

УДК 54.412.2: 543.4: 541.49

## **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЭРБИЯ С 5-Br-ПААФ**

Дашдэндэв Бурмаа, В. М. Иванов, В. Н. Фигуровская

*(кафедра аналитической химии)*

**Найдены оптимальные условия комплексообразования эрбия(III) с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Br-ПААФ) в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы: максимум светопоглощения, рН, область линейности градуировочного графика. Вычисленный молярный коэффициент поглощения ( $1,02 \cdot 10^5$ ) подтверждает высокую чувствительность этого реагента к эрбию в присутствии ПАВ. Изучено влияние внешних условий (ионной силы и содержания органического растворителя) на систему эрбий(III) – 5-Br-ПААФ – ПАВ.**

Известно, что 5-Br-ПААФ является самым чувствительным реагентом из всех гетероциклических азосоединений (ГАС). В настоящее время его широко применяют для спектрофотометрического определения многих редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Однако низкая растворимость реагента и его комплексов в воде создает определенные трудности с выбором растворителя. Модифицирование реагента и комплексов с помощью ПАВ позволяет одновременно изменить коллоидно-химические свойства анализируемых систем и повысить чувствительность определения [2, 3].

Цель данной работы – изучение влияния различных по природе ПАВ: неионного (НПАВ), анионного (АПАВ) и катионного (КПАВ) на условия комплексообразования эрбия(III) с 5-Br-ПААФ, а также на аналитические характеристики образующихся комплексов.

### **Экспериментальная часть**

*Реагенты и растворы.* Исходный раствор эрбия(III) готовили растворением навески  $\text{Er}_2\text{O}_3$  «ч.д.а.» в  $\text{HNO}_3$  (1:1) при нагревании и разбавлением водой до определенного объема.

Таблица 1

## Поверхностно-активные вещества, использованные в данной работе [4]

ПАВ	Формула	ККМ, г/л ( $M \cdot 10^{-3}$ ) при 25°C	Молекулярная масса
ОП-7 (НПАВ)	$C_n H_{2n+1} C_6 H_4 O (C_2 H_4 O)_m H^*$	0,1 (0,2)	484
ДДС (АПАВ)	$C_{12} H_{25} O S O_3 Na$	2,34 (8,1)	288,4
ДДТМА (КПАВ)	$[C_{12} H_{25} N (CH_3)_3] Br$	4,62 (14–16)	308,4

Примечания. ДДС – додецилсульфат натрия, ДДТМА – бромид додецилтриметиламмония.

\* $n = 8-10$ ,  $m = 6-7$ .

Точную концентрацию определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ПАВ. Раствор ЭДТА готовили из фиксаналя. Раствор 5-Br-ПААФ (*Sigma*, Япония) готовили растворением навески в ацетоне. Растворы более низких концентраций – готовили последующим разбавлением. Растворы ПАВ: ОП-7 (НПАВ), додецилсульфата натрия (АПАВ) и бромида додецилтриметиламмония (КПАВ) готовили растворением соответствующей навески в воде. В табл. 1 приведены основные характеристики ПАВ [4], примененных в работе. Для поддержания pH использовали ацетатно-аммиачный буферный раствор с рассчитанной ионной силой. Все реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

**Аппаратура.** Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46 ( $l = 1$  см), pH – на универсальном иономере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

**Методика.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводили растворы 5-Br-ПААФ, ПАВ, эрбия, создавали pH и определенную ионную силу, разбавляли водой до метки, перемешивали, контролировали pH и измеряли оптическую плотность.

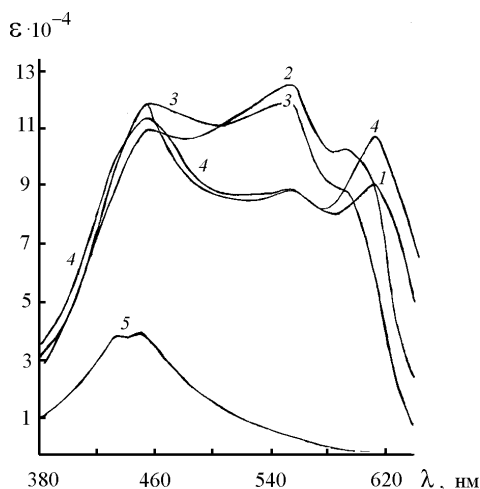


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов 5-Br-ПААФ с эрбием в отсутствие ПАВ (1), в присутствии НПАВ (2), АПАВ (3), КПАВ (4) и самого реагента (5) ( $7,2 \cdot 10^{-6}$  М Er(III),  $4 \cdot 10^{-5}$  М 5-Br-ПААФ, 10 об.% ацетона,  $\mu = 0,005$ )

