

УДК 54.412.2:543.4

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ОЛОВА(IV) И АЛЮМИНИЯ(III) С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. М. Мамедова, В. М. Иванов, А. П. Коротыч, С.А. Ахмедов

(кафедра аналитической химии)

Методами фотометрии и цветометрии изучено комплексообразование олова(IV) и алюминия(III) с пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК) в присутствии катионогенного и неионогенного поверхностно-активных веществ (ПАВ). Найдены оптимальные условия образования комплексов и стехиометрия компонентов. Изучена кинетика взаимодействия алюминия с ПК и БПК в присутствии ПАВ. Определены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций комплексов олова(IV) и алюминия(III) с ПК и БПК в присутствии бромида цетилпиридиния и ОП-7.

Пирогаллоловый красный (ПК) и бромпирогаллоловый красный (БПК), представители трифенилметанового ряда, широко используются как фотометрические реагенты на олово и алюминий.

Предложены методики фотометрического определения олова с использованием органических реагентов, содержащих гидроксильные группы, в том числе и реагентов трифенилметанового ряда [1]. При изучении шестнадцати производных триоксифлуоронов было установлено, что с флуоронами реагирует только Sn(IV) [2].

При аналитическом определении алюминия наиболее важными реагентами являются трифенилметановые красители. Свойства комплексов алюминия с рядом трифенилметановых красителей были изучены в работах [3, 4].

Для повышения чувствительности методики при взаимодействии малых количеств элементов с органическими реагентами в качестве дополнительных компонентов реакции вводят длинноцепочечные поверхностно-активные вещества (ПАВ) – катионогенные (КПАВ) или неионогенные (НПАВ) [5]. В последнее время для эффективности используют КПАВ и НПАВ одновременно. В работах [6–9] было изучено взаимодействие олова и алюминия с ПК и БПК в присутствии ПАВ.

Цель данной работы состояла в изучении комплексообразования олова(IV) и алюминия(III) с ПК и БПК в присутствии КПАВ – хлорида цетилпиридиния (ЦП) и смеси КПАВ и НПАВ – полиоксиэтили-

рованного эфира алкилфенола (ОП-7). Определены спектрофотометрические и цветометрические характеристики изученных комплексов. Изучена кинетика образования комплексов алюминия с ПК и БПК в присутствии ПАВ.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Использовали стандартные растворы олова(IV) (1 мг/мл, ГСО 7776-2000) и алюминия(III) (1 мг/мл, ГСО 7758-2000). Растворы ПК и БПК ($1 \cdot 10^{-3}$ М, “Хемапол”) готовили растворением точных навесок реагентов в этаноле. Растворы ОП-7 и ЦП ($1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением навесок в воде, а растворы более низких концентраций – последующим разбавлением. Для создания и поддержания pH использовали смесь кислот (0,02 М CH_3COOH и H_3BO_3) с рассчитанной ионной силой, растворы HCl и NaOH. Все результаты получены при постоянной ионной силе (NaCl). Все реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Аппаратура. Спектры пропускания и цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектроколориметре «Спектротон» (ОКБА «Химавтоматика», г. Чирчик), $l = 0,5$ см. Использовали следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; L, S, T – светлота, насыщенность и цветовой тон соответственно; W – показатель белизны, G – показатель желтизны. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре “Shimadzu-2201”

($l = 1$ см), pH контролировали на универсальном иономере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. При изучении кинетики растворы термостатировали в термостате "Block-Therm" (Венгрия).

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили растворы реагентов и ПАВ, создавали определенные значения pH и ионной силы (в области pH 0,6–9,0), вводили необходимое количество раствора олова или алюминия, перемешивали, разбавляли до метки водой, контролировали pH и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность, пропускание и цветометрические функции). Важно отметить необходимость соблюдения последовательности сливания растворов в случае четырехкомпонентных комплексов (НПАВ следует вводить до КПАВ). При изучении кинетики в мерную колбу емкостью 50 мл вводили растворы реагентов и ПАВ, создавали определенные значения pH и ионной силы, вводили растворы олова или алюминия, разбавляли дистиллированной водой и перемешивали. В градуированные сухие пробирки емкостью 4 мл наливали полученный раствор, закрывали пробками и термостатировали при заданной температуре ($\pm 1^\circ\text{C}$). Через определенное время раствор охлаждали проточной водой (реакция останавливается), перемешивали и измеряли оптическую плотность.

