

УДК 543.4

И.И. Желтвай, В.П. Антонович, О.И. Желтвай

О ФОРМЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛИГАНДОВ В ВИДЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Показано, что при использовании координационных соединений в качестве аналитических форм характер изменения их концентрации и вид соответствующих градуировочных графиков зависит от того, что является определяемым компонентом — металл или лиганд. При определении металла-комплексообразователя зависимость $[ML_n]=f(C_M)$ линейна для комплексов любой стехиометрии. При обратных задачах, когда определяемое вещество входит в состав аналитической формы в качестве лиганда, эта зависимость линейна только для комплексов со стехиометрией 1:1, а в общем случае описывается кривыми второго порядка.

Фотометрический метод анализа основан на прямолинейной зависимости между светопоглощением (оптической плотностью, A) и концентрацией поглощающего вещества. Эту зависимость традиционно называют законом Бугера–Ламберта–Бера, чаще просто законом Бера. В современном виде основной закон светопоглощения (ОЗС) записывается выражением:

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C_{\Pi},$$

где A — оптическая плотность; ε_{λ} — молярный коэффициент поглощения аналитической формы при фиксированной длине волны λ ; l — толщина поглощающего слоя, см; C_{Π} — концентрация поглощающего вещества в моль/л [1].

При известной величине ε_{λ} концентрация поглощающего вещества может быть непосредственно вычислена из ОЗС. Однако на практике чаще используют градуировочный график, отражающий зависимость между аналитической концентрацией определяемого вещества (C_a) в растворе и оптической плотностью.

Необходимо отметить, что градуировочный график и график ОЗС не тождественны ввиду различного характера величин, откладываемых по оси абсцисс. Поэтому линейная зависимость между оптической плотностью и общей (аналитической) концентрацией определяемого вещества будет наблюдаться только в том случае, если зависимость между C_{Π} и C_a тоже линейна. Эта особенность отмечена еще в классической работе А.К. Бабко [2], который подчеркивал, что ОЗС "... соблюдается, если через C обозначать концентрацию окрашенных молекул или ионов, а не общую концентра-

цию вещества".

Методам построения градуировочных графиков посвящена довольно обширная литература, однако усилия исследователей, в основном, направлены на минимизацию экспериментальных погрешностей этой процедуры [3—8]. Вопрос о характере функциональной зависимости между оптической плотностью и аналитической концентрацией определяемого вещества решается, как правило, с использованием полученных экспериментальных данных. Обычно по виду функциональной зависимости $A=f(C_a)$ пытаются судить о выполнении ОЗС в некотором интервале концентраций и строго рекомендуют пользоваться прямолинейными участками.

В последнее время координационные соединения стали использоваться в качестве аналитических форм для фотометрического определения лигандов, образующих этот комплекс. Многочисленные примеры таких методик можно найти, например, в работах [9, 10], а также в различных публикациях, посвященных определению фармацевтических препаратов [11]. Эти так называемые "обратные" задачи реализуются в условиях избытка металла-комплексообразователя, когда равновесие сдвигается в сторону образования низкокоординированных форм комплексов, которые могут иметь различающиеся характеристики светопоглощения. При этом допускают, что зависимость между оптической плотностью раствора и аналитической концентрацией органической составляющей комплекса также должна быть линейной, хотя детально ранее этот вопрос не рассматривался. В данной работе предпринята попытка

© И.И. Желтвай, В.П. Антонович, О.И. Желтвай, 2009

установить условия применимости такого допущения при теоретическом анализе процессов изменения равновесных концентраций промежуточных форм комплексов, образующихся при ступенчатом комплексобразовании при различных аналитических концентрациях лиганда и в условиях избытка металла-комплексобразователя.