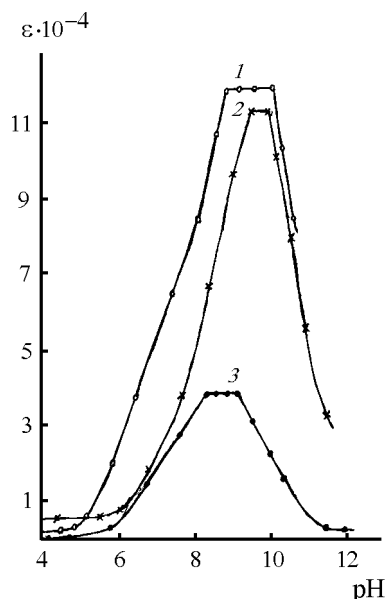


Рис. 2. Зависимость условных молярных коэффициентов поглощения комплекса эрбия с 5-Br-ПААФ от pH в отсутствие ПАВ (1) и в присутствии НПАВ (2), АПАВ (3) ( $3,6 \cdot 10^{-6}$  М Er(III),  $2 \cdot 10^{-5}$  М 5-Br-ПААФ, 10 об.% ацетона,  $\mu = 0,005$ )

## Результаты и их обсуждение

**Спектры поглощения комплекса эрбия с 5-Br-ПААФ** в отсутствие ПАВ имеют два максимума светопоглощения при 550 и 610 нм, причем оптическая плотность в первом максимуме ниже, чем во втором. Максимум светопоглощения реагента в этих же условиях находится при 450 нм. В присутствии НПАВ или АПАВ первый максимум наблюдается при 550 нм, а второй гипсохромно сдвигается к 590 нм. Интенсивность поглощения увеличивается в обоих максимумах (больше с НПАВ). При использовании КПАВ второй максимум наблюдается при 610 нм. Светопоглощение при этой длине волны больше, чем при 550 нм. В целом оптическая плотность намного ниже, чем в присутствии НПАВ или АПАВ (рис. 1).

**Влияние концентрации ПАВ** на оптическую плотность комплекса изучали при постоянных концентрациях эрбия ( $3,6 \cdot 10^{-6}$  М), 5-Br-ПААФ ( $2 \cdot 10^{-5}$  М) и оптимальных pH. За счет солюбилизации реагента и комплекса содержание органического растворителя (ацетона) удалось снизить с 30 об.% (в отсутствие ПАВ) до 2 об.% (в присутствии ПАВ). Остальные изменения от введения ПАВ обсуждены ниже. Для примера ниже приведены данные по изменению оптической плотности при введении раствора НПАВ с исходной концентрацией 0,02 мг/мл.

$V_{\text{НПАВ}}$ , мл	1	2	3	4	5	6	7	8
$A$	0,33	0,35	0,37	0,41	0,45	0,45	0,44	0,45

Насыщение наступает при содержании НПАВ, равном 0,04 ККМ. Для АПАВ необходимо вводить 2,0 мг (0,034 ККМ), для КПАВ – 0,4 мг (0,0035 ККМ) на 25 мл

раствора. При введении ацетона улучшается структура воды и тем больше, чем выше содержание ацетона. Это облегчает гидратацию гидрофобной части ПАВ и снижает ККМ в присутствии органического растворителя. С другой стороны, при введении ацетона повышается растворимость органического реагента и комплекса, и для их солюбилизации требуется меньшее содержание ПАВ. Наконец, правомочно и такое объяснение: при введении ацетона снижается диэлектрическая проницаемость среды и упрочняется комплекс  $Me - R$ , ионный ассоциат типа  $R^-(KPAV)^+$  либо  $RH^+APAV$ , поэтому для образования таких ассоциатов нужны меньшие концентрации ПАВ, чем в водных растворах. К сожалению, в литературе нет данных о влиянии органических растворителей на ККМ. Влияние органических растворителей на свойства ассоциатов  $Me - R - ПАВ$  систематически не изучалось [4, с. 108], отмечается лишь, что при введении органических растворителей улучшаются химико-аналитические характеристики систем.

**Влияние pH.** Зависимость светопоглощения комплекса от pH среды имеет вид колоколообразной кривой. Ширина плоского участка pH-кривой зависит от природы ПАВ и от ионной силы раствора. На рис. 2 приведены pH-кривые комплекса в присутствии изученных ПАВ. Видно, что при использовании НПАВ pH-кривая имеет наибольшее плато и оптическая плотность выше, чем в присутствии АПАВ или КПАВ. В присутствии АПАВ плато составляет всего 0,5 ед. pH, но светопоглощение комплекса большое (в присутствии КПАВ оно меньше почти в 3 раза). Изучение влияния электролитов на pH комплексобразо-

