

003463517

На правах рукописи

Сурсякова Виктория Викторовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ ИОНОВ СИЛЬНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ
КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

12 МАР 2009

Красноярск - 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте химии
и химической технологии Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
Калякин Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Фёдоров Владислав Андриянович

кандидат химических наук,
доцент
Корниенко Галина Васильевна

Ведущая организация:

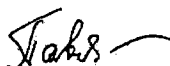
ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет», г. Красноярск

Защита диссертации состоится «24» марта 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.041.01 при Институте химии и химической тех-
нологии СО РАН по адресу: 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42; e-mail:
chem@icct.ru, факс (391) 212 – 47 - 20

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, с авторефератом - на сайте
Института химии и химической технологии СО РАН (<http://www.icct.ru>)

Автореферат разослан «20» февраля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Павленко Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Константы равновесия процессов ассоциации ионов являются одной из фундаментальных физико-химических характеристик растворов электролитов. Основной трудностью измерения небольших значений констант ассоциации является сложность разделения специфических межионных взаимодействий, влияния эффектов электростатического взаимодействия и сольватации ионов. Для решения указанной проблемы Онзагером было предложено сравнивать изменение концентрационных зависимостей электропроводности нескольких однокомпонентных растворов. Однако, из-за неоднозначности трактовки связи между измеряемыми свойствами раствора электролита и степенью диссоциации, результаты определения констант ассоциации сильных 1-1 электролитов в водных растворах, полученные разными авторами с использованием различных методов, достаточно противоречивы. В связи с этим представляют интерес методы, основанные на измерении индивидуальных физико-химических свойств ионов, например, электрофоретической подвижности. Современный вариант электромиграционных методов - капиллярный электрофорез (КЭ) – характеризуется высокой точностью и возможностью стандартизации условий измерений.

В КЭ ассоциация разделяемого иона с ионами фонового электролита приводит не только к уменьшению электрофоретической подвижности, но и к изменению площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании, что может быть использовано для определения констант ионной ассоциации. До настоящего времени подобные измерения не проводились.

Целью работы являлась разработка способов определения констант ассоциации ионов сильных электролитов в водных растворах с использованием метода капиллярного электрофореза.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- выбор оптимальных условий измерения электрофоретической подвижности методом КЭ и обоснование способов расчета констант ассоциации ионов;
- разработка математической модели электрофоретической миграции ионов в капилляре, позволяющей учесть влияние концентрационных факторов и эффек-

тов ассоциации ионов на эффективную электрофоретическую подвижность;

- измерение электрофоретических подвижностей ионов и расчет констант ассоциации для систем, содержащих катионы щелочных металлов и ряд неорганических анионов;
- разработка нового способа определения констант ассоциации ионов по изменению площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании.

Научная новизна работы. Предложены два новых способа определения констант ассоциации, основанные на анализе концентрационных зависимостей относительных электрофоретических подвижностей ионов и на измерении относительных площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании.

Предложена математическая модель электрофоретической миграции ионов в капилляре, позволяющая рассчитывать изменение концентрационных профилей для всех ионов, присутствующих в растворе.

Практическая значимость работы. Предложенный способ определения констант ассоциации по уменьшению площадей пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании является относительно простым в экспериментальном плане и может быть рекомендован для измерения констант ассоциации с $lg K_{acc} > 2$.

Предложенные способы улучшения правильности и воспроизводимости измерений электрофоретической подвижности ионов и площадей электрофоретических пиков (гидродинамическое управление и учет изменения скорости потока электролита в капилляре, коррекция площадей электрофоретических пиков относительно внутреннего стандарта) могут быть рекомендованы для решения аналитических задач с использованием метода КЭ. Показана эффективность их практического применения при анализе реальных объектов.

Полученные в работе значения констант ассоциации неорганических анионов со щелочными металлами могут быть использованы для развития теории растворов электролитов и уточнения справочных данных.

На защиту выносятся:

1. Способ определения констант ассоциации ионов сильных 1-1 электролитов на основе концентрационных зависимостей относительных электрофоретических подвижностей, измеренных методом капиллярного электрофореза.