Расчеты. Молярные коэффициенты поглощения комплексов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы "Origin 6.0" при значении pH, соответствующем их максимальному выходу. Молярные коэффициенты цветиметрических функций рассчитывали по аналогии с молярными коэффициентами поглощения, относя сигнал соответствующей функции к молярной концентрации металла в диапазоне линейности функции при переменной концентрации металла. Сигнал функции измеряли при $l = 0,5$ см и не пересчитывали для значения $l = 1$ см, поскольку математическая связь толщины слоя с сигналом не установлена.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения. Взаимодействие олова(IV) и алюминия(III) с ПК и БПК в отсутствие третьего компонента не представляет аналитического интереса в случае фотометрического определения элементов. Это связано с тем, что максимумы спектров поглощения изученных комплексов с ПК и БПК практически совпадают с максимумами на спектрах поглощения самих реагентов, что является особенностью взаимодействия 3,4,5-триоксифлуоронов (ТОФ) с ионами

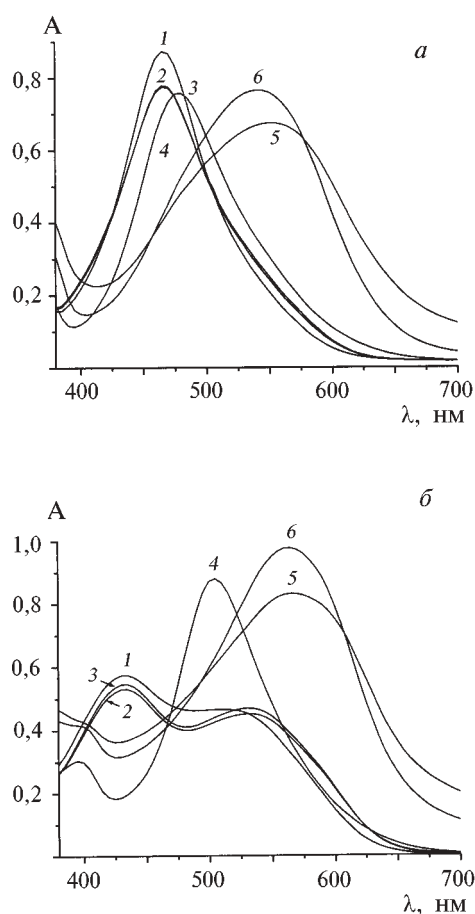


Рис. 1. Спектры ПК (а) и БПК(б) и их комплексов с Sn(IV) в присутствии и в отсутствие ПАВ; а: 1 – ПК; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–ОП–7–ЦП; 4 – ПК–Sn; 5 – ПК–Sn–ЦП; 6 – ПК–Sn–ОП–7–ЦП (pH 1,5–2,0; $c(\text{Sn}) = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М); б: 1 – БПК; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–ОП–7–ЦП; 4 – БПК–Sn; 5 – БПК–Sn–ЦП; 6 – БПК–Sn–ОП–7–ЦП; pH 1,1–1,3 ($c(\text{Sn}) = 3,2 \cdot 10^{-5}$ М ($c(\text{БПК}) = c(\text{ЦП}) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $c(\text{ПК}) = 4,8 \cdot 10^{-5}$ М; $c(\text{ОП–7}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М; 1,6 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 1$ см)

металлов. Поэтому комплексообразование олова и алюминия с ПК и БПК в отсутствие ПАВ мы не изучали. Реакция алюминия с ПК идет очень медленно, а с БПК – не идет без нагревания, хотя в литературе и описывается влияние смеси ПАВ на комплексообразование в системе Al–БПК без нагревания [9].

Комплексообразование алюминия с ПК и БПК в дальнейшем изучали при нагревании (100°C) в течение 3 мин. Все спектры поглощения реагентов и комплексов представлены на рис. 1, 2.