Рассмотрим простейший случай, когда образуется комплекс с соотношением металл : лиганд = 1:1* : $M + L = ML$. В такой системе равновесные концентрации компонентов связаны константой устойчивости

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad (1)$$

а задаваемые экспериментально общие концентрации металла и лиганда соответственно равны:

$$C_M = M + ML; \quad (2)$$

$$C_L = L + ML. \quad (3)$$

Совместное решение уравнений (1)–(3) приводит к выражению:

$$K[ML]^2 - (KC_M + KC_L + 1)[ML] + KC_M C_L = 0. \quad (4)$$

Данное уравнение охватывает интервал всех возможных концентраций как металла-комплексобразователя, так и лиганда и показывает, что в общем случае равновесная концентрация аналитической формы $[ML]$ изменяется по квадратичному закону по мере линейного роста C_M или C_L .

При построении градуировочных графиков на равновесную систему накладываются концентрационные ограничения, приводящие к сдвигу равновесия в сторону образования комплекса ML . Так, при избытке лиганда $C_L \gg C_M$ только незначительная его часть связана в комплекс, поэтому можно принять, что

$$C_L \approx [L]. \quad (5)$$

Тогда совместное решение уравнений (1), (2), (5) дает:

$$[ML] = \frac{KC_L}{1 + KC_L} \cdot C_M. \quad (6)$$

Понятно, что при обратном условии $C_M \gg C_L$

$$C_M \approx [M] \quad (7)$$

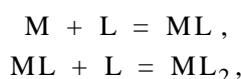
и уравнение (4) принимает вид:

* Для упрощения расчетов не рассматриваются заряды ионов и кислотно-основные равновесия лиганда. Предполагается, что созданы такие экспериментальные условия (в частности, значения pH), когда лиганд полностью диссоциирован.

$$[ML] = \frac{KC_M}{1 + KC_M} \cdot C_L. \quad (8)$$

Следовательно, до тех пор, пока в равновесной системе соблюдаются условия (5) или (7), зависимость между аналитической концентрацией добавляемого компонента (C_M или C_L) и равновесной концентрацией аналитической формы $[ML]$ будет линейной и возможно построение градуировочного графика в виде прямой.

Для более сложного случая, когда возможно ступенчатое равновесие



выражения для общих концентраций металла и лиганда можно записать:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2]; \quad (9)$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2], \quad (10)$$

а соответствующие ступенчатые константы устойчивости имеют вид:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \quad (11)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}. \quad (12)$$

Выведем зависимости равновесных концентраций комплексов ML и ML_2 от общей концентрации металла при условии $C_L \gg C_M$. В этом случае выражение (10) принимает вид: $C_L \approx [L]$, а совместное решение системы уравнений (9)–(12) дает:

$$[ML] = \frac{K_1 C_L}{1 + K_1 C_L + K_1 K_2 C_L^2} \cdot C_M,$$

$$[ML_2] = \frac{K_1 K_2 C_L^2}{1 + K_1 C_L + K_1 K_2 C_L^2} \cdot C_M.$$

Введем обозначение: $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$.

Очевидно, что для систем с любой стехиометрией ML_n соответствующее выражение $[ML_n] = f(C_M)$ имеет вид:

$$[ML_n] = \frac{\beta_n C_L^n}{1 + \sum \beta_n C_L^n} \cdot C_M. \quad (13)$$

Это уравнение лежит в основе всех методов фотометрического определения металлов с органическими или неорганическими реагентами, базирующихся на построении градуировочных графиков в условиях избытка лиганда, и показывает, что в системах любой стехиометрии ML_n всегда можно создать условия, при которых зависимость между аналитической концентрацией определяемого металла (C_M) и равновесной концентрацией любой из промежуточных форм комплекса ML_n будет линейной.

Рассмотрим, как изменяется равновесная концентрация промежуточных форм комплексов при $C_M \gg C_L$. Комбинируя уравнения (10)—(12), после несложных преобразований, получим:

$$C_L = \frac{[ML]}{K_1 C_M} + [ML] + [ML_2]; \quad (14)$$

$$K_2 [ML]^2 = K_1 C_M [ML_2]. \quad (15)$$

Систему уравнений (14)—(15) можно решить как относительно $[ML]$, так и относительно $[ML_2]$, в зависимости от того, для какой аналитической формы нужно строить градуировочный график. Для нахождения зависимости $[ML]=f(C_L)$ найдем $[ML_2]$ из уравнения (14) и подставим в (15). После соответствующих преобразований получим:

$$C_L = \frac{(1 + K_1 C_M) \cdot [ML]}{K_1 C_M} + \frac{2K_2 [ML]^2}{K_1 C_M}. \quad (16)$$