2. Анализ факторов, влияющих на точность измерения электрофоретической подвижности ионов, в том числе выполненный с применением математической модели электрофоретической миграции ионов в капилляре.
3. Способ определения констант ассоциации ионов с использованием значений площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании.
4. Результаты определения констант ассоциации катионов щелочных металлов с рядом неорганических анионов.
5. Способы повышения надежности идентификации ионов и точности измерения их концентраций в методе капиллярного электрофореза.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты работы представлены на Международной научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, 2004); конференциях молодых ученых ИХХТ СО РАН (2007, 2008 гг.); X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions and XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (Suzdal, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); Всероссийской конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2007); конференции молодых ученых КНЦ СО РАН (Красноярск, 2008), I Международной конференции «Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии» (Плётс, 2008), VI Международном Беремжановском съезде по химии и химической технологии (Караганда, 2008), VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008).

Работа выполнялась в рамках программы фундаментальных исследований СО РАН 5.1.1 «Строение и свойства молекул, наноструктур, веществ и материалов. Аналитические методы и методы определения свойств материалов», интеграционного проекта СО РАН № 30 «Сравнительный анализ закономерностей миграции техногенных радионуклидов в крупных водных экосистемах Сибири, Урала и Украины на примере реки Енисей, Обь-Иртышской речной системы и водоемов Чернобыльской зоны отчуждения», при поддержке ведущих научных школ № НШ-5487.2006.3 и НШ-2149.2008.3 «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи, из них 1 статья в рецензируемом журнале («Журнал аналитической химии») и 11 тезисов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованной литературы из 126 наименований, изложена на 120 страницах, содержит 17 таблиц и 25 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ литературных данных: рассмотрены теории ионной ассоциации; методы, используемые для измерения констант ионной ассоциации; приведены значения констант ассоциации ионов сильных 1-1 электролитов в водных растворах, полученные разными методами. Подробно рассмотрен метод КЭ, его особенности, теория формирования концентрационных зон в капилляре, сущность косвенного спектрофотометрического детектирования, применение метода КЭ для изучения процессов ассоциации.

Во второй главе приведена характеристика используемых реактивов, оборудования и основные положения разработанной автором математической модели электрофоретической миграции ионов в капилляре.

В работе применяли систему капиллярного электрофореза с диодноматричным спектрофотометрическим детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Использовали кварцевые капилляры с внутренним диаметром 50 мкм, эффективной длиной 40 и 56 см. Капилляр термостатировали при температуре 25 °С.

В качестве фоновых электролитов использовали 0.005 и 0.05 М KCl, NaCl, LiCl; 0.0025 - 0.025 М растворы KCl, KBr, NaBr и LiBr с добавлением KOH, NaOH и LiOH соответственно до pH 8 (детектирование – на длине волны 190 нм с опорной длиной волны 360 - 450 нм); 0,003 – 0,01 М Ca(NO₃)₂ и 0,005 М Sr(NO₃)₂ (детектирование: 220 нм относительно 400 нм); 2,5 мМ K₂Cr₂O₇, pH 7,25 (детектирование: 375 нм относительно 450 нм). Маркер скорости потока электролита в капилляре: раствор бензилового спирта, 10⁻⁴ М.

Среднеионные коэффициенты активности рассчитывали по второму приближению Дебая-Хюккеля, коэффициент активности нейтрального ассоциата принимали равным 1. Правомерность использования данного способа расчета γ_{\pm} обусловлена тем, что в процессе электрофоретического разделения ионы на-

ходятся в условиях постоянного ионного окружения, определяемого составом фонового электролита.

Для обоснования условий измерения использовали динамическую сплошную математическую модель электрофоретической миграции ионов в капилляре. В качестве модельной системы рассматривали капилляр, содержащий до 50000 зон, каждая отдельная зона – теоретическая ступень разделения. Скорость изменения концентрации иона в i зоне рассчитывали по уравнению

$$w_i = \mu_i \frac{U \cdot C_{\text{фон}}^0 \cdot \mu_{\text{фон}}}{l \cdot \sum_j C_{j,i} \cdot \mu_{j,i}}, \quad (1)$$

где U – напряжение, l – общая длина капилляра, $C_{\text{фон}}^0$ – начальная концентрация фонового электролита, $\mu_{\text{фон}}$ – сумма электрофоретических подвижностей для катиона и аниона фонового электролита, $\sum_j C_{j,i} \cdot \mu_{j,i}$ – сумма произведений нормальной концентрации иона на его электрофоретическую подвижность для всех ионов, присутствующих в i зоне. Для числа зон больше 10000 использовали метод движущегося окна: расчет проводили только в той части капилляра, где присутствуют разделяемые ионы.