Полученные данные свидетельствуют об образовании в растворах комплексов олова(IV) с ПК и БПК в присутствии ПАВ при pH 1,2–2,7 и 0,7–2,0 соответственно. При этом максимумы поглощения смещаются bathochромно: на 80 и 135 нм для комплексов

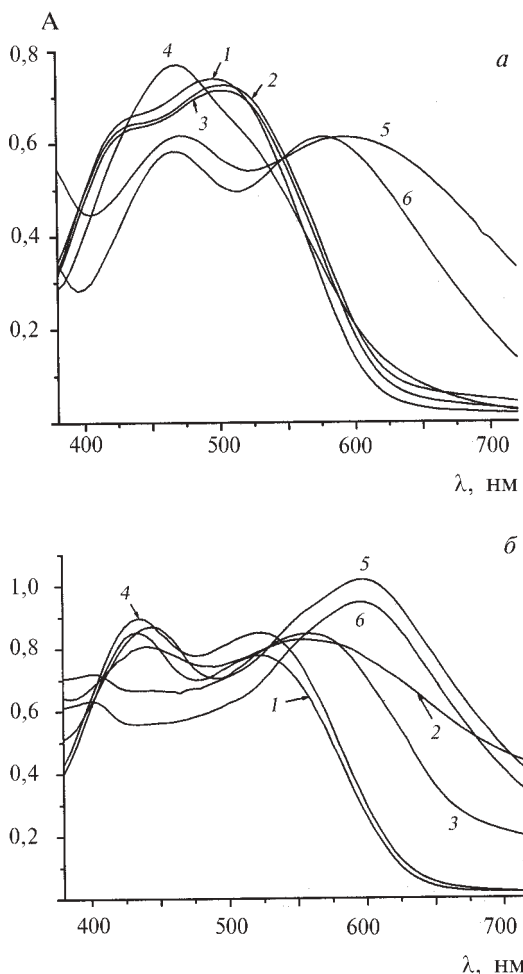


Рис. 2. Спектры ПК (а) и БПК (б) и их комплексов с Al(III) в присутствии и в отсутствие ПАВ; а: 1 – ПК; 2 – ПК-ЦП; 3 – ПК-ОП-7-ЦП; 4 – ПК-Al; 5 – ПК-Al-ЦП; 6 – ПК-Al-ОП-7-ЦП; б: 1 – БПК; 2 – БПК-ЦП; 3 – БПК-ОП-7-ЦП; 4 – БПК-Al; 5 – БПК-Al-ЦП; 6 – БПК-Al-ОП-7-ЦП; рН 2,7–2,8 ($c(\text{БПК}) = c(\text{ПК}) = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $c(\text{ЦП}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $c(\text{Al}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $c(\text{ОП-7}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; 1,6 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 1 \text{ см}$, нагревание (100°C) 2 мин; рН 3,4–3,7)

соответственно ПК и БПК в присутствии ЦП, и на 70 и 130 нм для комплексов соответственно ПК и БПК в присутствии ЦП и ОП-7 (рис. 1). Комплексы алюминия с ПК и БПК в растворах образуются при рН 3,6–4,1 и 2,2–3,9 соответственно. Максимумы оптической плотности комплексов по сравнению с реагентами смещаются bathochромно: на 100 и 160 нм для ПК-Al-ЦП и БПК-Al-ЦП соответственно и на 80 и 155 нм для ПК-Al-ЦП-ОП-7 и БПК-Al-ЦП-ОП-7 соответственно (рис. 2). Все данные о спектрофотометрических характеристиках комплексов приведены в табл. 1, 2. Дальнейшие измерения проводили при найденных максимумах поглощения комплексов.

Влияние рН. Комплексы олова(IV) с ПК и БПК в присутствии ПАВ максимально образуются при рН 1,4–2,2 и 1,0–1,7 соответственно. Оптическая плотность комплексов алюминия(III) с ПК и БПК в присутствии ПАВ максимальна и постоянна в области рН 3,7–3,9 и 2,5–3,3 соответственно. Дальнейшие исследования проводили при меньших значениях установленных пределов рН во избежание возможного влияния светопоглощения ассоциатов реагентов с ЦП на светопоглощение комплексов.

