез, свойства и применение которых рассмотрено в монографиях [80, 81, 85]. Их высокая избирательность при сорбции металлов обеспечивалась природой функциональных групп и условиями сорбции. Преимущество сорбентов на основе целлюлозы состоит в легкости их импрегнирования растворами групповых или селективных органических реагентов, таких как триоксифлуороны, азосоединения, дитизон, нитрозофталины, диметилглиоксим и другие [18, 86–92]. На их основе создано большое число тест-систем на бумаге для определения металлов [18, 86]. Кроме целлюлозы орга-

нические реагенты иммобилизуют на сополимере стирола с дивинилбензолом, сверхсшитом полистироле, полиметилметакрилате, политетрафторэтилене, полиуретане [80]. В последнее время особенно широкое распространение получили пенополиуретаны [93], исследования по которым обобщены в монографии [94]. Таким образом органические реагенты, иммобилизованные на твердой фазе, и их координационные соединения нашли новые области применения, получили вторую жизнь.

ХЕЛАТЫ НА НАНОПЛАТФОРМАХ

В четвертом периоде (с конца XX в. до настоящего времени) основным направлением модификации ОР и их хелатов стала их солиобилизация и иммобилизация в/на различных нанообъектах, используемых в качестве нанолатформ. Это связано с тем, что в конце XX и в начале XXI в. всеобщее внимание исследователей, в том числе аналитиков, привлекли жидкие и твердые нанообъекты, которые вместе с нанотехнологиями составили предмет нового направления в анализе – наноаналитики [95, 96]. Появление нанообъектов и нанотехнологий привело к применению в аналитической химии новых физических эффектов, принципов, подходов, новых вариантов известных методов, появлению новых видов закономерностей, необходимых для развития теории и практики химического анализа [97].

Жидкие наносистемы (мицеллы, микроэмульсии, липосомы, везикулы, циклодекстрины, каликсарены и др.) образуют с основным растворителем так называемые *организованные среды* или растворы, которые гомогенны и однофазны в макромасштабе, но микрогетерогенны и двухфазны на наноуровне [95–99]. Мицеллы и микроэмульсии можно отнести к наиболее типичным наноструктурам, как с точки зрения размера (от трех до нескольких десятков нм), так и их уникальных характеристик и свойств. Термин “наноструктура” приобретает для мицелл подлинный смысл, так как они не имеют макроскопических аналогов и могут существовать в растворе только в наноразмерном состоянии [95–97]. Важнейшим достоинством мицеллярных систем является возможность управлять их составом, свойствами поверхности раздела с растворителем и гидрофобного (гидрофильного) ядра, изменяя ионную силу раствора, концентрацию ПАВ, природу гидрофильных и гидрофобных групп, добавляя так называемые ко-ПАВ (короткоцепочечные спирты или амины). Это позволяет дополнительно регулировать характеристики реакций комплексообразования в различных методах анализа. Влияние ионной силы раствора ярко продемонстрировано на примере хелатов хромазурола С и сульфохрома с рядом ионов металлов [100].

Принципиальное отличие микрогетерогенных жидких организованных сред от привычных для нас гомогенных растворов состоит также в том, что определяющую роль в них играет локальный эффект, основанный на солубилизации (растворении) гидрофильных и гидрофобных молекул ОР и хелатов в нанобъеме мицеллярной системы [98, 99]. В этом случае изменение свойств и реакционной способности органических реагентов обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем объеме растворителя, среда которого фактически не меняется. Это принципиально отличает от замены воды на органический растворитель, когда среда меняется во всем объеме раствора, как это происходило в конце второго и третьем периодах при модификации свойств хелатов. Если аналитическая реакция протекает не в основной массе растворителя, а в такой наноразмерной псевдофазе, то последнюю называют микрореактором или нанореактором [99].

Второе отличие мицеллярных систем заключается в микрогетерогенности среды внутри нанореактора в направлении от межфазной поверхности раздела с водой (или другим растворителем) к его центру, выражающейся в резком изменении физико-химических свойств среды в микроокружении солубилизированной молекулы реагента и хелата и физико-химических свойств компонентов реакции, и продукта взаимодействия. С применением различных молекулярных зондов показано, что эффективная диэлектрическая проницаемость среды внутри мицеллы изменяется от 60 до 10 единиц в центре ее ядра, в то время как на ее поверхности она близка к 80 [101].