Исходя из уравнения (1), в модели рассчитывали изменение концентрации анионов в i зоне и их концентрацию через время τ .

$$\Delta C_i^{\tau} = C_i^t \cdot \frac{v_i \cdot \tau}{l_{\text{зоны}}}, \quad (2)$$

$$C_i^{t+\tau} = C_i^t + \Delta C_{i-1}^{\tau} - \Delta C_i^{\tau}, \quad (3)$$

где C_i^t – концентрация аниона в i зоне в момент времени t ,

$C_i^{t+\tau}$ – концентрация аниона в i зоне в момент времени $t + \tau$,

ΔC_i^{τ} – изменение концентрации аниона в i зоне за момент времени τ , $l_{\text{зоны}}$ – длина зоны. Концентрацию катионов рассчитывали из условия электронейтральности. Адекватность модели подтверждается соответствием времен, площадей, коэффициентов асимметрии теоретически и экспериментально полученных пиков.

Третья глава посвящена обсуждению полученных автором результатов.

При измерении электрофоретических подвижностей ряда неорганических анионов с использованием в качестве фоновых электролитов 0,005 и 0,05 М МСI (M – Li, Na, K) было установлено, что с увеличением концентрации фоно-

вого электролита KCl время миграции NO_3^- - иона увеличивается значительно больше, чем для I^- и SCN^- - ионов (рис. 1), в то же время при использовании в качестве фонового электролита LiCl сдвиг положения NO_3^- - иона относительно I^- и SCN^- - ионов значительно меньше. Полученные результаты могут свидетельствовать о наличии ассоциации между K^+ и NO_3^- - ионами.

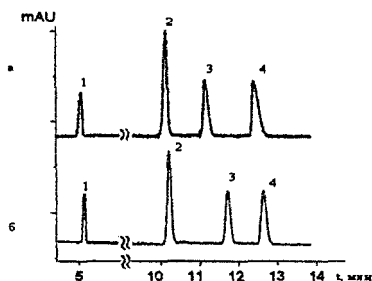


Рис. 1. Электрофореграммы при разных концентрациях фонового электролита KCl: а – 0,005 М, б – 0,05 М. Пики: 1 - маркер ЭОП, 2 - I^- , 3 - NO_3^- , 4 - SCN^- , C (ионов) = $2 \cdot 10^{-4}$ М. $U = -10$ кВ, гидродинамическое давление: а – 45 мбар, б – 33 мбар

Для определения констант ассоциации предложено использовать не сами электрофоретические подвижности, а отношения электрофоретических подвижностей, поскольку их можно измерить с большей точностью. На основе хорошо известных уравнений, связывающих эквивалентную электропроводность и концентрацию электролита, выведено уравнение для отношения эффективных электрофоретических подвижностей двух анионов A^- и B^- :

$$\frac{\mu_{эфф}(A^-)}{\mu_{эфф}(B^-)} = \frac{\mu^0(A^-)}{\mu^0(B^-)} \cdot \frac{f_\lambda(A^-)}{f_\lambda(B^-)} \cdot \frac{1 + K_{асс}^0(MB) \cdot \gamma_\pm^2 \cdot [M^+]^2}{1 + K_{асс}^0(MA) \cdot \gamma_\pm^2 \cdot [M^+]^2}, \quad (4)$$

где μ^0 - электрофоретическая подвижность при бесконечном разбавлении, f_λ - коэффициент электрической проводимости (для сильных электролитов: отношение эквивалентной электропроводности к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении): $f_\lambda = \lambda / \lambda^0 = \mu / \mu^0$, γ_\pm - среднеионный коэффициент активности, $K_{асс}^0$ - константа ассоциации аниона с катионом M^+ , $[M^+]$ - равновесная концентрация катиона фонового электролита, $1/(1 + K_{асс}^0(MB) \cdot \gamma_\pm^2 \cdot [M^+]^2)$ - степень диссоциации α .