Полученные рН-кривые растворов комплексов Sn(IV) и Al(III) с ПК и БПК в присутствии ЦП при ионной силе 0,2 приведены на рис. 3, 4.

Влияние времени. Комплекс олова с ПК в присутствии ЦП в оптимальных условиях образуется

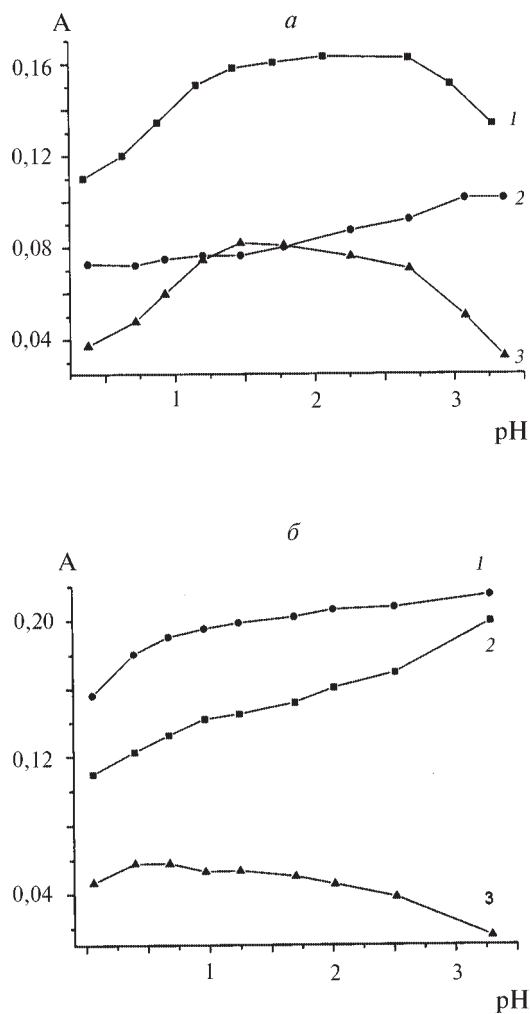


Рис. 3. рН-кривые для комплексов Sn(VI) с ПК (а) и БПК (б) в присутствии ЦП; а: 1 – ПК-Sn-ЦП; 2 – ПК-ЦП; 3 – ПК-Sn-ЦП относительно ПК-ЦП (560 нм); б: 1 – БПК-Sn-ЦП; 2 – БПК-ЦП; 3 – БПК-Sn-ЦП относительно БПК-ЦП (570 нм) ($c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $c(\text{ЦП}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $c(\text{Sn}) = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; 3,2 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 0,5 \text{ см}$)

Т а б л и ц а 1

Спектрофотометрические характеристики комплексов олова(IV) с ПК и БПК

Комплекс	pH	λ_{\max}^R , нм	$\lambda_{\max}^{\text{MeR}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon^{\text{MeR}} \cdot 10^{-4}$ ($n = 8$)	Подчинение закону Бера, М
ПК-Sn-ЦП	1,5-2,0	470	550	80	2,80±0,09	8,0·10 ⁻⁷ -6,4·10 ⁻⁶
ПК-Sn-ОП-7-ЦП	1,5-2,0	470	540	70	2,53±0,06	8,0·10 ⁻⁷ -6,4·10 ⁻⁶
БПК-Sn-ЦП	1,1-1,3	435	570	135	3,16±0,13	4,0·10 ⁻⁷ -3,6·10 ⁻⁶
БПК-Sn-ОП-7-ЦП	1,1-1,3	435	565	130	3,28±0,09	4,0·10 ⁻⁷ -4,0·10 ⁻⁶

Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические характеристики комплексов алюминия(III) с ПК и БПК