Третье отличие микрогетерогенных организованных сред от макрогетерогенных включает способность сближать и концентрировать компоненты аналитической реакции в нанофазе организованной системы (нанореакторе), даже если они значительно различаются по гидрофобности. Имеются способы регулирования расстояния между компонентами реакции в мицелле, что хорошо проявляется на эффектах переноса энергии в хелатах европия, тербия и других РЗЭ и сенсibilизированной флуоресценции в их бинарных и разнолигандных хелатах [102]. Следует отметить, что как образование самих мицеллярных нанореакторов, так и солубилизация в них компонентов аналитической реакции и образование хелатов происходят за счет самосборки, т.е. оба процесса имеют супрамолекулярный самоорганизующийся характер, свойственный живой природе.

Показано, что солубилизация ОР в мицеллах, микроэмульсиях, циклодекстринах изменяет их протолитические, таутомерные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства [70, 103–106]. Указанные изменения, в свою оче-

редь, являются следствием изменения свойств реакционной среды (микрополярности, микрокислотности, микровязкости, диэлектрической проницаемости) в микроокружении солубилизированных реагентов и их гидратации [101]. Многочисленные применения организованных систем для модификации комплексообразующих свойств ОР в фотометрическом и люминесцентном анализе в течение 20 лет обобщены в монографии [70] и ряде обзоров [75, 77, 95–99, 107–109]. Следует отметить, что локальный эффект изменения свойств микроокружения компонентов хелата был характерен и при образовании хелатных ассоциатов по сульфогруппе органического реагента с длинноцепочечными КПАВ в водных растворах [98, 99, 101]. В последнее время появились исследования образования хелатов в монослойных ленгмюровских пленках на поверхности раздела жидкой и газовой фаз и пленках Ленгмюра–Блоджетт на твердой фазе [110].

Модификация традиционных ОР и их комплексообразование на *поверхности твердых наночастиц* систематически не изучались. Одной из причин является то, что на поверхности оксидных или металлических наночастиц сорбировали в большей степени вещества, пригодные для распознавания биомолекул, что в настоящее время является основным направлением исследований в данной области. Задачи детектирования ионов металлов отошли на второй план. Тем не менее отдельные исследования в области координационной и аналитической химии на наночастицах проводятся и имеются интересные результаты. Особенностью модификации наночастиц является то, что лиганды выполняют двойную функцию, как защиты их поверхности и предотвращения агрегации наночастиц, так и комплексообразующей способности. Для этой цели иногда используют модификацию поверхности лигандами разной природы [111].

Отмечается, что выбор лиганда существенно влияет на устойчивость наночастиц во времени, селективность и чувствительность определения с помощью такого наносенсора. Кроме того определенное значение имеет гидрофобность поверхности наночастицы. На примере наночастиц золота показано, что прогнозирование влияния компонентов монослоя на гидрофобность наночастиц является сложной задачей из-за неаддитивных, кооперативных возмущений межфазной структуры воды, которые определяют гидрофобность на нануровне [112]. Авторы этой работы предложили метод количественного определения гидрофобности наночастиц, используя для расчета локальных свободных энергий гидратации на границе раздела наночастиц и воды моделирование методом молекулярной динамики. Моделирование показало, что, как и ожидалось, гидрофобность крупных золотых наночастиц определяется главным образом

химическим составом концевых групп лиганда. Однако в случае небольших наночастиц золота длинные алкантиольные лиганды взаимодействуют с образованием анизотропных связей, что приводит к существенным пространственным вариациям гидрофобности даже для гомогенных монослойных композиций. Таким образом утверждается, что гидрофобность наночастиц определяется изменением структуры лиганда, его химического состава и размера золотого ядра, т.е. свойств одного лиганда недостаточно для характеристики гидрофобности золотых наночастиц (ЗНЧ).

Другой особенностью образования хелатов на поверхности наночастиц является источник происхождения аналитического сигнала. Чаще всего это уже привычное для исследователей изменение максимума поглощения полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастицы. Кроме этого причиной может быть изменение спектра поглощения продукта взаимодействия, появление или тушение флуоресценции, вызванные образованием хелата или его вытеснением с поверхности в раствор. Несколько примеров, связанных с образованием хелатов или других координационных соединений рассмотрено ниже.

Наибольшее число исследований посвящено синтезу, модификации и применению в анализе металлов наночастиц золота, проанализированных в обзорах [113, 114], а также серебра [115]. Следует отметить, что таких обзоров гораздо больше и в данном случае отмечены только те, в которых описано использование наночастиц с образованием координационных соединений. Приведем несколько примеров. Описана функционализация ЗНЧ 1,10-фенентролином для селективного определения лития в воде в присутствии натрия и калия, основанная на агрегации ЗНЧ, сопровождаемой сдвигом в спектре ППР [116]. Лиганды на поверхности ЗНЧ взаимодействуют с ионами лития с образованием комплекса состава 2 : 1, что сопровождается агрегацией наночастиц. Установлено, что ЗНЧ размером 4 нм более чувствительны к литию, чем размером 32 нм.