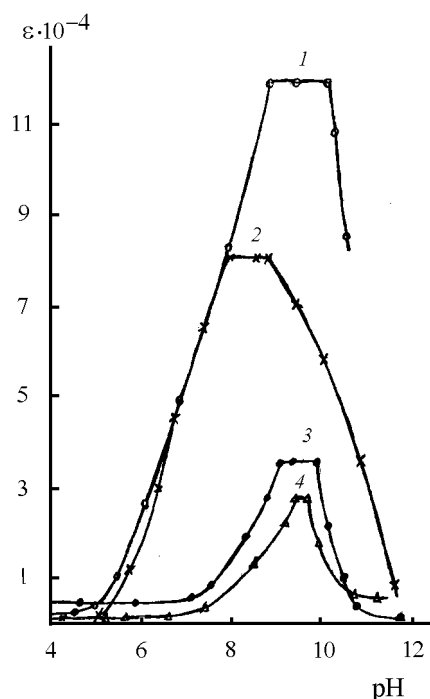


Рис. 3. Зависимость условных молярных коэффициентов поглощения комплекса эрбия с 5-Br-ПААФ от pH в присутствии НПАВ при ионной силе: 1 – 0,005; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0 (условия приведены в подписи к рис. 2)

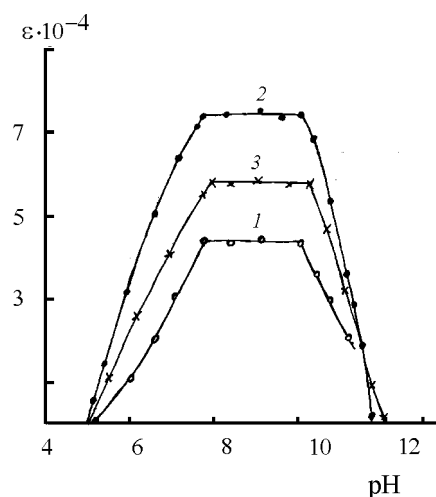


Рис. 4. Зависимость условных молярных коэффициентов поглощения комплекса эрбия с 5-Br-ПААФ от pH в присутствии КПАВ при ионной силе: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0 (условия приведены в подписи к рис. 2)

вания показывает, что область  $pH_{opt}$  сильно зависит от природы используемых ПАВ (рис. 3). Так, в присутствии НПАВ с увеличением ионной силы раствора область  $pH_{opt}$  становится уже, а при  $\mu = 1,0$  плато исчезает. Уменьшается также интенсивность светопоглощения комплекса. Такое отрицательное влияние солевого фона может быть объяснено уменьшением активности центрального иона в растворе с высокой ионной силой вплоть до разрушения комплексов. В присутствии АПАВ также наблюдается уменьшение оптической плотности при увеличении концентрации электролита, но плато pH существенно расширяется. Обратный эффект наблюдается при увеличении ионной силы раствора в присутствии КПАВ (рис. 4). Плато pH комплексообразования и интенсивность светопоглощения увеличиваются. Положительное влияние электролита в этом случае может быть объяснено тем, что в присутствии нитрат-ионов повышается устойчивость системы  $Er(III) - 5-Br-ПААФ - КПАВ$  как за

Таблица 2

Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ ) и  $pH_{opt}$  комплексообразования в системе  $Er(III) - 5-Br-ПААФ - ПАВ$  при разных ионных силах ( $\mu$ ) раствора (10 об.% ацетона,  $n = 5$ )

ПАВ	$\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$pH_{opt}$
НПАВ	0,005	$10,20 \pm 0,06$	8,8 10,1
	0,1	$8,89 \pm 0,05$	7,9 9,8
	0,5	$3,61 \pm 0,03$	9,1 9,9
	1,0	$2,78 \pm 0,03$	9,4 9,7
АПАВ	0,005	$8,84 \pm 0,09$	9,5 10,0
	0,1	$7,50 \pm 0,07$	10,7 11,1
	0,5	$4,72 \pm 0,05$	9,5 10,2
	1,0	$4,44 \pm 0,05$	9,0 10,0
КПАВ	0,005	$4,56 \pm 0,05$	8,3 9,2
	0,1	$4,44 \pm 0,05$	7,8 10,0
	0,5	$7,50 \pm 0,07$	7,8 10,0
	1,0	$5,83 \pm 0,06$	8,0 10,2
Без ПАВ	0,005	$5,50 \pm 0,08$	8,6 9,3

Т а б л и ц а 3

Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ ) и  $pH_{\text{опт}}$  комплексообразования в системе  $Eg(III) - 5-Br-ПААФ - ПАВ$  при разном содержании ацетона ( $\mu = 0,005, n = 5$ )