Комплекс	pH	λ_{\max}^R , нм	$\lambda_{\max}^{\text{MeR}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon^{\text{MeR}} \cdot 10^{-4}$ ($n = 7$)	Подчинение закону Бера, М
ПК-Al-ЦП	3,5-3,9	500	600	100	3,64±0,02	8,0·10 ⁻⁷ - 4,8·10 ⁻⁶
ПК- Al -ОП-7-ЦП	3,5-3,9	500	580	80	3,60±0,01	4,0·10 ⁻⁷ - 5,6·10 ⁻⁶
БПК- Al-ЦП	2,8-3,0	440	600	160	2,22±0,03	4,0·10 ⁻⁷ - 3,2·10 ⁻⁶
БПК- Al -ОП-7-ЦП	2,8-3,0	440	595	155	2,28±0,12	4,0·10 ⁻⁷ - 4,0·10 ⁻⁶

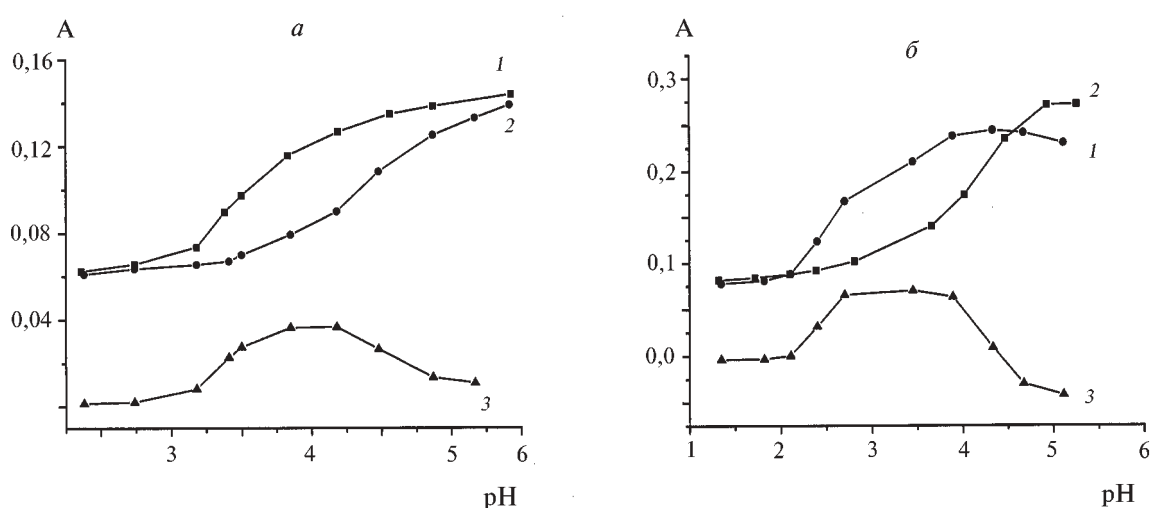


Рис. 4. pH-кривые для комплексов Al(III) с ПК(a) и БПК(б) в присутствии ЦП; а: 1 – ПК-Al-ЦП; 2 – ПК-ЦП; 3 – ПК-Al-ЦП относительно ПК-ЦП (590 нм); б: 1 – БПК-Al-ЦП; 2 – БПК-ЦП; 3 – БПК-Al-ЦП относительно БПК-ЦП; 610 нм, нагревание (100°C) 2 мин ($c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М; $c(\text{ЦП}) = 3,2 \cdot 10^{-5}$ М; $c(\text{Al}) = 8,0 \cdot 10^{-6}$ М; 3,2 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 0,5$ см)

Таблица 3

Данные для расчета энергии активации в трехкомпонентных системах

Система	pH	t , °C	T , K	$k_{набл}$, л/моль·мин	$\lg k_{набл}$	$1/T$	$E_{акт}$, кДж/моль
Al-БПК-ЦП	2,6	50	323	0,0064	-2,19	0,00309	23,40
		70	343	0,0550	-1,26	0,00292	
		85	358	0,2177	-0,66	0,00279	
		100	373	0,2997	-0,52	0,00268	
	3,2	50	323	0,0196	-1,71	0,00309	18,01
		70	343	0,0717	-1,14	0,00292	
		85	358	0,3051	-0,52	0,00279	
		100	373	0,5595	-0,25	0,00268	
Al-ПК-ЦП	4,0	40	313	0,0388	-1,41	0,00319	16,34
		50	323	0,0945	-1,02	0,00309	
		60	333	0,1710	-0,77	0,00300	
		70	343	0,4016	-0,40	0,00292	