Описано модифицирование поверхности ЗНЧ порфириновым комплексом цинка и установлено, что такая наносистема позволяет определять хлорид-ионы и ионы однозамещенной фосфорной кислоты [117]. Предложен метод селективного определения ионов Cr(III) с ЗНЧ, модифицированными 5,5'-дитио-бис(2-нитробензойной кислотой), которому не мешают многие катионы [118]. Особенно много работ посвящено применению ЗНЧ для определения ртути и свинца, проанализированных в обзорах [113, 114]. Можно отметить чрезвычайно селективный метод определения ртути с применением 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [119], которому не мешают щелочные, щелочно-земельные и многие переходные тяжелые ме-

таллы, а также метод с применением в качестве лиганда 2-[3-(2-аминоэтилсульфанил)-пропилсульфанил]этиламина [120]. В итоге следует отметить, что исследования по образованию и аналитическому применению координационных соединений с применением наночастиц пока не так много.

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00267).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinto I.S.S., Neto I.F.F., Soares H.M.V.M.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 11893. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2592-6>
2. *Kryvoruchko A., Kornilovich B., Yurlova L.* // Desalination. 2002. V. 144. P. 243. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00319-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00319-3)
3. *Arwidsson Z., Elgh-Dalgren K., Von Kronhelm T. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. P. 697. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.141>
4. *Begum Z.A., Rahman I.M.M., Sawai H. et al.* // Water Air Soil Pollut. 2013. V. 224. P. 1381. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1381-4>
5. *Kontoghiorghes G.J.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2499. <https://doi.org/10.3390/ijms21072499>
6. *Hu A., Wilson J.J.* // Acc. Chem. Res. 2022. V. 55. № 6. P. 904. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00003>
7. *Timerbaev A.R., Hartinger C.G., Aleksenko S.S., Keppler B.K.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2224. <https://doi.org/10.1021/cr040704h>
8. *Kontoghiorghes G.J., Kontoghiorghes C.N.* // Cells. 2020. V. 9. № 6. 1456. <https://doi.org/10.3390/cells9061456>
9. *Sodhi R.K., Paul S.* // Cancer Therapy Oncol. Int. J. 2019. V. 14. № 2. Art. 555883. <https://doi.org/10.19080/CTOIJ.2019.14.555883>
10. *Sun X., Sarteshnizi R.A., Boachie R.T. et al.* // Foods. 2020. V. 9. 1402. <https://doi.org/10.3390/foods9101402>
11. *Wu W., Yang Y., Sun N. et al.* // Food Res. Int. 2020. V. 131. 108976. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108976>
12. *Byrne L., Hynes M.J., Connolly C.D., Murphy R.A.* // Animals. 2021. V. 11. № 6. 1730. <https://doi.org/10.3390/ani11061730>
13. *Li P., Li H.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. Art. 213988. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
14. *Инциеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979. 376 с. (*Inczyedy J.* Analytical Applications of Complex Equilibria. Budapest: Akademiai Kiado, 1976).

15. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с. (*Marszenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998).
16. *Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 380 (*Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 4. P. 341).
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEN001189>
17. *Seiny N.R., Coulibaly M., Yao A.N. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 5342.
<https://doi.org/10.20964/2016.06.61>
18. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. 2-е изд. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с. (*Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G.* Chemical Test Methods of Analysis. Elsevier. Oxford, UK, 2002).
19. *Золотов Ю.А.* Экстракция в неорганическом анализе. М.: МГУ, 1988. 84 с.
20. *Timerbaev A.R., Petrukhin O.M., Alimarin I.P., Vol'shova T.A.* // Talanta. 1991. V. 38. № 5. P. 467.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80165-V](https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80165-V)
21. *Слижков Ю.Г., Гавриленко М.А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. Томск: Изд-во Томского университета, 2000. 140 с.
22. *Кельцьева О.А., Гладилович В.Д., Подольская Е.П.* // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 1. С. 74.
23. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41 (*Zolotov Yu.A., Tsisin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. P. 37).
<https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEN000845>
24. *Цизин Г.И., Статкус М.А.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: Ленанд, 2016. 480 с.
25. *Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А.* // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238 (*Neudachina L.K., Pestov A.V., Baranova N.V., Starcev V.A.* // Analitika i Control. 2011. V. 15. № 2. P. 238).
26. *Саввин С.Б., Стрельникова Е.Б.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 4. С. 727.
27. *Кульберг Л.М.* Органические реактивы в аналитической химии. М., Л.: Госхимиздат, 1950. 260 с.
28. *Feigl F.* Chemistry of Specific Selective and Sensitive Reactions. N.Y.: Acad. Press, 1949.
29. *Берг Р.* Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1937. 300 с.
30. *Вознесенский С.А.* Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии. Л., М.: ГОНТИ, 1938.
31. *Тананаев Н.А.* Капельный метод. Качественный анализ неорганических соединений капельным методом. М.: Госхимиздат, 1954. 271 с.
32. *Кузнецов В.И.* // Успехи химии. 1952. Т. 21. № 2. С. 175.
33. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
34. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
35. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с. (*Umland F., Janssen A., Thierig D., Wünsch G.* Theorie und praktische anwendung von komplexbildnern. Frankfurt am Main: Academische Verlagsgesellschaft, 1971).
36. *Хольцбежер З., Дивиш Л., Крал М. и др.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с. (*Holzbecher Z., Diviš L., Kral M. et al.* Organická činidla v anorganické analýze. Praha: SNLT—Nakladatelství Technické Literatury, 1975).
37. *Назаренко В.А., Антонович В.П.* Триоксифлуориды. М.: Наука, 1973.
38. *Перрин Д.* Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967. 408 с. (*Perrin D.D.* Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior, and Application to Inorganic Analysis. Sydney: Intersci. Publ., 1964).
39. *Бургер К.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. 272 с. (*Burger K.* Organic Reagents in Metal Analysis. Budapest: Akadémiai Kiado, 1973).
40. *Sandell E.B., Onishi H.* Photometric Determination of Traces of Metals. Pt. 1. N.Y.: Wiley, 1978. 1085 с.
41. *Упор Э., Мохай М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с. (*Upor E., Mohai M., Novak G.Y.* Photometric Methods in Inorganic Trace Analysis. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1985).
42. *Пришибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 533 с. (*Pribil R.* Applications of EDTA and Related Compounds. Oxford, N.Y.: Pergamon Press, 1972).
43. *Золотов Ю.А.* Российский вклад в аналитическую химию. М.: ИП Лысенко А.Д. PRESS-BOOK.RU, 2017. С. 116.
44. *Маров И.Н., Костромина Н.А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 269 с.
45. *Федоров Л.А.* Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. М.: Наука, 1987. 296 с.
46. *Федоров Л.А., Ермаков А.Н.* Спектроскопия ЯМР в неорганическом анализе. М.: Наука, 1989. 296 с.
47. *Саввин С.Б., Кузин Э.Л.* Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974. 281 с.
48. *Sommer L., Ackermann G., Thorburn Burns D., Savvin S.B.* // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 2147.
<https://doi.org/10.1515/iupac.62.0024>
49. *Sommer L., Ackermann G., Thorburn Burns D.* // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 2323.
<https://doi.org/10.1351/pac199062122323>
50. *Коренман И.М.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. 448 с.
51. Dictionary of Analytical Reagents / Ed. Townshend A. N.Y.: CRC Press, 1993. 1184 p.