Это уравнение параболы с координатами экстремальных точек (O, B, F) [12], представленных в табл. 1. Поскольку координаты вершины параболы (F) имеют отрицательные значения, то она располагается в третьей четверти декартовой системы координат, как это изображено на рис. 1. Следовательно, градуировочному графику будет соответствовать отрезок OA, асимптотически при-

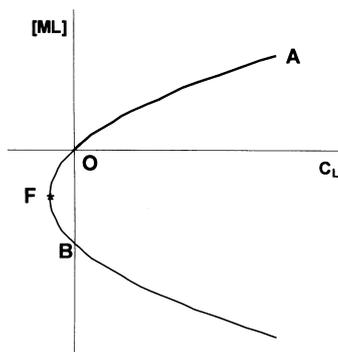


Рис. 1. Расположение параболы, описываемой уравнением (16) в декартовой системе координат.

Координаты экстремальных точек параболы (рис. 1), описываемой уравнением (16)

Точка параболы	Координаты	
	C_L	$[ML]$
O	0	0
B	0	$\frac{-(1 + K_1 C_M)}{2K_2}$
F	$\frac{-(1 + K_1 C_M)^2}{8K_1 K_2 C_M}$	$\frac{-(1 + K_1 C_M)}{4K_2}$

ближающийся к значению $[ML] = C_M$. Физический смысл асимптоты состоит в том, что по мере достижения условия $[ML] = C_M$ последующие добавки лиганда не приводят к образованию дополнительных $[ML]$, так как для этого нет свободных ионов металла.

Аналогично решая систему уравнений (14)—(15) относительно аналитической формы $[ML_2]$, получим

$$C_L^2 - 4C_L [ML_2] + 4[ML_2]^2 - \frac{(1 + K_1 C_M)^2 [ML_2]}{K_1 K_2 C_M} = 0. \quad (17)$$

Данное выражение представляет собой частный случай уравнения второй степени:

$$AC_L^2 + 2BC_L [ML_2] + C[ML_2]^2 + 2DC_L + 2E[ML_2] + F = 0, \quad (18)$$

графиком которого является кривая, представляющая собой одно из так называемых конических сечений. Последние могут принимать форму параболы, гиперболы либо эллипса.

Известны специальные приемы [12], позволяющие определять тип кривой, описываемой уравнением (18). В частности, некоторые из выражений, составленные из его коэффициентов, так называемые инварианты, будут постоянными при любых преобразованиях. Например, малый дискриминант

$$\delta = \begin{vmatrix} A & B \\ B & C \end{vmatrix} = AC - B^2 \quad (19)$$

будет положителен для эллипса, отрицателен для гиперболы и равен нулю для параболы. В нашем случае (см. уравнение (16)), соответствующие коэффициенты будут иметь значения: $A=1, C=4, B=-2$.

Используя соотношение (19), получим усло-

вие: $\delta = AC - B^2 = 1.4 - (-2)^2 = 0$, характеризующее параболический тип кривой.

Таким образом, зависимость между $[ML_2]$ и C_L также, как и в случае зависимости $[ML] = f(C_L)$, будет выражаться отрезком параболы. Очевидно, что в системах, где возможно образование комплексов со стехиометрией с $n > 2$, характер распределения лиганда между отдельными равновесными формами окажется еще сложнее. Следовательно, даже при избытке ионов металла нельзя получить прямолинейную зависимость между аналитической концентрацией C_L и равновесной концентрацией аналитической формы $[ML_n]$, а, следовательно, и аналитическим сигналом (светопоглощением именно этой формы).

Для того чтобы оценить принципиальность сделанных выводов и их влияние на практику решения "обратных" задач, нами выполнено численное моделирование с заданными значениями концентраций и констант устойчивости. Учитывая, что при определении лиганда светопоглощение аналитической формы обусловлено $d-d$ -переходами иона металла с невысокими значениями ϵ_λ , расчеты осуществляли в интервале аналитических концентраций C_L 0.001—0.1 моль/л.