При значениях произведения $K_{асс}^0(MB) \cdot \gamma_\pm^2 \cdot [M^+]^2 \leq 0,075$ использование приближения $1 + x \approx e^x$ дает погрешность меньше 0,3 %. Тогда уравнение (4) преобразуется к следующему виду

$$\frac{\mu_{эфф}(A^-) \cdot f_{\lambda}(B^-)}{\mu_{эфф}(B^-) \cdot f_{\lambda}(A^-)} = \frac{\mu^0(A^-)}{\mu^0(B^-)} + (K_{асс}^0(MB) - K_{асс}^0(MA)) \cdot \frac{\mu^0(A^-)}{\mu^0(B^-)} \cdot \gamma_{\pm}^2 \cdot [M^+]. \quad (5)$$

В этом случае можно рассчитать разность констант ассоциации $K_{асс}^0(MB) - K_{асс}^0(MA)$ с учетом линейной зависимости между $(\mu_{эл}(A^-)/\mu_{эл}(B^-)) / (f_{\lambda}(B^-)/f_{\lambda}(A^-))$ и $\gamma_{\pm}^2 \cdot [M^+]$.

Если одна из констант ассоциации равна нулю, тогда уравнение (4) преобразуется в уравнение (5) без использования приближения $1 + x \approx e^x$, поэтому в качестве одного из ионов лучше выбирать ион, наименее склонный к образованию ионных пар. Установлено, что для SCN^- - иона электрофоретическая подвижность при изменении концентрации фонового электролита меняется меньше, чем для других анионов, поэтому в работе оценивали разность константы ассоциации катионов щелочных металлов между SCN^- - ионом и другими анионами.

Проведена оценка влияния следующих факторов на погрешность измерения относительных электрофоретических подвижностей: изменение температуры раствора фонового электролита вследствие протекания электрического тока, взаимодействие исследуемых ионов с компонентами фонового электролита, матричные эффекты, изменение скорости электроосмотического потока (ЭОП) в капилляре в процессе электрофореза.

При анализе имеющихся в литературе зависимостей эффективной электрофоретической подвижности от мощности электрического тока найдено, что для использованных нами капилляров изменение температуры раствора в капилляре вследствие протекания электрического тока не приводит к изменению отношений электрофоретических подвижностей больше чем на 0,1 %, если мощность тока не превышает 0,34 Вт.

Поскольку обычно используемые для подавления ЭОП модификаторы (как правило, соли четвертичных аммониевых оснований) также образуют ионные пары с изучаемыми анионами, то вместо модификаторов для подавления ЭОП использовали постоянное гидродинамическое давление от 0 до 50 мбар (0,05 атм). Установлено, что применение гидродинамического давления для подавления ЭОП ведет к увеличению воспроизводимости значений электрофоретических подвижностей.

Эффективная электрофоретическая подвижность иона зависит от отношения концентраций иона и фонового электролита, так называемый матричный эффект. Для изучения матричного эффекта использовали динамическую модель электрофоретической миграции ионов в капилляре. Установлено, что отличие электропроводности концентрационной зоны разделяемого иона от электропроводности фонового электролита для смеси трех ионов одинаковой концентрации приводит к изменению отношений электрофоретических подвижностей меньше чем на 0,1 %, если концентрация каждого разделяемого иона меньше концентрации фонового электролита, по крайней мере, в 50 раз.

При измерении относительных электрофоретических подвижностей для учета изменения скорости ЭОП в процессе регистрации одной электрофореграммы нами предложено использовать двойной ввод образца. Обе пробы одинакового состава вводятся в капилляр до приложения напряжения: сначала вводится первая проба, которая под действием гидродинамического давления передвигается на определенное расстояние, затем вводится вторая проба и включается напряжение. При этом на электрофореграмме наблюдается две системы электрофоретических пиков ионов (рис. 2), для которых можно рассчитать эффективную электрофоретическую подвижность ионов по уравнению:

$$\mu_{эфф} = \mu_{изм} - \mu_{потока} - a_1 \cdot (t' - t'_{маркера}) = \frac{l \cdot l_{эфф}}{U} \left(\frac{1}{t'} - \frac{1}{t'_{маркера}} \right) + a_1 \cdot (t'_{маркера} - t'), \quad (6)$$

$$t' = t - \frac{1}{2} t_{уст. U} \quad (7)$$

где $\mu_{изм}$ и $\mu_{потока}$ — измеряемая электрофоретическая и электроосмотическая подвижности, рассчитываемые из экспериментально измеряемых времен миграции иона и маркера ЭОП, соответственно, t — время, соответствующее максимуму пика на электрофореграмме, $t_{уст. U}$ — время установления заданного значения напряжения, $l_{эфф}$ — эффективная длина капилляра (расстояние от входного конца капилляра до детектора).