52. *Виноградов А.В., Елинсон С.В.* 8-Оксихинолин. М.: Наука, 1979. 329 с.
53. *Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К.* Оксимы. М.: Наука, 1977. 238 с.
54. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.* β -Дикетоны. М.: Наука, 1986. 200 с.
55. *Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С.* Гидроксамовые кислоты. М.: Наука, 1989. 312 с.
56. *Золотов Ю.А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 295 с.
57. *Божевольнов Е.А.* Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966. 415 с.
58. *Столяров К.П., Григорьев Н.Н.* Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л.: Химия, 1967. 364 с.
59. *Чернова Р.К., Петрова И.К., Кудрявцева Л.М.* Органические реагенты в флуориметрическом анализе неорганических ионов. Изд-во Саратовск. ун-та, 1982. 140 с.
60. *Burgess J.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 12. P. 1677.
<https://doi.org/10.1351/pac199163121677>
61. *Кузнецов В.В.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 9. С. 1704.
62. *Саввин С.Б., Петрова Т.В., Джераян Т.Г.* // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 8. С. 1485.
63. *Саввин С.Б., Петрова Т.В.* // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 2. С. 177.
64. *Дедкова В.П., Саввин С.Б.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 4. С. 624.
65. *Фиалков Ю.А.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
66. *Тананайко М.М., Пилипенко А.Т.* Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
67. *Лукачина В.В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. Киев: Наук. думка, 1988. 180 с.
68. *Кузнецов В.В.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 9. С. 1409.
<https://doi.org/10.1070/RC1986v055n09ABEN003223>
69. *Саввин С.Б., Михайлова А.В.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 49.
70. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
71. *Михайлова А.В., Саввин С.Б.* // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 501.
72. *Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К. и др.* // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 5. С. 850.
73. *Чернова Р.К., Амелин В.Г., Штыков С.Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1482.
74. *Цепулин В.В., Карцев В.Н., Амелин В.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 232.
75. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 8. С. 1473.
76. *Чернова Р.К., Shtykov S.N.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 335. P. 111.
77. *Чернова Р.К., Штыков С.Н., Белолипцева Г.М. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1019.
78. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702 (*Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V.* // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 7. P. 637).
79. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов М.: Наука, 1988. 268 с.
80. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
81. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
82. *Химия привитых поверхностных соединений /* Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
83. *Mujahid A., Lieberzeit P.A., Dickert F.L.* // Materials. 2010. V. 3. P. 2196.
<https://doi.org/10.3390/ma3042196>
84. *Holthoff E.L., Bright F.V.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. P. 756.
<https://doi.org/10.1021/ar700087t>
85. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 263 с.
86. *Амелин В.Г.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 9. С. 902.
87. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 9. С. 1820.
88. *Амелин В.Г., Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 411.
89. *Амелин В.Г.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 10. С. 1088.
90. *Чернова Р.К., Штыков С.Н., Аграновская Л.А., Бубело В.Д.* А.С. СССР № 1555667 // Бюл. изобр. 1990. № 13.
91. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 3. С. 247.
92. *Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б.* // Западск. лаб. Диагностика матер. 1998. Т. 64. № 12. С. 7.
93. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 180 (*Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 2. P. 159).
94. *Дмитриенко С.Г., Аяри В.В.* Пенополиуретаны: Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
95. *Штыков С.Н.* // Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Под ред. Штыкова С.Н. М.: Наука, 2015. С. 11.
96. *Shtykov S.N.* // Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry / Ed. Shtykov S. Berlin: Germany, De Gruyter, 2018. P. 32.
<https://doi.org/10.1515/9783110542011-001>
97. *Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа. Т. 3. Ч. 2 /* Под ред. Ищенко А.А. М.: Физматлит, 2020. С. 96.
98. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 679.
99. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.

100. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Малова М.И. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 707.
101. Штыков С.Н., Паршина Е.В. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 7. С. 740.
102. Smirnova T.D., Shtykov S.N., Zhelobitskaya E.A. // Phys. Sci. Rev. 2019. V. 4. № 3. Art 20189981. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-9981>
103. Штыков С.Н., Сумина Е.Г. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 697.
104. Штыков С.Н., Амелин В.Г., Сорокин Н.Н., Чернова Р.К. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 345.
105. Штыков С.Н., Окунев А.В., Сафарова М.И. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1154.
106. Бурмистрова Н.А., Муштакова С.П., Штыков С.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1386.
107. Штыков С.Н., Горячева И.Ю. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 4. С. 698.
108. Штыков С.Н. // Люминесцентный анализ / Под ред. Романовской Г.И.. М.: Наука, 2015. С. 121.
109. Егорова А.В., Скрипинец Ю.В., Александрова Д.И., Антонович В.П. // Методы и объекты хим. анал. 2010. Т. 5. № 4. С. 180.
110. Devterova J., Kirillov K., Nikolaev A. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 1127. <https://doi.org/10.3390/ma15031127>
111. Kim Y.J., Yang Y.S., Ha S.C. et al. // Sens. Actuators. B. 2005. V. 106. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.056>
112. Chew A.K., Dallin B.C., Van Lehn R.C. // ACS Nano. 2021. V. 15. № 3. P. 4534. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08623>
113. Аняри В.В., Архипова В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 4. <https://doi.org/10.7868/S0044450214010034>
114. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашкина Р.Б. и др. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 560. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004158>
115. Терентьева Е.А., Аняри В.В., Кочук Е.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 978. <https://doi.org/10.7868/S0044450217110020>
116. Obare S.O., Hollowell R.E., Murphy, C.J. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 10407. <https://doi.org/10.1021/la0260335>
117. Beer P.D., Cormode D.P., Davis J.J. // Chem. Commun. 2004. № 4. P. 414. <https://doi.org/10.1039/B313658B>
118. Dang Y.Q., Li H.W., Wang B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 7. P. 1533. <https://doi.org/10.1021/am9001953>
119. Darbha G.K., Singh A.K., Rai U.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 8038. <https://doi.org/10.1021/ja801412b>
120. Chansuvarn W., Imyim A. // Microchim. Acta. 2012. V. 176. P. 574. <https://doi.org/10.1007/s00604-001-0691-3>