

УДК 543.062:541.49

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОАКТИВНОГО ПАВ – БРОМИДА ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ – НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ CO_3^{2-} ПО ИНДИКАТОРНОЙ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Al(III) С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

© 2002 Л.И.Михайлова*, А.Б.Бланк*

Показано, что катионное ПАВ – бромид цетилпиридиния – в домицеллярных концентрациях, повышает скорость каталитической индикаторной реакции Al(III) с ксиленоловым оранжевым, катализируемой карбонат-ионами. При условии маскирования мешающих ионов введение ПАВ увеличивает чувствительность селективного определения карбонат-ионов по этой индикаторной реакции.

Ранее [1] были изучены условия каталитического определения микроколичеств CO_3^{2-} по реакции комплексобразования алюминия (III) с трифенилметановым красителем – ксиленоловым оранжевым (КО). Из литературы [2-5] известно, что добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут оказывать существенное влияние на кинетику реакций ионов металлов с хелатообразующими реагентами.

Мы изучали влияние некоторых ПАВ на скорость реакции Al(III) –КО в присутствии CO_3^{2-} . Влияние катионоактивных ПАВ исследовали на примере бромид цетилпиридиния (ЦПБ), неионогенных – тритона X-100, анионоактивных – лаурилсульфата (ЛС) и додецилбензолсульфоната (ДДБС) натрия.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реактивы и растворы: препарат КО Chemapol, очищенный методом колоночной хроматографии [6], раствор с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/ л; сульфат алюминия (III) 10-водный, ос.ч., раствор с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/ л; гликоколевый буферный раствор с pH 3.0; раствор ЦПБ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/ л; карбонат натрия безводный, ос.ч., раствор с концентрацией 100 мкг/ мл.

В сосуды-смесители с тремя отростками [7] вносили 1 мл раствора КО, 1 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 3 мл гликоколевого буферного раствора, 0.1...1 мл раствора ЦПБ а также разные количества раствора CO_3^{2-} (10 мкг/ мл), приготовленного разбавлением исходного стандартного раствора. Конечный объем раствора составлял 10 мл. Аналогично готовили серию растворов без карбонат-ионов. Сосуды выдерживали в термостате У-2 с точностью регулировки температуры ± 0.1 °C в течение 20 мин при 25°C. Затем растворы перемешивали, переносили в кювету (l=1см) и измеряли оптическую плотность комплекса $[\text{Al}_2(\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S})]^{3+}$, образующегося в слабокислой среде при избытке ионов металла, на спектрофотометре СФ-46 с термостатируемой кюветной камерой при 555 нм в течение 2–3 мин. Скорость реакции рассчитывали по методу тангенсов [8] из фотометрических данных. Скорость каталитической реакции находили как разность суммарной скорости реакции в присутствии карбонат-ионов и скорости некаталитической реакции в их отсутствие.

Результаты и их обсуждение

Мы обнаружили, что тритон X-100, ЛС и ДДБС в концентрациях $0.05 \cdot 10^{-4}$... $5 \cdot 10^{-4}$ моль/ л не оказывают существенного воздействия на кинетику реакции Al(III) – КО в присутствии CO_3^{2-} . Повышение концентрации этих ПАВ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/ л приводит к резкому снижению оптической плотности раствора комплекса, вероятно, вследствие образования мицелл указанных неионогенных и анионоактивных ПАВ и взаимодействия их с

* Институт монокристаллов НАН Украины

анионом красителя. По литературным данным [3, с.78], такое взаимодействие приводит к блокированию комплексообразующих групп КО.

Введение катионоактивного ПАВ – цетилпиридинийбромида* оказывает существенное влияние на кинетику индикаторной реакции. Как видно из рис.1, влияние ЦПБ на скорость реакции $\text{Al}(\text{III})$ с КО в присутствии CO_3^{2-} зависит от концентрации этого ПАВ. До концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (ниже ККМ) введение ЦПБ приводит к уменьшению скорости некаталитической реакции (кривая 1). Это происходит, по-видимому, вследствие образования ионных ассоциатов $(\text{ЦП}^+)_n(\text{КО})^{n-}$. При этом возрастает скорость каталитической реакции, которая достигает максимального значения при концентрации ЦПБ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривая 3).

