

УДК 543.422.3

## ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ-ТИТАНОВЫЙ КСЕРОГЕЛЬ–ПИРОКАТЕХИНОВЫЙ ФИОЛЕТОВЫЙ

© 2021 г. М. А. Моросанова<sup>а</sup>, Е. И. Моросанова<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: emorosanova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.03.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 25.07.2020 г.

Изучено влияние хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) на взаимодействие трифенилметановых соединений (пирокатехинового фиолетового, эриохромцианина R и хромазуrola S) с кремний-титановыми ксерогелями. С использованием твердофазной спектрофотометрии для всех изученных трифенилметановых соединений (ТФМ) установлено образование окрашенных комплексных соединений ЦПХ–ТФМ–титан(IV) (последний входит в состав кремний-титановых ксерогелей), при этом наибольшее увеличение оптической плотности наблюдается при использовании пирокатехинового фиолетового (ПКФ). С использованием системы кремний-титановый ксерогель–ПКФ выбраны условия и разработана методика определения 0.01–0.56 мМ ЦПХ (предел обнаружения 3.6 мкМ). Правильность методики проверена методом введено–найдено. Продемонстрирована возможность определения ЦПХ в очищенных сточных водах и катионных поверхностно-активных веществ (в эквивалентах ЦПХ) в технологических растворах на основе препаратов Аламинол и Катамин АБ.

**Ключевые слова:** кремний-титановые золь-гель материалы, определение катионных поверхностно-активных веществ, твердофазная спектрофотометрия, сточные воды, дезинфицирующие средства.

**DOI:** 10.31857/S0044450221010084

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) разнообразны и широко используются в качестве основы различных дезинфицирующих средств. Необходимо определять КПАВ в рабочих растворах для дезинфекции, которые сохраняют свои свойства в течение ограниченного времени, а также в смывах этих растворов. Другая важная задача – определение КПАВ в сточных водах различных предприятий, в первую очередь, пищевой промышленности. С учетом массовости таких определений, большинство из которых необходимо проводить во внелабораторных условиях, актуальной остается разработка быстрых и простых способов определения КПАВ. Один из путей решения этой задачи – создание чувствительных к КПАВ материалов. Примеры новых материалов для создания потенциометрических сенсоров описаны в литературе [1–4].

Обычно в реальных объектах КПАВ присутствуют в виде суммы однотипных веществ. Это, с одной стороны, затрудняет возможность их отдельного определения даже при использовании эффективных методов предварительного разде-

ления. С другой стороны, в большинстве случаев раздельное определение КПАВ нецелесообразно из-за схожести их дезинфицирующей активности или токсичности независимо от строения. Общепринятым приемом в таких случаях является определение суммарного содержания в эквивалентах стандартного вещества [5].

Для определения КПАВ используют потенциометрические [1–4], хроматографические и электрофоретические [6–8], а также спектрофотометрические [9–13] методы анализа. В основе спектрофотометрического определения КПАВ лежат два подхода – образование ионных ассоциатов КПАВ с органическими аналитическими реагентами и образование соединений КПАВ с комплексными соединениями ион металла – органический аналитический реагент. Спектрофотометрические характеристики при реализации первого подхода изменяются незначительно, поэтому перед определением необходимы дополнительные операции жидкость-жидкостной экстракции [14] или сорбции ионного ассоциата [15]. На наш взгляд, для разработки чувствительных

материалов более перспективен второй подход, сопровождающийся существенным изменением спектрофотометрических характеристик. Описаны способы определения КПАВ с использованием комплексов меди(II) и бериллия с хромазуолом [10, 12], стронция и молибдена(VI) с бромпирагалловым красным [9, 11], а также роданидных комплексов железа(III) [13], в том числе в вариантах определения в потоке [11, 13]. Примеры разработки чувствительных к КПАВ материалов на основе таких комплексов в литературе не описаны.

Взаимодействие КПАВ с комплексами титана(IV) с различными лигандами, в том числе с трифенилметановыми соединениями (ТФМ), в растворах, сопровождается значительным изменением спектрофотометрических характеристик. Это явление использовано для повышения чувствительности определения титана(IV) в различных объектах [16–19]. Комплексы титана(IV) для определения КПАВ ранее не применяли.

Наши предыдущие исследования [20–27] показали, что титан(IV), включенный в матрицу кремний-титановых ксерогелей, сохраняет способность к комплексообразованию. Гетерогенные хромогенные реакции комплексообразования позволяют легко регистрировать аналитический сигнал, в том числе во внелабораторных условиях. Кремний-титановые ксерогели стабильны в течение нескольких лет и удобны в работе. С использованием кремний-титановых ксерогелей в качестве чувствительных материалов разработаны способы определения различных веществ в пищевых продуктах, фармацевтических препаратах и биологических жидкостях [20–27].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) – модельного КПАВ – на взаимодействия в системах кремний-титановый ксерогель–ТФМ и выборе условий твердофазно-спектрофотометрического определения КПАВ в очищенных сточных водах и технологических растворах (растворы для дезинфекции и их смывы).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие реагенты: ТФМ – пирокатехиновый фиолетовый х. ч. (ПКФ), эриохромцианин R х. ч. (ЭХЦ) и хромазуол S х. ч. (ХАЗ), тетраэтоксититан техн., дигидрофосфат калия х. ч., гидрофосфат натрия х. ч., серную кислоту ос. ч., хлорид цетилпиридиния (96.0–101.0%), (Acros Organics, США); тетраэтоксисилан ос. ч. (Компонент-Реактив, Россия).