через 20 мин после сливания растворов (он устойчив в течение нескольких часов), затем оптическая плотность постепенно падает, а через сутки образуется мало растворимый хлопьевидный осадок сиреневого цвета. Комплекс олова с БПК образуется через 40 мин, остается устойчивым в течение 2–3 ч и через сутки образует осадок фиолетового цвета. Максимум оптической плотности для комплекса алюминия с ПК в присутствии ЦП достигается через 1 ч (при нагревании реакция идет быстрее), а через сутки образуется осадок. Четырехкомпонентные комплексы более устойчивы и сохраняют окраску в течение недели. Важно отметить необходимость соблюдения последовательности сливания растворов в случае четырехкомпонентных комплексов (НПАВ следует вводить до КПАВ). Скорость комплексообразования алюминия с БПК в присутствии ЦП зависит от температуры. При комнатной температуре комплекс не образуется. Исследовано комплексообразование алюминия с БПК в присутствии ЦП при четырех различных температурах. Чем выше температура, при

которой идет комплексообразование, тем быстрее достигается максимум оптической плотности. Если комплексообразование протекает при 50, 70, 85 и 100 °C, максимум достигается соответственно через 40, 20, 5 и 3 мин. Если нагревание длится больше указанного времени, комплекс выпадает в осадок.

Порядок реакции по алюминию и реагентам, определенный при оптимальных концентрациях остальных компонентов и оптимальных pH, псевдотворой.

Константы скорости определяли графически по зависимости $\lg(A_{\max} - A_0/A_{\max} - A_t)$ от T , а также с помощью расчетов тангенсов углов наклона.

Энергию активации находили в соответствии с уравнением Аррениуса $k_{набл} = Ae^{-E_{акт}/RT}$ по температурной зависимости константы скорости реакции ($\lg k_{набл}$ от $1/T$), а также по расчетам тангенса угла наклона [10].

Все данные по константам реакций и энергиям активации приведены в табл. 3.

Стехиометрия компонентов в комплексах. Соотношение металла и реагента в комплексах в присут-

Таблица 4

Молярные коэффициенты цветиметрических функций (МКЦ·10⁻⁵) комплексов олова(IV) с ПК и БПК (l=0,5 см, n=8)

Комплекс	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W
ПК-Sn-ЦП	1,6-2,0	-11,60±0,60	-16,94±0,82	14,16±0,25	-7,89±0,29	10,82±0,37	-23,83±0,46	-	-60,31±2,02	-7,23±0,31
ПК-Sn-ОП-7-ЦП	1,6-2,0	-8,63±0,25	-14,64±0,58	14,43±0,41	-6,84±0,23	12,22±0,55	-21,90±0,69	11,89±1,12	-167,80±12,82	-12,56±0,47
БПК-Sn-ЦП	1,1-1,3	-19,13±0,22	-24,13±0,14	-	-10,81±0,47	-9,30±1,79	-13,18±0,81	3,86±0,18	275,63±6,64	-9,38±0,29
БПК-Sn-ОП-7-ЦП	1,1-1,3	-22,65±0,28	-29,61±0,20	-	-15,26±0,51	-13,69±0,99	-16,79±0,39	5,24±0,13	301,67±6,13	-12,11±0,27

Таблица 5

Молярные коэффициенты цветиметрических функций (МКЦ·10⁻⁵) комплексов алюминия(III) с ПК и БПК (l=0,5 см, n=7)

Комплекс	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W
ПК-Al-ЦП	3,5-3,9	-21,47±0,60	-19,64±0,93	3,50±0,22	-8,98±0,42	3,60±0,11	-18,05±1,75	-14,06±1,07	-72,11±2,07	-
ПК-Al-ОП-7-ЦП	3,5-3,9	-8,63±0,25	-14,64±0,58	14,43±0,41	-6,84±0,23	12,22±0,55	-21,90±0,69	11,89±1,12	-167,80±12,82	-
БПК-Al-ЦП	2,8-3,0	-10,40±0,59	-7,41±0,69	6,61±0,15	-3,66±0,34	-7,43±0,62	-7,92±0,45	-4,98±0,36	-106,01±3,51	-
БПК-Al-ОП-7-ЦП	2,8-3,0	-10,49±1,24	-5,72±0,31	4,31±0,23	-2,77±0,15	-3,68±0,25	-7,50±0,13	-6,10±0,25	-95,71±4,70	-