Графическое моделирование кривых, координаты точек которых являются аналитическим решением нелинейных уравнений (16), (17), выполняли с помощью процедуры "поиск решения" программы Excel (Excel solver) [13—15].

Расчеты показывают, что при некотором фиксированном значении C_M отклонение зависимости $[ML] = f(C_L)$ от прямолинейности тем выше, чем меньше отношение K_1/K_2 (рис. 2). Причем характер этих зависимостей не зависит от абсолютных значений K_1 и K_2 , а только от их отношения. При сопоставимых значениях K_1 и K_2 (рис. 2, кривая 3) "кривизна" графика хорошо видна даже визуально во всем интервале концентраций C_L , хотя легко показать, что даже точки зависимости 1 лучше аппроксимируются квадратичной, чем линейной зависимостью, несмотря на то, что обработка методом МНК дает уравнение прямой $y = 0.897x + 2 \cdot 10^{-5}$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 1$. Если разбить эти точки на три последовательные груп-

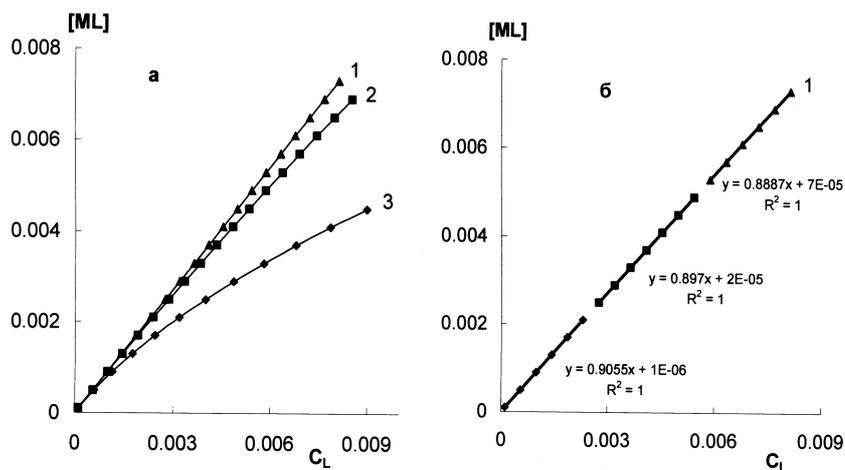


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации аналитической формы $[ML]$ от общей концентрации C_L при фиксированных $C_M = 0.01$ моль/л, $K_1 = 1000$ и значениях $K_2 = 10$ (1, а, б), 100 (2, а) и 1000 (3, а).

пы и аппроксимировать каждую группу точек в виде прямолинейной зависимости, то уравнения соответствующих прямых будут иметь уменьшающийся угловой коэффициент с монотонно увеличивающимся свободным членом (рис. 2, б). В тех же условиях накопление формы $[ML_2]$ происходит гораздо медленнее и с уменьшением отношения K_1/K_2 кривизна графика увеличивается, особенно сильно в области низких концентраций (рис. 3).

Полученные результаты иллюстрируют общую тенденцию, заключающуюся в том, что если определяемое вещество является лигандом и вхо-

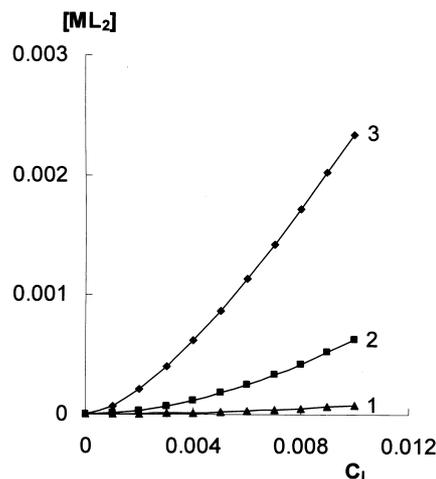


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации аналитической формы $[ML_2]$ от общей концентрации C_L при фиксированных $C_M = 0.01$ моль/л, $K_1 = 1000$ и значениях $K_2 = 10$ (1), 100 (2) и 1000 (3).