Растворы ТФМ с концентрацией 0.01 М готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением исходных растворов. Исходный  $5.6 \times 10^{-4}$  М раствор ЦПХ готовили рас-

творением точной навески. Буферные растворы готовили согласно рекомендациям [28].

Кремний-титановый (Si-Ti) ксерогель синтезировали согласно разработанной ранее методике [22]. Для высушивания Si-Ti ксерогеля использовали микроволновую печь (мощность 800 Вт). Оптическую плотность Si-Ti-ксерогелей измеряли на спектрофотометре Lambda 35 с интегрирующей сферой (PerkinElmer, Waltman, США), толщина поглощающего слоя 0.1 см. Значения pH измеряли pH-метром Эксперт-001 (Эконикс-Эксперт, Россия). Для перемешивания суспензий использовали вибропривод ВП-Т/220 (Вибротехник, Россия).

Для изучения условий комплексообразования (pH, ТФМ и его концентрация, время взаимодействия) к 0.10 г Si-Ti-ксерогеля добавляли 5.0 мл растворов с нужным значением pH, содержащих ТФМ ( $2.0 \times 10^{-4}$  М) и ЦПХ ( $0-5.6 \times 10^{-4}$  М), перемешивали в течение 1–20 мин и регистрировали спектры поглощения окрашенных Si-Ti-ксерогелей.

Для получения градуировочной зависимости к 5.0 мл раствора ЦПХ добавляли 0.2 мл  $5.0 \times 10^{-3}$  М раствора ПКФ (pH 4.3) и 0.10 г Si-Ti-ксерогеля, перемешивали в течение 10 мин и измеряли оптическую плотность ксерогеля при 670 нм. Предел обнаружения рассчитывали как отношение утроенного значения стандартного отклонения контрольного опыта ( $n = 3$ ) к тангенсу угла наклона градуировочного графика. Предел определения рассчитывали как утроенное значение предела обнаружения.

Образец модельной очищенной сточной воды готовили на основе реального образца очищенной сточной воды пищевого производства. Для этого в мерную колбу емк. 100 мл вносили 2.0 мл 0.56 мМ раствора ЦПХ и доводили до метки очищенной сточной водой. К 5.0 мл этого раствора добавляли 0.2 мл  $5.0 \times 10^{-3}$  М раствора ПКФ (pH 4.3) и 0.10 г Si-Ti-ксерогеля, перемешивали в течение 10 мин, измеряли оптическую плотность ксерогеля при 670 нм. Суммарное содержание КПАВ (в эквивалентах ЦПХ) определяли по заранее построенному градуировочному графику.

Для приготовления растворов дезинфицирующих средств на основе Аламинола в мерную колбу емк. 100 мл вносили 1.0 мл препарата и доводили до метки дистиллированной водой; на основе Катамина АБ – в мерную колбу емк. 200 мл вносили 0.2 мл препарата и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрация обоих растворов по КПАВ составляла 0.05 мас. %. Суммарное содержание КПАВ (в эквивалентах ЦПХ) определяли методом добавок: к 5.0 мл раствора, содержащего 1.0 мл 0.05 мас. % раствора средства и разные количества ЦПХ, добавляли 0.2 мл  $5.0 \times 10^{-3}$  М раствора ПКФ (pH 4.3) и 0.10 г Si-Ti-ксе-

рогеля, перемешивали в течение 10 мин и измеряли оптическую плотность ксерогеля при 670 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Изучение взаимодействий в системах кремний-титановый ксерогель—трифенилметановое соединение—хлорид цетилпиридиния.** Для изучения возможности твердофазно-спектрофотометрического определения КПАВ с использованием кремний-титановых ксерогелей в качестве чувствительных материалов анализировали влияние КПАВ на комплексообразование трифенилметановых соединений с титаном(IV), включенным в матрицу ксерогелей. Ранее на примере взаимодействия Si-Ti-ксерогелей с пероксидом водорода, аскорбиновой кислотой, полифенолами (галловой, феруловой, кофейной кислотами, рутином, кверцетином, дигидрокверцетином, пирокатехином, дофамином, пропилгаллатом, салициловой кислотой и ее производными (салициламидом, метиласалицилатом) и ТФМ (пирокатехиновым фиолетовым, эриохромцианином, хромазуолом) установлено, что титан(IV) сохраняет способность к комплексообразованию [20–27]. Для определения КПАВ интерес представляют системы кремний-титановый ксерогель—ТФМ.