Присутствие $5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦПБ в растворе комплекса приводит к уменьшению скорости реакции (кривые 1–3). Этот факт согласуется с литературными сведениями [3–5] о том, что в присутствии КПАВ с концентрацией, близкой к ККМ и выше, комплексообразование подавляется вследствие образования мицелл. В результате взаимодействия мицелл с анионами КО (при pH 3.0 преобладают частицы H_3R^{3-}) концентрация реакционно-способной формы реагента уменьшается и скорость образования $[\text{Al}_2(\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S})]^{3+}$ снижается.

При изучении влияния посторонних катионов на определение CO_3^{2-} по данной индикаторной реакции установлено, что в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПБ реакция более селективна, чем в отсутствие ПАВ (табл.1). Как видно из таблицы, предельное отношение «катион : CO_3^{2-} », при котором сопутствующие ионы металлов не мешают определению катализатора, в присутствии ЦПБ больше, чем без ПАВ в 1,3–2 раза, в частности, для Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} . Для маскирования мешающих ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} в концентрациях, которые больше предельных, в присутствии ЦПБ применяли $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л комплексона III.

При помощи d-маннита ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) устраняли мешающее влияние борат-ионов, катализирующих реакцию в концентрациях, сравнимых с концентрацией карбонат-ионов. На основе проведенных исследований была разработана методика селективного определения карбонат-ионов в водной среде с применением вышеуказанных маскирующих агентов. Результаты приведены в табл. 2. Предел обнаружения c_{min} и нижнюю границу определяемых концентраций c_{H} катализатора (мкг/мл) оценивали в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [9], основанными на работе Кайзера [10], по формуле:

$$c = \frac{ks_b}{S},$$

* $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Br}$, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) в чистой воде при 25 °C составляет $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л

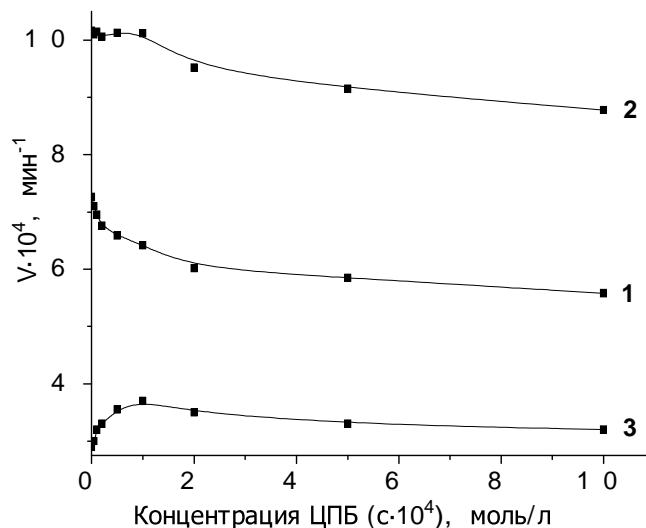


Рис.1. Изменение скорости индикаторной реакции при увеличении концентрации ЦПБ:

1 – реакция в отсутствие катализатора, 2 – реакция в присутствии 5 мкг/мл катализатора, 3 – каталитическая реакция.

Начальные концентрации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, КО – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 3.0, $t = 25^\circ\text{C}$.

где s_b – стандартное отклонение сигнала в холостых опытах; S – коэффициент чувствительности, то есть угловой коэффициент линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента. Для c_{\min} $k=3$, для c_n $k=10$. Верхнее значение диапазона определяемых концентраций находили по линейному участку градуировочного графика, построенного в координатах «скорость каталитической реакции, мин^{-1} – концентрация CO_3^{2-} , мкг/мл ». Во всех случаях $t_H < t$ ($P=0,95$, $f=5$), т.е. систематические погрешности при заданной доверительной вероятности незначимы. Случайные погрешности, характеризуемые значениями s_r , лежат в пределах, допустимых при определении микрокомпонентов. Из таблицы 2 видно также, что при использовании ЦПБ предел обнаружения CO_3^{2-} ниже, а диапазон определяемых содержаний шире, чем в отсутствие ПАВ.