ПАВ	Содержание ацетона, об. %	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$pH_{\text{опт}}$
НПАВ	2	$9,05 \pm 0,05$	8,0 9,3
	10	$10,20 \pm 0,06$	8,8 10,1
	30	$10,08 \pm 0,08$	9,5 10,6
АПАВ	2	$7,01 \pm 0,07$	8,3 9,7
	10	$8,84 \pm 0,09$	9,5 10,0
	30	$7,22 \pm 0,07$	9,5 11,5
КПАВ	2	$5,22 \pm 0,05$	9,0 10,0
	10	$4,56 \pm 0,05$	8,3 9,2
	20	$5,92 \pm 0,08$	8,5 9,0

Т а б л и ц а 4

Оптимальные условия комплексообразования эрбия с 5-Br-ПААФ в отсутствие и в присутствии НПАВ (0,004 г/л)

Характеристика	В отсутствие НПАВ	В присутствии НПАВ
Максимум поглощения реагента, нм	450	450
Максимум поглощения комплекса, нм	550	550
Батохромный сдвиг, нм	100	100
$pH_{\text{опт}}$	8,6 – 10,1	8,8 – 10,1
Выполнение закона Бера, мкг в 25 мл	5 – 25	5 – 25
Содержание ацетона, об. %	30	10
Соотношение $Eg:R$	1:2	1:4
$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$5,50 \pm 0,08$	$10,20 \pm 0,06$

счет усиления электростатических взаимодействий в ассоциате  $R^- - KПАВ^+$ , так и за счет упрочнения связи ионов металла с лигандом вследствие изменения полярности микроокружения [4, с. 106].

*Стехиометрия комплекса и градуировочный график.* Оптимальную концентрацию реагента определяли построением кривых насыщения при оптимальном  $pH$ , постоянной концентрации эрбия и переменной концентрации 5-Br-ПААФ. Для полного образования комплекса достаточно 5-кратного избытка реагента. Для установления сте-

хиометрии образующегося комплекса кривые насыщения обрабатывали билогарифмическим методом. Найденное молярное соотношение металла к реагенту в комплексе равно 1:2 в отсутствие ПАВ и 1:4 в присутствии НПАВ. Увеличение числа координированных лигандов в присутствии НПАВ, по-видимому, происходит из-за разрыхления гидратной оболочки металла и ослабления взаимодействия его с водой за счет гидрофобной гидратации комплекса [5].

Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 5–25 мкг эрбия в 25 мл раствора. Из градуировочных графиков рассчитаны молярные коэффициенты поглощения (табл. 2). Из табл. 2 видно, что  $\epsilon$  зависит от природы ПАВ и ионной силы раствора. Комплекс имеет высокий молярный коэффициент поглощения при использовании НПАВ, поскольку происходит процесс, характерный для НПАВ, – солюбилизация органического реагента и его комплекса в мицеллах ПАВ, который приводит к образованию более ценной аналитической формы с большим числом координированных хромофорных лигандов, следствием чего является увеличение интенсивности светопоглощения [6].

В данной работе мы рассматривали также влияние органического растворителя (ацетона) на системы  $Eg(III) - 5-Br-ПААФ - ПАВ$  (табл. 3). В присутствии НПАВ оптимальное содержание ацетона составляет 10 об.%. В присутствии АПАВ и содержании 10 об. % ацетона наблюдается высокий аналитический сигнал, но интервал  $pH_{\text{опт}}$  составляет всего 0,5 ед.  $pH$ . Такой же эффект повторяется при содержании 30 об. % ацетона в присутствии КПАВ. Следует отметить, что изменение содержания ацетона от 2 до 30 об. % существенно не влияет на аналитические характеристики комплекса эрбия в присутствии различных по природе ПАВ.

В табл. 4 сопоставлены оптимальные условия комплексообразования эрбия с 5-Br-ПААФ в отсутствие и в присутствии НПАВ как наилучшего модификатора.

Таким образом, в данной работе найдены оптимальные условия комплексообразования эрбия с 5-Br-ПААФ в присутствии неионного, катионного и анионного ПАВ. Высокое значение молярного коэффициента поглощения ( $1,02 \cdot 10^5$ ) и широкое плато  $pH$  комплексообразования при использовании НПАВ показывают преимущества его использования по сравнению с АПАВ и КПАВ. Независимо от природы используемого ПАВ во всех случаях желательно соблюдать постоянную ионную силу не выше 0,05.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 98-03-32830а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
2. Д'Анжелло Дж., Фернандес Дж., Мартинес Л., Марчевски Э. // ЖАХ. 1999. 54. С. 665.
3. Martinez L.D., Perino E., Marchevsky E., Olsina R.A. // Talanta. 1993. 40. P. 385.
4. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
5. Чернова Р.К., Сухова Л.К., Амелин В.Г. // ЖАХ. 1978. 33. С. 1934.
6. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В. и др. // ЖАХ. 1978. 33. С. 1473.