Влияние КПАВ на кислотно-основные свойства ТФМ и их комплексообразование в системах КПАВ—ТФМ—ион металла в растворах изучено достаточно подробно [15–18, 29, 30]. На образование хелатных ассоциатов с ионами металлов существенно влияет взаимодействие КПАВ с ТФМ, которое происходит в результате электростатических взаимодействий не только с донорно-акцепторной группировкой, но и с депротонированными аналитико-активными группами (—ОН, —SO<sub>3</sub>H, —COOH), так называемое “многоцентровое связывание” [29, 30]. Образование ионных ассоциатов можно описать следующим уравнением:

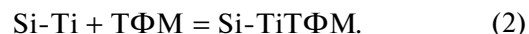


Число участвующих во взаимодействии молекул КПАВ варьируется от 2 до 5 [28]. Взаимодействия такого типа существенно влияют на  $\pi$ -электронную систему ТФМ: молекулы переходят из преимущественно гидрофильно-гидратированного в гидрофобно-гидратированное состояние. В присутствии КПАВ при взаимодействии ТФМ с ионами металлов повышается контрастность реакции в результате батохромного сдвига максимума поглощения и увеличения оптической плотности (гиперхромный эффект). Взаимодействие ТФМ с иммобилизованными ионами металлов в присутствии КПАВ ранее не изучалось.

С целью выбора условий твердофазно-спектрофотометрического определения КПАВ исследовали взаимодействие кремний-титановых ксерогелей с ПКФ, ЭХЦ и ХАЗ в присутствии ЦПХ в

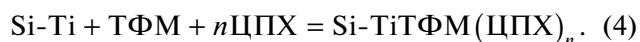
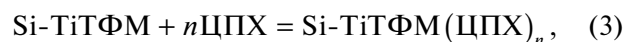
качестве модельного КПАВ. Выбранные ТФМ содержат однотипные хиноидные циклические системы и различаются числом и природой аналитико-активных групп. ПКФ содержит 3 гидроксильных и одну сульфо-группу, ХАЗ и ЭХЦ наряду с одной гидроксильной и одной сульфо-группой содержат еще две карбонильные группы.

Взаимодействие Si-Ti-ксерогелей с ТФМ в отсутствие ЦПХ изучено нами ранее. С использованием модифицированного метода сдвига равновесия [19, 20] показано, что образуются комплексы состава 1 : 1 согласно уравнению:



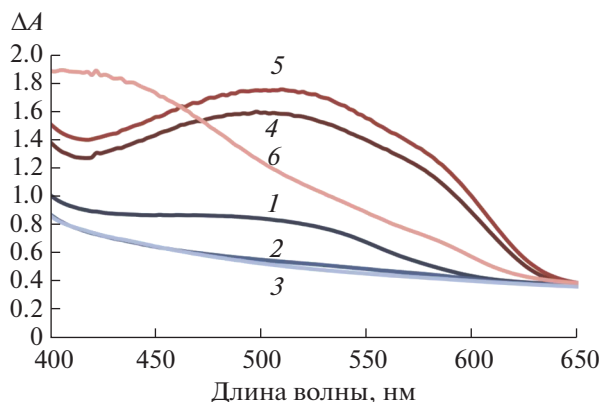
Константа равновесия этой гетерогенной реакции комплексообразования максимальна ( $1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) при взаимодействии с ПКФ. При взаимодействии с ХАЗ и ЭХЦ соответствующие константы близки между собой и практически на порядок меньше, чем в случае ПКФ. Комплексообразование сопровождается контрастным изменением окраски ксерогелей с белой на сине-зеленую, фиолетовую и розовую соответственно для ПКФ, ЭХЦ и ХАЗ [26].

При изучении взаимодействия в системе кремний-титановый ксерогель—ТФМ—ЦПХ были рассмотрены две возможности образования комплекса: 1) взаимодействие ЦПХ с ксерогелем, модифицированным ТФМ (уравнение (3)), 2) взаимодействие кремний-титанового ксерогеля с раствором, содержащим ТФМ и ЦПХ (уравнение (4)):