дит в состав аналитической формы $[ML_n]$, где n больше 1, то зависимость между общей концентрацией лиганда и равновесной концентрацией комплекса отклоняется от прямолинейности. При определенных сочетаниях значений констант и интервалов концентраций C_L кривизна этой зависимости может наблюдаться визуально даже при достаточно больших избытках ионов металла.

Указанные выводы справедливы, если каждый промежуточный комплекс рассматривать как отдельную аналитическую форму с индивидуальными и отличающимися оптическими характеристиками. В большинстве случаев промежуточные формы комплексов переходных металлов имеют близкие оптические характеристики и их суммарный вклад в общее светопоглощение обычно хорошо коррелирует с общей концентрацией лиганда ($R > 0.98$), что для практических целей в ряде случаев вполне достаточно.

Если специфика градуировочных зависимостей, которая следует из теоретического анализа изменений равновесных концентраций промежуточных форм комплексов в условиях избытка металла все-таки наблюдается в эксперименте, ее можно устранить, пользуясь соответствующим аппроксимирующим уравнением [5—7], либо получать соответствующие линейные зависимости путем преобразования координат [8].

В общем случае в качестве аналитических форм — координационных соединений для фотометрического определения лигандов (обратные задачи) нужно применять комплексы, для которых в широком интервале концентраций соотношение металл—определяемое вещество составляет 1:1. Одним из путей достижения этого условия может быть использование разнолигандных комплексов, в которых "второй" лиганд дополняет координационную сферу иона металла, препятствуя образованию высших форм комплексов с определяемым лигандом.

РЕЗЮМЕ. Показано, що при використанні координаційних сполук в якості аналітичних форм характер зміни їх концентрацій та вигляд відповідних градуовальних графіків залежить від того, що є компонентом, який визначається — метал або ліганд. При визначенні

метала-комплексоутворювача залежність $[ML_n] = f(C_M)$ лінійна для комплексів будь-якої стехіометрії. При зворотних задачах, коли речовина, що визначають, входить до складу аналітичної форми в якості ліганду, ця залежність лінійна тільки для комплексів із стехіометрією 1:1, а у загальному випадку описується кривими другого порядку.

SUMMARY. It has been shown that at the use of coordination compounds as an analytical forms, the type of change in their concentration and kind of respective calibration curve depends on the component to be determined: either metal or ligand? At the complexation-metal determination the dependence $[ML_n] = f(C_M)$ is linear for complexes of any stoichiometry. At the another tasks, when determined substance is included in a composition of analytical form as a ligand, this dependence is linear only for complexes with stoichiometry 1:1, and in general case it is described by curves of second order.

1. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. -Ленингр. отделение: Химия, 1975.
2. Бабко А.К. // Завод. лаборатория. -1947. -13, № 1. -С. 9—19.
3. Agterdenbos J. // Anal. Chim. Acta. -1978. -108. -P. 315—323.
4. Martinez V.P., Adelantado J.V.G., Garsia A.P., Reig F.B. // Talanta. -1978. -36. -P. 909—917.
5. Thomas E.V. // Anal. Chem. -1994. -66, № 15. -P. 795A—804A.
6. Smidle A.K., Tauler R., Saurina J., Bro R. // Anal. Chim. Acta. -1999. -398, № 2-3. -P. 237—251.
7. Пат. 5948368 США.-Опубл. 07.09.1999.
8. Онищенко А.М. // Журн. аналит. химии. -1998. -53. № 4. -С. 364—372.
9. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия. 1982.
10. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия. 1970.
11. Беликов В.Г. // Рос. хим. журн. -2002. -46, № 4. -С. 52—58.
12. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. -М.: Наука, 1964.
13. Walsh S., Diamond D. // Talanta. -1995. -42, № 4. -P. 561—572.
14. Бернс П.Дж., Николсон Д.Р. Секреты Excel для Windows® 95. -Киев: Диалектика, 1996.
15. Орвис В.Дж. Excel для ученых, инженеров и студентов. -Киев: Юниор, 1999.