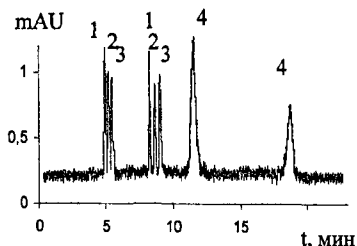


Рис. 2. Электрофореграмма с двойным вводом образца.

Пики: 1 - Br^- , 2 - NO_3^- , 3 - SCN^- , 4 - маркер ЭОП. $C(\text{ионов}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Фоновый электролит: 0,015 M KCl, $U = -3 \text{ кВ}$, гидродинамическое давление — 30 мбар

Коэффициент a_1 находили, решая систему уравнений (8) для разделяемых анионов и маркера ЭОП с обработкой полученных результатов методом наименьших квадратов (МНК):

$$\frac{l \cdot I_{эфф.2}}{U \cdot t_{i,2}'} = a_1 \cdot (t_{i,2} - t_{i,1}) + k \cdot \frac{l \cdot I_{эфф.2}}{U \cdot t_{i,1}'}, \quad (8)$$

где $t_{i,2}$ и $t_{i,1}$ – время миграции i иона или маркера ЭОП, соответствующие второму и первому вводу пробы, $k = I_{эфф.1} / I_{эфф.2}$. Значимость коэффициентов уравнения регрессии проверяли по критерию Стьюдента. Установлено, что изменение скорости ЭОП в процессе КЭ характерно только для фоновых электролитов с большими концентрациями - 0,015 и 0,025 М. Изменение скорости ЭОП составляет не более 10% и может быть описано линейной зависимостью от времени с коэффициентом корреляции $R^2 > 0.9999$.

Двойной ввод образца в капилляр и использование уравнений (6) - (8) для учета изменения скорости потока электролита в процессе электрофореза позволяет повысить точность измерения относительных электрофоретических подвижностей (табл. 1).

Таблица 1

Расчитанные без учета и с учетом изменения скорости ЭОП отношения электрофоретических подвижностей $\mu_{эфф}(A^-) / \mu_{эфф}(B^-)$ для смеси Cl^- , NO_3^- , SCN^- . Фоновый электролит: 0,015 М КВг ($P = 0,95$, $n = 5$)

A^- / B^-	Без учета изменения скорости ЭОП		С учетом изменения скорости ЭОП	
	1-ый ввод	2-ой ввод	1-ый ввод	2-ой ввод
Cl^- / SCN^-	1,148±0,007	1,154±0,004	1,159±0,001	1,160±0,001
NO_3^- / SCN^-	1,069±0,004	1,073±0,001	1,075±0,001	1,075±0,001
Cl^- / NO_3^-	1,073±0,004	1,076±0,001	1,079±0,001	1,079±0,001

Определение констант ассоциации из концентрационных зависимостей относительной электрофоретической подвижности, измеренной при переменной ионной силе

Для определения констант ассоциации неорганических анионов I^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , BrO_3^- , F^- , IO_3^- с катионами K^+ , Na^+ , Li^+ измерены концентрационные зависимости относительных электрофоретических подвижно-

стей анионов. Сравнение полученных зависимостей с теоретическими показало, что в некоторых случаях (рис. 3) экспериментально наблюдается уменьшение относительной подвижности с увеличением концентрации фонового электролита, в то время как по различным теориям концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности она должна увеличиваться, либо не меняться. Наблюдаемое явление может быть обусловлено ассоциацией ионов.

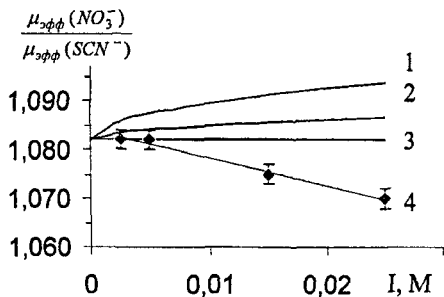


Рис. 3. Теоретические зависимости относительной электрофоретической подвижности нитрат-иона от ионной силы раствора по уравнениям Робинсона – Стокса - 1, Фуосса – Онзагера для смесей электролитов - 2, Шапошника – 3 и экспериментальная зависимость – 4. Фоновый электролит: KBr.