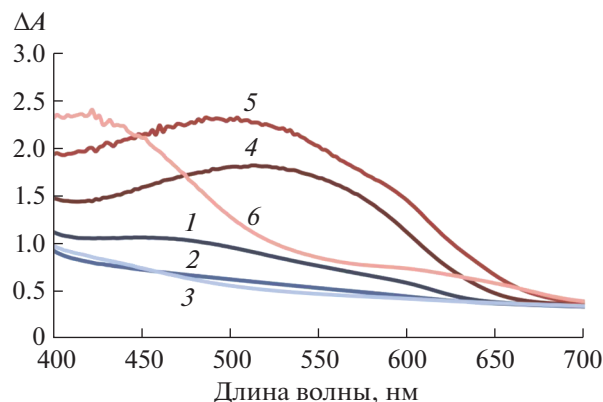


В первом случае (уравнение (3)) изменений в спектрах поглощения ксерогелей не наблюдали. При добавлении ЦПХ в систему Si-Ti-ксерогель—ТФМ для всех изученных ТФМ наблюдали значительное увеличение оптической плотности (гиперхромный эффект). Это, по-видимому, свидетельствует об образовании в матрице кремний-титанового ксерогеля соединений согласно уравнению (4). Спектры поглощения ксерогелей после взаимодействия с ТФМ в присутствии/в отсутствие ЦПХ при различных рН среды приведены на рис. 1–3. Для всех ТФМ наибольшее влияние добавления ЦПХ имеется в области рН 4.3–4.8. В спектрах поглощения в случае ЭХЦ наблюдается максимум при 510 нм (рис. 1), ХАЗ — при 505 нм (рис. 2), ПКФ — при 670 нм (рис. 3).

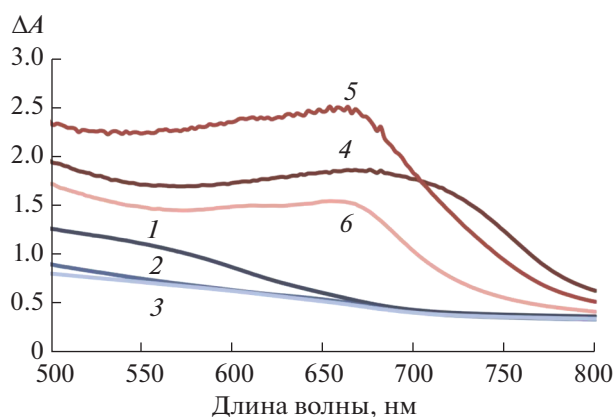
Изучено влияние рН в интервале от 1.5 до 7.0 на  $\Delta A$  (разность оптических плотностей ксерогелей в присутствии  $5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$  ЦПХ и в его отсутствие) для различных ТФМ (рис. 4). Максимальное значение  $\Delta A$  в наиболее протяженном диапазоне рН наблюдается для ПКФ. По-видимому, это связано с особенностями аналитико-актив-



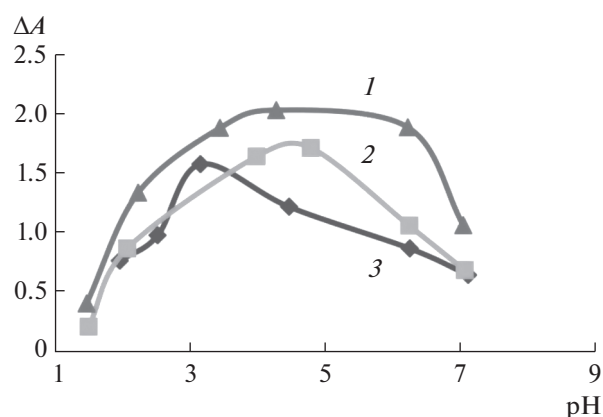
**Рис. 1.** Спектры поглощения Si-Ti-ксерогелей в присутствии эриохромцианина R (ЭХЦ) в отсутствие хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) (1–3) в присутствии  $5.6 \times 10^{-4}$  М ЦПХ (4–6) при различных значениях pH:  $c(\text{ЭХЦ}) = 1.0 \times 10^{-3}$  М,  $t = 10$  мин,  $m(\text{Si-Ti}) = 0.10$  г,  $V_{\text{общ}} = 5.0$  мл. 1, 4 – pH 2.0; 2, 5 – pH 4.4; 3, 6 – pH 7.0.



**Рис. 2.** Спектры поглощения Si-Ti-ксерогелей в присутствии хромазурола S (ХАЗ) в отсутствие хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) (1–3) в присутствии  $5.6 \times 10^{-4}$  М ЦПХ (4–6) при различных значениях pH:  $c(\text{ХАЗ}) = 1.0 \times 10^{-3}$  М,  $t = 10$  мин,  $m(\text{Si-Ti}) = 0.10$  г,  $V_{\text{общ}} = 5.0$  мл. 1, 4 – pH 2.0; 2, 5 – pH 4.8; 3, 6 – pH 7.0.



**Рис. 3.** Спектры поглощения Si-Ti-ксерогелей в присутствии пирокатехинового фиолетового (ПКФ) и в отсутствие хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) (1–3) в присутствии  $5.6 \times 10^{-4}$  М ЦПХ (4–6) при различных значениях pH:  $c(\text{ПКФ}) = 1.0 \times 10^{-3}$  М,  $t = 10$  мин,  $m(\text{Si-Ti}) = 0.10$  г,  $V_{\text{общ}} = 5.0$  мл. 1, 4 – pH 2.2; 2, 5 – pH 4.3; 3, 6 – pH 7.0.