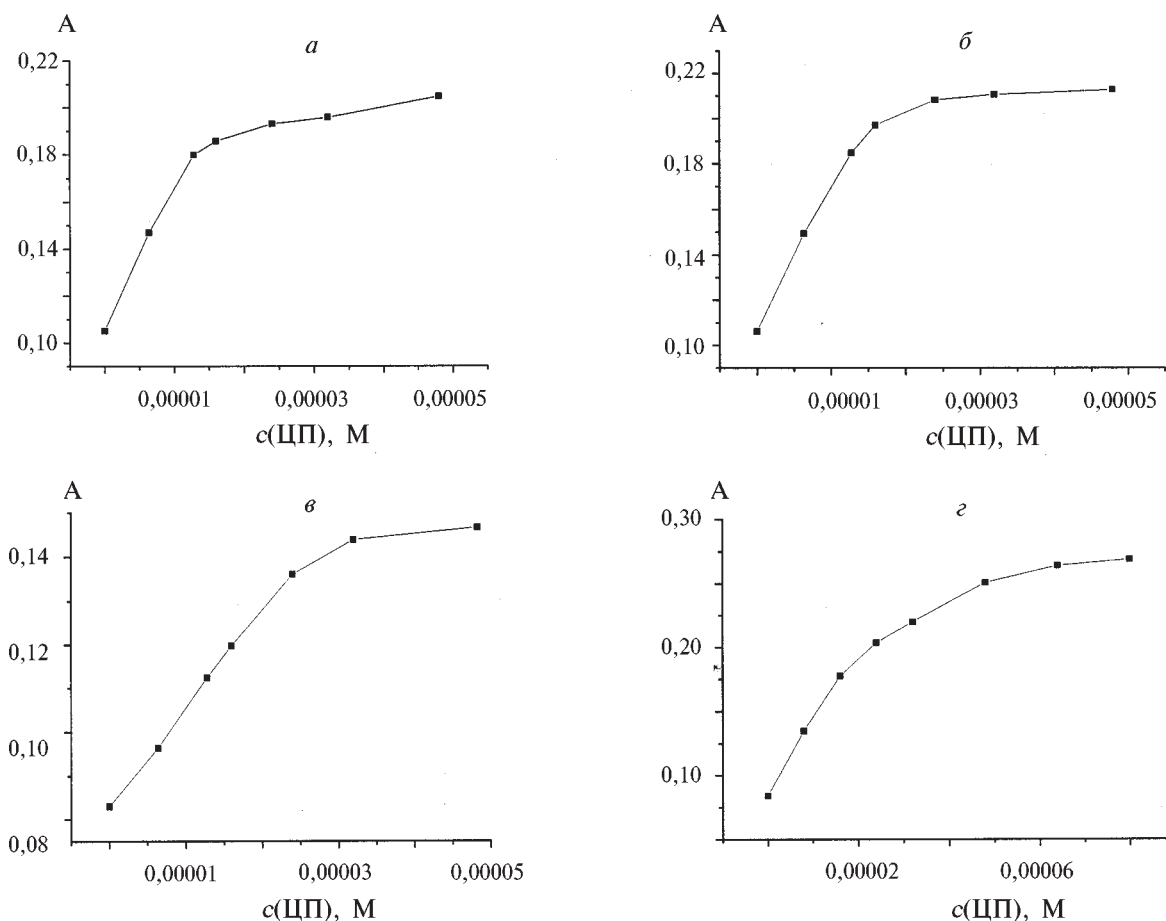


Рис. 5. Влияние ЦП на взаимодействие Sn(IV)(а, б) и Al(III)(в, г) с ПК(а, в) и BPK(б, г) ($c(\text{ПК}) = c(\text{BPK}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $c(\text{Sn}) = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $c(\text{Al}) = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 3,2 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 0,5 \text{ см}$; pH: ПК-Sn – 1,5, 560 нм; BPK-Sn – 0,9, 550 нм; ПК-Al – 3,5, 600 нм; BPK-Al – 2,8, 610 нм)