Разности констант ассоциации для систем 1-1 электролитов, рассчитанные из концентрационных зависимостей относительной электрофоретической подвижности согласно уравнению (5), приведены в таблице 2. В тех случаях, когда погрешность измерения константы ассоциации превышает ее значение, в таблице в соответствующей графе стоит 0. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что константы ассоциации, рассчитанные с использованием разных теорий концентрационных зависимостей электрофоретической подвижности, различаются, но для некоторых случаев, например, для нитратов щелочных металлов, фторида лития и перхлората калия значения констант межионной ассоциации по трем вышеупомянутым теориям имеют близкие значения в пределах доверительного интервала.

Зависимости K_{acc}^0 от предельной эквивалентной электропроводности и кристаллографических радиусов ионов немонотонны, и измеренные значения K_{acc}^0 , нельзя объяснить исходя только из электростатических взаимодействий. Можно также отметить, что ионы с близкими радиусами гидратированных ионов более склонны к образованию ионных пар: Li^+ и F^- , K^+ и ClO_4^- .

Таблица 2

Разности констант ассоциации катионов щелочных металлов и неорганических анионов $K_{acc}^0(MX) - K_{acc}^0(MSCN)$, М – К, Na, Li. ($n = 4$, $P = 0,95$). Теоретическое отношение электрофоретических подвижностей рассчитывали по теориям: 1 – Робинсона – Стокса, 2 – Онзагера – Фуосса для смесей электролитов, 3 - Шапошника

Фоновый электролит	X ⁻	1	2	3
LiBr	Γ	1,17±0,22	0,47±0,33	0
	Cl ⁻	1,00±0,23	0,53±0,37	0
	NO ₃ ⁻	1,03±0,39	0,78±0,35	0,61±0,33
	BrO ₃ ⁻	0	0	1,01±0,81
	F ⁻	1,09±0,91	2,24±1,10	2,71±1,12
NaBr	Cl ⁻	0	0	-0,44±0,25
	NO ₃ ⁻	0,72±0,23	0,58±0,21	0,42±0,21
	BrO ₃ ⁻	0	0	0,96±0,79
KBr	Γ	0,38±0,09	-0,30±0,28	-0,66±0,36
	Cl ⁻	0,66±0,41	0	0
	NO ₂ ⁻	0	0	-0,24±0,18
	NO ₃ ⁻	1,13±0,23	0,90±0,25	0,73±0,26
	ClO ₄ ⁻	1,27±0,52	1,02±0,50	0,98±0,50
	BrO ₃ ⁻	0	0,62±0,36	1,09±0,25
	IO ₃ ⁻	0	0	2,35±0,81
KCl	Br ⁻	-0,62±0,34	0	-0,29±0,26
	NO ₃ ⁻	1,15±0,17	0,89±0,15	0,72±0,16
	BrO ₃ ⁻	0	1,61±0,83	2,05±0,84
	IO ₃ ⁻	0	0	2,95±0,87

Определение констант ассоциации из концентрационных зависимостей относительной электрофоретической подвижности, измеренной при постоянной ионной силе

Для проверки влияния изменения гидратации ионов и других возможных неучтенных эффектов с изменением концентрации фонового электролита определены K_{acc} при постоянной ионной силе для ионных пар KClO₄ и LiF с использованием фонового электролита 0,025 М (К, Li) Br. Рассчитаны теоретические отношения подвижностей двух анионов и установлено, что в диапазоне концентраций 0,0025 – 0,025 М они не зависят от природы катиона (отличие менее 0,1 %), однако экспериментальные значения меняются в зависимости от природы

катиона (рис. 4), что свидетельствует о наличии процессов ассоциации ионов.

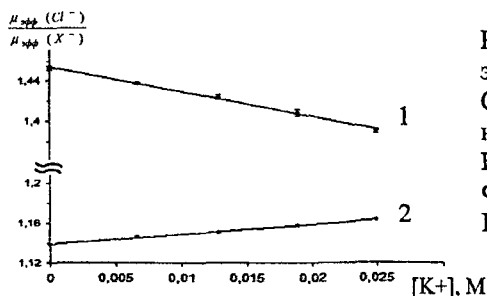


Рис. 4. Зависимость отношений электрофоретической подвижности Cl^- к электрофоретической подвижности X^- от концентрации K^+ . X^- : 1- F^- , 2- ClO_4^-
Фоновый электролит: 0,025 М (К, Li)Br