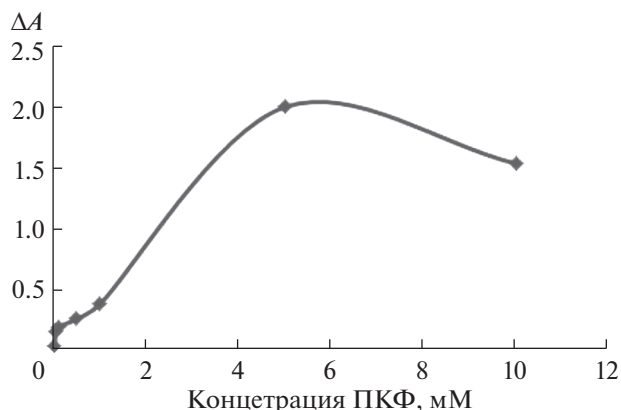
**Рис. 4.** Зависимость разности оптических плотностей Si-Ti-ксерогелей в присутствии и в отсутствие хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) ( $\Delta A$ ) от pH:  $c(\text{ТФМ}) = 1.0 \times 10^{-3}$  М,  $c(\text{ЦПХ}) = 5.6 \times 10^{-4}$  М,  $t = 10$  мин,  $m(\text{Si-Ti}) = 0.10$  г,  $V_{\text{общ}} = 5.0$  мл. 1 – пирокатехиновый фиолетовый (670 нм), 2 – хромазурол S (505 нм), 3 – эриохромцианин R (510 нм).

ных групп ПКФ [29]. Дальнейшие исследования проводили с использованием ПКФ при pH 4.3.

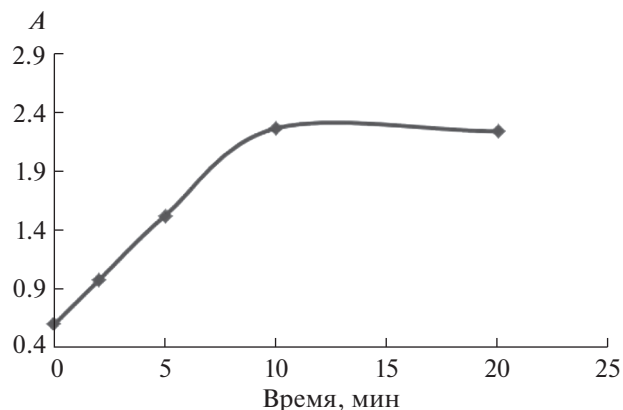
Зависимость  $\Delta A$  от концентрации ПКФ в диапазоне от  $1.0 \times 10^{-5}$  до 0.01 М представляет собой кривую с максимумом (рис. 5). Значение  $\Delta A$  максимален при  $c(\text{ПКФ}) = 5.0 \times 10^{-3}$  М. В изученной системе в присутствии ЦПХ одновременно или последовательно протекают две реакции: образование соединения Ti(IV) с ПКФ и соединения ЦПХ–ПКФ–Ti(IV). По-видимому, скорости этих процессов различаются, и в диапазоне концентраций ПКФ  $1.0 \times 10^{-5}$ – $5.0 \times 10^{-3}$  М доминирует образование комплексного соединения с

ЦПХ, а свыше  $5.0 \times 10^{-3}$  М – образование комплекса Ti(IV) с ПКФ. Для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация ПКФ  $5.0 \times 10^{-3}$  М.

Изучение кинетики комплексообразования в системе Si-Ti-ксерогель–ПКФ–ЦПХ позволило определить необходимое время взаимодействия (рис. 6): с увеличением времени взаимодействия до 10 мин оптическая плотность растет, а далее практически не изменяется. Константу скорости внешней диффузии ( $K$ ) и время полуреакции ( $t_{1/2}$ ) рассчитывали, как описано ранее [31]; они составили  $K = 0.52 \text{ мин}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 3.6$  мин. В дальнейших



**Рис. 5.** Влияние концентрации пирокатехинового фиолетового (ПКФ) на комплексообразование: зависимость разности оптических плотностей Si-Ti-ксерогелей в присутствии и в отсутствие хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) ( $\Delta A$ ) от концентрации ПКФ.  $c(\text{ЦПХ}) = 5.6 \times 10^{-4}$  М,  $t = 10$  мин,  $m(\text{Si-Ti}) = 0.10$  г,  $V_{\text{общ}} = 5.0$  мл, pH 4.3,  $\lambda_{\text{max}} = 670$  нм.



**Рис. 6.** Зависимость оптической плотности Si-Ti-ксерогеля от времени взаимодействия:  $c(\text{пирокатехиновый фиолетовый}) = 5.0 \times 10^{-3}$  М,  $c(\text{хлорид цетилпиридиния}) = 5.6 \times 10^{-4}$  М,  $m(\text{Si-Ti}) = 0.10$  г,  $V_{\text{общ}} = 5.0$  мл, pH 4.3,  $\lambda_{\text{max}} = 670$  нм.

экспериментах перемешивание проводили в течение 10 мин.

Выбранные условия (pH 4.3,  $c(\text{ПКФ}) = 5.0 \times 10^{-3}$  М, время контакта 10 мин) использовали для разработки методики твердофазно-спектрофотометрического определения ЦПХ.