Таблица 1. Влияние сопутствующих катионов на определение 5 мкг/мл CO_3^{2-}

Катион	Предельное массовое отношение (катион : CO_3^{2-}) а)		Найдено CO_3^{2-} , мкг/мл при условии 2	s_r
	1	2		
–	–	–	5.1±0.2	0.03
Fe^{2+}	3:1	3:1	5.0±0.3	0.04
Fe^{3+}	3:1	3:1	5.1±0.3	0.04
Co^{2+}	3:1	5:1	4.9±0.4	0.07
Cu^{2+}	3:1	4:1	4.9±0.3	0.04
Pb^{2+}	3:1	5:1	5.1±0.3	0.04
Ni^{2+}	3:1	5:1	5.0±0.3	0.04
Cr^{3+}	100:1	200:1	4.9±0.3	0.05
Cd^{2+}	500:1	700:1	5.0±0.2	0.03
Mn^{2+}	500:1	750:1	5.0±0.2	0.03

а) 1 – без ПАВ; 2 – в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПБ

Таблица 2. Метрологические характеристики методики определения CO_3^{2-} в водной среде

Условия	Диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения, мкг/мл	Введено CO_3^{2-} , мкг/мл (а)	Найдено CO_3^{2-} , мкг/мл (б)	t_H^*	s_r
Водная среда без ПАВ	0.7...10 $c_{\min}=0.2$	0.5	0.5±0.1	0.12	0.17
		5	5.05±0.08	0.51	0.02
		10	9.87±0.09	2.22	0.01
Водная среда + $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦПБ	0.03...15 $c_{\min}=0.01$	0.2	0.17±0.03	2.31	0.11
		0.5	0.50±0.04	0	0.06
		5	4.99±0.02	1.19	0.003

$$* t_n = \frac{|a - \bar{b}| \sqrt{n}}{s_r a}$$

где s_r – относительное стандартное отклонение единичного результата,

$n=6$ – число опытов,

$f=n-1$ – число степеней свободы,

$t(P=0,95, f=5)=2,57$.

В заключение следует отметить, что эффективность добавок ЦПБ в индикаторной реакции $\text{Al(III)} - \text{КО}$ в присутствии CO_3^{2-} проявляется только при домицеллярных концентрациях ПАВ.

Литература

1. Пуляева И.В., Михайлова Л.И. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №5. С.530-533.
2. Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №7. С.679-687.
3. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
4. Тихонов В.Н. Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. №7. С.1435-1447.
5. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В. и др. Журн. аналит. химии. 1978. Т.33. №8. С.1473-1480.
6. Пуляева И.В., Панталер Р.П. Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. №12. С.2450-2454.
7. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Мир. 1967. С.48.
8. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов: Пер. с нем. М.: Мир. 1983. 200 с.
9. Pure and Appl. Chem. 1976. V.45. P.101-104.
10. Kaiser H. Fresenius' Z. Anal. Chem. 1965. V.209. P.1-18.

Поступила в редакцию 7 декабря 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). L.I.Mikhaylova, A.V.Blank. The influence of cation-active surfactant, cetylpyridinium bromide, on the sensitivity of determining CO_3^{2-} microquantities using the indicator reaction of complexation of Al(III) with xylenol orange.

It was shown, that cation-active surfactant, cetylpyridinium bromide, taken in pre micellar concentrations, raises the rate of the reaction of Al(III) with xylenol orange catalyzed by carbonate ions. At masking foreign ions, introduced surfactant increases the sensitivity of selective determination of carbonate ions using this indicator reaction.