В этом случае уравнение (5) может быть преобразовано следующим образом

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}(A^-)}{\mu_{\text{эфф}}(B^-)} = \frac{\mu^0(A^-)}{\mu^0(B^-)} \cdot \frac{f_{\lambda}(A^-)}{f_{\lambda}(B^-)} \left(1 + (K_{\text{асс}}^0(MB) - K_{\text{асс}}^0(MA)) \cdot \gamma_{\pm}^2 \cdot [M_1^+] \right), \quad (9)$$

где $[M_1^+]$ – концентрация катиона, с которым исследуемый анион образует ионный ассоциат, $[M_1^+] + [M_2^+] = \text{const}$. Используя соотношение (9), рассчитано значение разности констант ассоциации $K_{\text{асс}}^0(MB) - K_{\text{асс}}^0(MA)$ для ионных пар KClO_4 и LiF и найдено, что они составляют $1,30 \pm 0,17$ и $3,30 \pm 0,83$ соответственно.

Таким образом, разности значений констант ассоциации, полученные при анализе концентрационных зависимостей относительной электрофоретической подвижности, измеренные при переменной и постоянной ионной силе, практически совпадают. Это свидетельствует о том, что возможное изменение гидратации ионов в данном диапазоне концентраций, не оказывают значительного влияния на определяемые значения $K_{\text{асс}}^0$.

Определение констант ассоциации по изменению площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании

На основе зависимости изменения оптической плотности от концентрации определяемого иона при косвенном спектрофотометрическом детектировании, нами предложено уравнение для расчета скорректированной относительно внутреннего стандарта площади пика, зависящей только от концентрации и константы ассоциации:

$$S_i^n = \left(\frac{1 + \mu_M / \mu_{\text{эфф},cm} \cdot z_{cm}}{1 + \mu_M / \mu_{\text{эфф},i} \cdot z_i} \right) \cdot \frac{S_i / t_i}{S_{cm} / t_{cm}}, \quad (10)$$

где μ_M – электрофоретическая подвижность катиона фонового электролита, $\mu_{\text{эфф},cm}$ и $\mu_{\text{эфф},i}$ – эффективные электрофоретические подвижности иона внутреннего стандарта и определяемого иона; z – заряд иона, S – площадь электрофоретического пика определяемого иона, S_{cm} – площадь электрофоретического пика внутреннего стандарта, t – время миграции.

Связь концентрации определяемого иона C_i и иона внутреннего стандарта C_{cm} определяется следующим уравнением:

$$C_i = k_i \cdot S_i^n \cdot C_{cm}. \quad (11)$$

Для ионов, не поглощающих в области косвенного спектрофотометрического детектирования и не образующих ассоциаты с компонентами фонового электролита, поправочный коэффициент k_i равен 1.

В случае если разделяемый анион образует нейтральный ионный ассоциат с катионом фонового электролита, площадь пика на электрофореграмме при косвенном спектрофотометрическом детектировании уменьшается и коэффициент k в уравнении (11) имеет значение больше 1. Это связано с тем, что в уравнении для коррекции площади пика относительно внутреннего стандарта в соответствии с регулирующей функцией Кольрауша необходимо использовать действительную электрофоретическую подвижность, а экспериментально измеряется эффективная электрофоретическая подвижность. Тогда действительную электрофоретическую подвижность, степень диссоциации и константу ассоциации можно рассчитать по уравнениям:

$$\mu_i = \frac{\mu_M}{(1/k_i) \cdot (1 + \mu_M / \mu_{\text{эфф},i}) - 1}, \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\mu_{\text{эфф},i}}{\mu_i} = \frac{(1/k_i) \cdot (1 + \mu_M / \mu_{\text{эфф},i}) - 1}{\mu_M / \mu_{\text{эфф},i}}, \quad (13)$$

$$K_{\text{асс}}^0 = \frac{1/\alpha - 1}{[M^{z+}] \cdot \gamma_{\pm}^2}, \quad (14)$$

где k_i определяется из уравнения (11).

Поскольку электрофоретические пики в большинстве случаев несимметричны, значения скорректированных площадей пиков и констант ассоциации, рассчитанных по уравнениям (10) – (14) могут содержать систематические по-

грешности. С использованием математической модели электрофоретической миграции ионов в капилляре установлено, что величины возможных систематических погрешностей S'' меньше, чем случайная погрешность экспериментального определения S'' , поэтому при расчете K_{acc}^0 можно пренебречь коэффициентами асимметрии электрофоретических пиков.