**Аналитическое использование системы кремний-титановый ксерогель–пирокатехиновый фиолетовый для определения катионных поверхностно-активных веществ.** КПАВ разнообразны и практически всегда встречаются в реальных образцах как смеси близких по свойствам и строению веществ. Дезинфицирующие средства содержат хлорид алкилдиметилбензиламмония, где алкильный радикал может содержать от 8 до 18 атомов углерода, косметические средства содержат хлорид алкилтриметиламмония, в котором алкильный радикал может содержать от 12 до 18 атомов углерода. Сточные воды могут содержать несколько КПАВ из различных источников. Покомпонентный состав смеси КПАВ в анализируемых образцах установить сложно, с использованием экспресс-методов — невозможно, в то же время быстрое и внелабораторное определение КПАВ — очень важная задача. Для спектрофотометрических определений в таких случаях суммарное содержание КПАВ определяют в эквивалентах стандартного вещества, чаще всего ЦПХ [5, 11, 13].

Взаимодействие неиммобилизованных комплексов металл–ТФМ с КПАВ изучено ранее достаточно подробно. На примере комплексов бериллия и меди(II) с ХАЗ установлено отсутствие влияния природы КПАВ на спектрофотометрические характеристики соединений, полученных в присутствии различных КПАВ: бромидов цетилпиридиния, цетилтриметиламмония,

додецилтриметиламмония в случае бериллия [10] и бромидов цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в случае меди(II) [12]. Это можно объяснить природой взаимодействий, приводящих к возникновению аналитического сигнала. При определении КПАВ с помощью кремний-титанового ксерогеля в присутствии ПКФ усиление окраски, так же, как и в растворе, по-видимому, происходит за счет подобных электростатических взаимодействий аналитико-активных групп ПКФ и КПАВ. Таким образом, использование кремний-титановых ксерогелей в присутствии ПКФ представляет интерес для твердофазно-спектрофотометрического определения суммарного содержания КПАВ.

В выбранных условиях зависимость оптической плотности кремний-титанового ксерогеля от концентрации ЦПХ линейна в диапазоне 0.01–0.56 мМ ЦПХ ( $A = 3.59c$  (мМ) + 0.477,  $R^2 = 0.997$ ), предел обнаружения составляет 3.6 мкМ ( $n = 3$ ). Правильность методики твердофазно-спектрофотометрического определения ЦПХ проверяли методом введено–найдено с использованием в качестве матрицы реального образца очищенной сточной воды пищевого производства ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ):

Введено	Найдено	$s_T$
4.0 мг/л	$4.6 \pm 1.2$ мг/л	0.16

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии значимых влияний компонентов матрицы очищенной сточной воды на определение. Характеристики разработанной методики твердофазно-спектрофотометрического определения КПАВ в сравнении с описанными в литературе методиками, основанными на взаимодействии КПАВ с комплексами металлов, приведены в табл. 1. Раз-

**Таблица 1.** Сравнение характеристик различных спектрофотометрических методик определения катионных поверхностно-активных веществ

Аналит	Комплекс	Способ определения	Диапазон, мг/л	Время анализа, мин	Литература
Цетилпиридиния хлорид	Sr(II)–бромпирогаллоловый красный	Спектрофотометрия	10–70	30	[9]
Цетилтриметиламмония, додецилтриметиламмония, цетилпиридиния бромиды, Triton X-100	Be(II)–хромазуrol	Спектрофотометрия с математической обработкой спектров	0.06–121.8	–	[10]
Цетилпиридиния хлорид	Mo(VI)–бромпирогаллоловый красный	Последовательно-инжекционный анализ (спектрофотометрическое детектирование)	2.5–152.5	–	[11]
Цетилтриметиламмония бромид	Cu(II)–хромазуrol S	Спектрофотометрия	0.06–15	5	[12]
Додецилтриметиламмония, тетрадецилтриметиламмония, цетилтриметиламмония бромиды, цетилпиридиния хлорид	Fe(III)–SCN	Проточно-инжекционный анализ (спектрофотометрическое детектирование)	0.5–30	–	[13]
Цетилпиридиния хлорид	Ксерогель на основе оксидов кремния и титана–пирокатехиновый фиолетовый	Твердофазная спектрофотометрия	3.6–190	10	Данная работа

работанная методика твердофазно-спектрофотометрического определения ЦПХ характеризуется простотой и широким диапазоном определяемых концентраций.

С целью демонстрации возможностей разработанной методики определили суммарное содержание КПАВ (в эквивалентах ЦПХ) в разбавленных растворах дезинфицирующих средств Аламинол и Катамин АБ. Оперативный контроль качества рабочих растворов и полноты смывания средств необходимо осуществлять в местах их использования во внелабораторных условиях.