ствии ЦП при максимальных значениях pH определено методом изомолярных серий [11]. Для комплексов олова с ПК и BPK в присутствии ЦП получено соотношение $\text{Me}:\text{R} = 1:2$. В этом случае была использована стехиометричная к реагенту концентрация ЦП – $\text{Sn}:\text{R}:\text{ЦП} = 1:2:2$. Для комплексов алюминия с ПК и BPK соотношение с ЦП иное – $\text{Al}:\text{R}:\text{ЦП} = 1:3:9$.

Оптические и цветометрические характеристики. При оптимальных условиях комплексообразования (содержание этанола 3,2 об.%) определены молярные коэффициенты поглощения (МКП) комплексов олова и алюминия с каждым реагентом в присутствии ЦП или смеси ЦП с ОП-7. Из полученных данных видно, что реакция олова(IV) с BPK в присутствии ПАВ чувствительнее реакции олова(IV) с ПК. В случае алюминия, наоборот, значения МКП для комплекса BPK-Al(III)-ЦП меньше, чем для комплекса ПК-Al(III)-ЦП. Закон Бера для каждого комплекса соблюдается в раз-

ных интервалах концентрации металлов. Все данные по МКП приведены в табл. 1, 2.

Цетометрические характеристики. В табл. 4, 5 приведены молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦ) для комплексов олова и алюминия с ПК и BPK в присутствии КПАВ или его смеси с НПАВ. Сравнив эти данные со значениями МКП, приведенными в табл. 1, 2, можно увидеть, что последние на два, а иногда и на три порядка ниже значений МКЦ по модулю.

Влияние концентрации КПАВ на комплексообразование. Изучена зависимость комплексообразования олова(IV) и алюминия(III) с ПК и BPK от концентрации КПАВ (рис. 5). Видно, что для всех комплексов эта зависимость носит линейный характер. Это может быть интересно с прикладной точки зрения – использование комплексов олова(IV) и алюминия(III) с ПК и BPK для определения ЦП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стиваковский В.Б.* Аналитическая химия олова. М., 1975.
2. *Назаренко В.А., Лебедева Н.В.*// ЖАХ. 1955. **10**. №2. С. 289.
3. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. М., 1971.
4. *Танака Т., Накагава И., Хонда С.* // РЖХим. 1962. №15. 15Д49.
5. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В., Белолипцева Г.М.*// ЖАХ. 1981. **36**. №8. С. 1471.
6. *Tran H.C., Netsova I., Nemes I., Suk V.*// *Analyt. chim. acta.* 1980. **115**. P. 279.
7. *Тананайко М.М., Горенштейн Л.И.*// Укр. хим. журн. 1990. **56**. №11. С. 1184.
8. *Huang X., Zhang W., Han S., Wang X.*// *Talanta.* 1997. **44**. №5. P. 817.
9. *Тананайко М.М., Горенштейн Л.И.*// Известия вузов. Химия и химическая технология. 1987. **32**. №9. С. 45.
10. *Яцимирский К.Б.* Кинетические методы анализа. М., 1963.
11. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., 1986.

Поступила в редакцию 31.05.04

COMPLEXATION OF STANNOUS (IV) AND ALUMINIUM (III) WITH PYROGALLOL RED AND BROMOPYROGALLOL RED IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

A. M. Mamedova, V. M. Ivanov, A. P. Korotych, S. A. Akhmedov

(Division of Analytical Chemistry)

Complexation of tin(IV) and aluminium(III) with pyrogallol red (PR) and bromopyrogallol red (BPR) in the presence cationic and nonionic surfactants were studied by spectrophotometric and colorimetric methods. Kinetic of interaction Al(III) with PR and BPR were studied in the presence of surfactants. Optimal conditions for the complexation and stoichiometry were obtained. Molar absorption coefficients and molar chromaticity functions coefficients of the complexes tin(IV) and aluminium(III) with PR and BPR were determined in the presence of cetylpyridinium bromide and OP-7.