

УДК 543.213+546.561

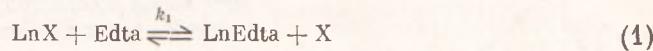
ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, А. Г. ХАЧАТРЯН,
Л. И. БУДАРИН

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ Р.З.Э.

В последнее время при анализе различных смесей близких по свойствам веществ все более широкое распространение получают дифференциальные кинетические методы, использующие для анализа различия в скоростях взаимодействия компонентов смеси с общим реагентом. В качестве объектов анализа избираются, как правило, различные смеси близких по свойствам органических веществ — смеси спиртов, альдегидов и кетонов, аминов и т. д. (¹). Для целей неорганического анализа дифференциальные кинетические методы с использованием некаталитических реакций почти не применяются, хотя некоторые работы (²-⁵) и иллюстрируют широкие возможности этих методов при анализе различных смесей щелочноземельных, редкоземельных, а также переходных металлов. В перечисленных работах успешно анализируются различные двухкомпонентные смеси. Анализ в более сложных смесях, даже тройных, представляет собой задачу, несопоставимо более сложную, чем анализ простых бинарных смесей (³).

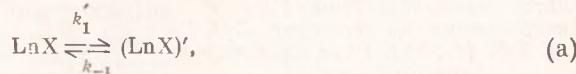
В данной работе нами используются различия в скоростях взаимодействия окрашенных комплексов, образованных ксиленоловым оранжевым и ионами р.з.э. с трилоном Б для количественного определения диспрозия, гольмия и иттербия в некоторых тройных смесях. Ранее уже было показано (⁶-⁸), что упомянутые реакции протекают по схеме



и являются реакциями первого порядка по окрашенному комплексу LnX . Ln — ион р.з.э., X — анион ксиленолового оранжевого, Edta — дважды протонированный анион этилендиаминететрауксусной кислоты *; pH 4,75.

Значения констант скорости реакций, k_i , протекающих по схеме (1), заметно изменяются в ряду р.з.э. Так как исследуемые реакции протекают быстро ($t_{0,5} \sim 10^{-2}$ сек.), то все измерения были проведены на установке, работающей по методу резкой остановки струи со спектрофотометрической регистрацией.

Реакции типа (1) представляют собой последовательность простых реакций:



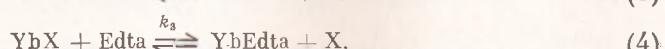
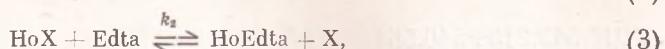
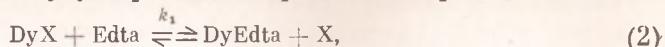
и



Кинетическое уравнение для суммарного процесса, описываемого схемой (1), при $k_2'k_{-2} \gg k_{-1}$ имеет вид $dC_{\text{LnX}} / dt = k_1' C_{\text{LnX}}$ (⁷).

* Знаки зарядов ионов опущены.

Если имеется смесь окрашенных комплексов DyX , HoX и Yb , то при добавлении $Edta$ в системе будут протекать параллельные реакции:



Равновесие во всех трех реакциях практически полностью сдвинуто в сторону образования этилендиаминтетраацетатных комплексов р.з.э. при $t^o = 25,0 \pm 0,1^\circ C$, $\mu = 0,1$ и $pH 4,75$ и, следовательно, данные реакции протекают практически необратимо. Изменения оптической плотности при $\lambda 570$ мкм для такой системы во времени описываются уравнением

$$D_t = D_{01}e^{-k_1 t} + D_{02}e^{-k_2 t} + D_{03}e^{-k_3 t}, \quad (5)$$

где D_{01} , D_{02} и D_{03} — начальные оптические плотности окрашенных комплексов, а k_1 , k_2 и k_3 — эффективные константы скорости для соответствующих реакций (2)–(4). Для трех различных моментов времени t_1 , t_2 и t_3 можно записать следующую систему уравнений:

$$D_{t_1} = D_{01}e^{-k_1 t_1} + D_{02}e^{-k_2 t_1} + D_{03}e^{-k_3 t_1}, \quad (6)$$

$$D_{t_2} = D_{01}e^{-k_1 t_2} + D_{02}e^{-k_2 t_2} + D_{03}e^{-k_3 t_2}, \quad (7)$$

$$D_{t_3} = D_{01}e^{-k_1 t_3} + D_{02}e^{-k_2 t_3} + D_{03}e^{-k_3 t_3}. \quad (8)$$

Совместное решение такой системы уравнений даст значения начальных оптических плотностей окрашенных комплексов, D_{01} , D_{02} и D_{03} , которые прямо пропорциональны их концентрациям в смеси. Коэффициенты типа $e^{-k_i t}$ можно либо вычислить, подставляя известные значения констант скорости соответствующих реакций и значения времени от начала реакции, либо определить экспериментально, так как $e^{-k_i t}$ представляет собой отношение D_t / D_0 для реакции каждого отдельного комплекса LnX с $Edta$.