Дезинфицирующие средства Аламинол и Катамин АБ на основе хлорида алкилдиметилбензиламмония рекомендованы для дезинфекции помещений и оборудования на предприятиях пищевой промышленности, а также для дезинфекции изделий медицинского назначения. Средство Аламинол содержит 5% хлорида алкилдиметилбензиламмония и 8% глиоксала. Для дезинфекции готовят рабочие растворы Аламинола с концентрацией 0.75–10.0% по препарату, что соответствует 0.04–0.50% по КПАВ. Средство Катамин АБ содержит 49–51% алкилдиметилбензиламмония хлорида и третичные амины (не более 1.7%). Для дезинфекции готовят рабочие рас-

творы 0.3–1.0% по препарату, что соответствует 0.15–0.50% по КПАВ. Для определения КПАВ (в эквивалентах ЦПХ) с использованием системы кремний-титановый ксерогель–ПКФ готовили разбавленные растворы двух средств с содержанием КПАВ 0.05%. Результаты определения суммарного содержания КПАВ в эквивалентах ЦПХ приведены ниже ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ):

Образец	Найдено, %	$s_r$
Аламинол, разб. раствор	$0.048 \pm 0.005$	0.04
Катамин АБ, разб. раствор	$0.050 \pm 0.009$	0.07

Таким образом, продемонстрирована возможность определения ЦПХ в очищенных сточных водах и КПАВ (в эквивалентах ЦПХ) в технологических растворах дезинфицирующих средств.

\* \* \*

Изучено комплексобразование титана(IV), включенного в матрицу кремний-титановых ксерогелей, с трифенилметановыми соединениями (пирокатехиновым фиолетовым, эриохромцианином R и хромазуrolом S) в присутствии катионных поверхностно-активных веществ на при-

мере хлорида цетилпиридиния. Присутствие КПАВ приводит к значительному увеличению оптической плотности ксерогелей за счет образования окрашенных соединений. Для разработки методики определения КПАВ выбрали пирокатехиновый фиолетовый, так как комплексы с ним характеризуются наибольшим увеличением оптической плотности в максимально протяженном диапазоне pH 4–6. Изучена кинетика комплексообразования в системе Si-Ti-ксерогель–ПКФ–ЦПХ и выбрано время контакта ксерогеля с раствором – 10 мин. Разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения ЦПХ: диапазон определяемых содержаний 0.01–0.56 мМ, предел обнаружения 3.6 мкМ. Демонстрирована возможность определения КПАВ (в эквивалентах ЦПХ) в очищенных сточных водах и технологических растворах на основе препаратов Аламинол и Катамин АБ.

Авторы выражают благодарность студентам химического факультета МГУ З.В. Самоделову и С.Э. Дронову за участие в эксперименте.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО “МедЭкоТест” (хоз. договор № 407/14).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Madunic-Cacic D., Sak-Bosnar M., Galovic O., Sakac N., Matesic-Puac R.* Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor // *Talanta*. 2008. V. 76. P. 259.
2. *Samardzic M., Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D.* Simultaneous potentiometric determination of cationic and ethoxylated nonionic surfactants in liquid cleaners and disinfectants // *Talanta*. 2011. V. 83. P. 789.
3. *Mostafa G.A.E.* *s*-Benzylthiuronium PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of cationic surfactants in some pharmaceutical formulation // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006. V. 41. P. 1110.
4. *Hajdukovic M., Samardzic M., Calovic O., Szechenyi A., Sak-Bosnar M.* A functionalized nanomaterial based, new, solid state cationic-surfactant-selective sensor with fast response and low noise // *Sens. Actuators B*. 2017. V. 251. P. 795.
5. *Вершинин В.И.* Определение суммарного содержания однотипных органических веществ (теория интегральных показателей). Омск: ОмГУ, 2016. 288 с.
6. *Peng X.T., Shi Z.G., Feng Y.Q.* Rapid and high-throughput determination of cationic surfactants in environmental water samples by automated on line polymer monolith microextraction coupled to high performance liquid chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 3588.
7. *Heinig K., Vogt C., Werner G.* Determination of cationic surfactants by capillary electrophoresis with indirect photometric detection // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 781. P. 17.
8. *Herrero-Martinez J.M., Simo-Alfonso E.F., Mongay-Fernandez C., Ramis-Ramos G.* Determination of cationic surfactants by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography with deoxycholate micelles in the presence of large organic solvent concentrations // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 895. P. 227.
9. *Benamor M., Aguersif N., Draa M.T.* Spectrophotometric determination of cetylpyridinium chloride in pharmaceutical products // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2001. V. 26. P. 151.
10. *Afkhami A., Nematollahi D., Madrakian N., Abbasi-Tarighat M., Hajihadi M.* Simultaneous spectrophotometric determination of binary mixtures of surfactants using continuous wavelet transformation // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166. P. 770.
11. *Passos M.L., Saraiva M.L., Lima J.L.* Application of sequential injection analysis to the determination of cationic surfactants based on the sensitized molybdenum-bromopyrogallol red reaction // *Anal. Sci.* 2005. V. 21. P. 1509.
12. *Nemcova I., Tomankova V., Rychlovsky P.* Non-extraction batchwise and FIA determination of cationic and nonionic surfactants using Cu(II)-chromazurol S-surfactant complexes // *Talanta*. 2000. V. 52. P. 111.
13. *Patel R., Patel K.S.* Simple and specific method for flow injection analysis determination of cationic surfactants in environmental and commodity samples // *Talanta*. 1999. V. 48. P. 923.
14. *Sakai T., Ohno N., Kamoto T., Hideto S.* Formation of ternary ion associates using diprotic acid dyes and its application to determination of cationic surfactants // *Mikrochim. Acta*. 1992. V. 106. P. 45.
15. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Вахаева Л.П., Рунов В.К., Золотов Ю.А.* Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Применение пенополиуретанов и сульфоталейновых красителей для определения катионных поверхностно-активных веществ // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 51. № 5. С 493. (*Dmitrienko S.G., Pyatkova L.N., Bakhaeva L.P., Runov V.K., Zolotov Y.A.* Optical sorption-molecular-spectroscopy methods of analysis: Application of polyurethane foams and sulfophthalein dyes to the determination of cationic surfactants // *J. Analyt. Chem.* 1996. V. 51. P. 453.)
16. *Саввин С.Б., Чернова П.К., Белоусова В.В., Сухова Л.К., Штыков С.Н.* О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системах органический краситель–ион металла–ПАВ // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. С. 1473.
17. *Тихонов В.Н., Александрова Н.П.* Спектрофотометрическое исследование трехкомпонентных комплексов некоторых металлов с хромазуолом S и цетилтриметиламмонием // *Журн. аналит. химии*. 1981. Т. 36. № 2. С. 242.
18. *Marczenko Z., Kalowska H.* Spectrophotometric determination of titanium with chrome azurol S (or eriochrome cyanine R) in the presence of some cationic surfactants // *Microchem. J.* 1982. V. 27. P. 174.
19. *Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D.* Micellar effects on reaction kinetics. Part II. Study of the action of dodecyltrimethylammonium bromide on the reactions between pyrogallol red and chromium(VI), vanadium(V), and titanium(IV) // *Anal. Chim. Acta*. 1994. V. 297. P. 453.

20. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. Кремний-титановые ксерогели: получение и использование для определения аскорбиновой кислоты и полифенолов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 17. (Morosanova E.I., Belyakov M.V., Zolotov Y.A. Silicon–titanium xerogels: Synthesis and application to the determination of ascorbic acid and polyphenols // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. P. 14.)
21. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. Кремний-титановые ксерогели: твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение пероксида водорода в дезинфицирующих средствах // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 2. С. 186. (Morosanova E.I., Belyakov M.V., Zolotov Y.A. Silica–titania xerogels: Solid phase spectrophotometric and field test determination of hydrogen peroxide in disinfectants // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. P. 151.)
22. Morosanova M.A., Morosanova E.I., Anisimov D.I., Zolotov Y.A. Using silica–titania xerogels for solid phase spectrophotometric determination of fluoride in oral hygiene products // Curr. Anal. Chem. 2015. V. 11. P. 291.
23. Моросанова М.А., Самоделов З.В., Моросанова Е.И. Использование кремний-титановых ксерогелей для твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 357.
24. Morosanova M.A., Morosanova E.I. Silica–titania xerogel for solid phase spectrophotometric determination of salicylate and its derivatives in biological liquids and pharmaceuticals // Chem. Cent. J. 2015. V. 9. P. 64.
25. Morosanova M.A., Morosanova E.I. Silica–titania sensor material prepared by cetylpyridinium chloride assisted sol–gel synthesis for solid phase spectrophotometric and visual test determination of propyl gallate in food samples // Anal. Methods. 2016. V. 8. P. 8092.
26. Morosanova M.A., Samodelov Z.V., Morosanova E.I. Determination of food oxalates using silica–titania xerogel modified with eriochrome cyanine R // Sensors. 2018. V. 18. P. 864.
27. Моросанова Е.И. Кремний-титановые золь-гель материалы: синтез и использование в анализе // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 818. (Morosanova E.I. Silica–titania sol–gel materials: Synthesis and analytical applications // J. Analyt. Chem. 2018. V. 73. P. 1043.)
28. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
29. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 283. (Ivanov V.M., Kochelayeva G.A. Pyrocatechol violet in spectrophotometric and new optical methods // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. №. 3. P. 283.)
30. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе. Екатеринбург: Из-во Урал. ун-та, 2017. 76 с.
31. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Золотов Ю.А., Скорняков В.И. Использование микроволнового излучения для получения модифицированных ксерогелей кремниевой кислоты и ускорения гетерогенных реакций с их участием // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 12. С. 1265. (Morosanova E.I., Velikorodnyi A.A., Zolotov Y.A., Skorniyakov V.I. Modifying silicic acid xerogels and accelerating heterogeneous reactions with their participation with the use of microwave radiation // J. Analyt. Chem. 2000. V. 55. P. 1136.)