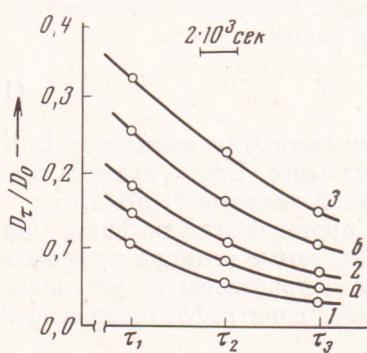


Рис. 1. Кинетические кривые реакции взаимодействия $Edta$ с окрашенными комплексами DyX (1), HoX (2), YbX (3), а также со смесями а и б

на практике он не применяется для анализа смесей более чем двухкомпонентных, так как ошибки в определении большого количества значений $e^{-k_i t}$ и погрешности при записи кинетических кривых, накапливаясь, делают невозможным анализ более сложных смесей.

Для повышения точности при записи кинетических кривых была в несколько раз увеличена чувствительность измерений (287 мм по экрану осциллографа вместо обычно используемых 100 мм на единицу оптической плотности), а также была повышена точность отсчета времени и измерения оптической плотности. Кроме того следует отметить, что при снятии

На рис. 1 представлены кинетические кривые реакций взаимодействия $Edta$ с окрашенными комплексами DyX , HoX и YbX , а также с их тройными смесями. Для снятия одной кинетической кривой достаточно 0,2–0,5 мл анализируемых растворов.

Результаты совместного решения системы уравнений (6)–(8) приводятся в табл. 1. Полученные данные следует считать удовлетворительными, особенно если принять во внимание то обстоятельство, что ранее при анализе аналогичных смесей Ce , Pr , Nd и La , Ce , Nd ошибки определения составляли более 30–40 отн. %. Используемый нами в данной работе кинетический метод анализа, называемый также методом пропорциональных уравнений (1, 9), в принципе применим для анализа смесей любой сложности, но на

кинетических кривых быстрых реакций дрейф нулевого отсчета за время измерения много меньше аналогичной величины для так называемых медленных реакций, используемых в классических кинетических методах, а это в свою очередь повышает точность определений.

Дальнейшее расширение возможностей метода и улучшение качества анализов будет зависеть от того, насколько точнее будут записываться ки-

Таблица 1

Результаты совместного решения системы уравнений (6)–(8) для смесей а и б

Доля непрореагировавшей исходной смеси, D_{τ}/D_0 , к моменту времени			Найдено, %		
τ_1	τ_2	τ_3	DyX	NoX	YbX
Смесь а (DyX 60%; NoX 30%; YbX 10%)					
0,147	0,088	0,055	60,9	32,8	6,3
0,144	0,086	0,054	70,8	20,0	9,2
0,157	0,096	0,060	56,4	32,4	11,2
0,152	0,092	0,057	53,6	40,4	6,0
0,154	0,094	0,059	67,3	18,7	14,0
0,146	0,088	0,055	62,3	25,2	12,5
0,150	0,091	0,057	61,9	31,7	9,9
±0,005	±0,002	±0,002	±6,5	±9,2	±3,4
Смесь б (DyX 20%; NoX 20%; YbX 60%)					
0,262	0,172	0,113	20,1	21,3	58,6
0,257	0,170	0,112	18,2	26,9	54,9
0,262	0,172	0,113	20,1	21,3	58,6
0,269	0,177	0,116	22,2	15,4	62,4
0,248	0,162	0,106	25,6	22,1	52,3
0,252	0,165	0,108	28,8	16,6	55,6
0,258	0,170	0,111	22,5	20,6	57,2
±0,008	±0,005	±0,004	±4,2	±4,1	±3,7

Приложение. Значение доли исходного вещества непрореагировавшего к моментам времени τ_1 , τ_2 и τ_3 (одинаковым для всех измерений) равны для индивидуальных комплексов:

$$\begin{array}{lll} \tau_1 & \tau_2 & \tau_3 \\ \text{DyX } 0,108 & 0,060 & 0,037 \\ \text{NoX } 0,180 & 0,112 & 0,068 \\ \text{YbX } 0,344 & 0,232 & 0,155 \end{array}$$

нетические кривые изучаемых реакций. Технические возможности прибора (7), на котором были произведены все измерения, уже сейчас позволяют с приемлемой точностью анализировать тройные смеси близких по свойствам веществ, если константы скорости реакций взаимодействия компонентов смеси с общим реагентом отличаются более чем в 1,5 раза.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
7 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Марк, Г. Рехниц, Кинетика в аналитической химии, М., 1972. ² J. V. Pausch, D. W. Margerum, Anal. Chem., 41, 226 (1969). ³ D. W. Margerum, J. V. Pausch et al., ibid., 41, 233 (1969). ⁴ К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, А. Г. Хачатрян, ДАН, 195, 898 (1970). ⁵ Л. И. Бударин, К. Б. Яцимирский, А. Г. Хачатрян, ЖАХ, 26, 1499 (1971). ⁶ К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, ДАН, 170, 1107 (1966). ⁷ Л. И. Бударин, К. Б. Яцимирский, Теоретич. и эксп. хим., 4, 474 (1968). ⁸ Е. П. Жученко, Л. И. Бударин, К. Б. Яцимирский, там же, 5, 507 (1969). ⁹ R. G. Garton, C. N. Reilley, Anal. Chem., 34, 600 (1962).