С использованием способа определения констант ассоциации по уменьшению площадей электрофоретических пиков определены K_{acc}^0 для $CaSO_4$ и $SrSO_4$ (в качестве внутреннего стандарта использовали хлорид – ион, концентрации разделяемых ионов в пробе $2 \cdot 10^{-4}$ моль-экв/л). Найденные значения констант ассоциации находятся в хорошем соответствии с величинами, полученными другими методами, в частности, методом капиллярного электрофореза по изменению электрофоретической подвижности (табл. 3).

Таблица 3

Константы ассоциации для $CaSO_4$ и $SrSO_4$, измеренные различными методами, 25 °С

Метод	$lg K_{acc}^0 (CaSO_4)$	$lg K_{acc}^0 (SrSO_4)$
КЭ на основании S'' ($n = 5, P = 0,95$)	$2,38 \pm 0,09$	$2,46 \pm 0,09$
КЭ на основании μ	$2,551 \pm 0,013$ [1]	$2,524 \pm 0,042$ [1]
Метод растворимости	2,31 [2], 2,27 [3]	-
ЭДС	2,27 [3], 2,57 [3]	-
Метод катионного обмена	-	2,55 [3]

Зная константу межионной ассоциации, можно решать обратную задачу – рассчитывать относительные электрофоретические подвижности как параметр идентификации иона по уравнению (4) и поправочный коэффициент k_i по следующему уравнению

$$k_i = \frac{1 + \mu_M / \mu_{эфф,i}}{1 + \alpha \cdot \mu_M / \mu_{эфф,i}} \quad (15)$$

для расчета концентрации ионов без построения градуировочных графиков по уравнению (11).

Установлено, что при анализе модельных растворов и реальных объектов методом КЭ относительное стандартное отклонение измеренных времен миграции не превышает 2%, рассчитанных электрофоретических подвижностей – 0,2 %. Сравнение относительных стандартных отклонений исходных площадей пиков S , площадей пиков, скорректированных на время миграции $S' = S/t$, и скорректированных по уравнению (10) S'' (табл. 4) показывает, что предложенный нами способ увеличивает воспроизводимость анализа.

Таблица 4

Относительные стандартные отклонения S_r исходных (S) и пересчитанных (S' , S'') площадей электрофоретических пиков. Внутренний стандарт: SCN^- . ($n = 5$)

Объект анализа	Диапазон C_r , моль-экв/л	Анионы	S_r			k_i
			S	S'	S''	
Модельный раствор	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	Br^-	0,056	0,057	0,012	1,03
		Cl^-	0,058	0,058	0,015	1,01
		SO_4^{2-}	0,053	0,054	0,018	1,05
		NO_3^-	0,050	0,051	0,009	0,99
		SCN^-	0,052	0,054	-	-
		$H_2PO_4^-$	0,114	0,075	0,029	1,73
Речная вода	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	0,052	0,041	0,014	-
	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	0,042	0,045	0,018	
	$3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	NO_3^-	0,081	0,056	0,028	

В таблице 4 приведены также поправочные коэффициенты k_i для диапазона концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль-экв/л. В основном не наблюдается значительные отклонения k_i от 1. Для иона $H_2PO_4^-$ отклонение k_i от 1 может быть связано с процессами ассоциации и наличием нескольких ионных форм этого компонента, например, при pH 7,25 в растворе присутствуют в заметных количествах ионы HPO_4^{2-} .

Цитированная литература

1. Havel J., Janos P., Jandik P // J. Chromatogr. A. - 1996. - V. 745. - P. 127-134.
2. Справочник химика. Т.3. - М.: Химия, 1964. - 1008 с.
3. Stability constants of metal-ion complexes. Supplement № 1. Special publ. № 25. - London: The Chem.Soc., 1971. - 865 с.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ определения констант ассоциации ионов сильных электролитов в водных растворах, основанный на анализе концентрационных зависимостей относительных электрофоретических подвижностей ионов, измеряемых методом КЭ. Установлено, что предложенный способ позволяет определять $K_{acc}^0 > 0,5$.
2. Проведен анализ факторов, влияющих на точность измерения электрофоретической подвижности ионов. Предложен способ измерения скорости электроосмотического потока в капилляре, основанный на гидродинамическом введении нескольких зон исходной разделяемой смеси ионов в капилляр на разном расстоянии от детектора. Исследован способ подавления электроосмотического потока за счет гидродинамического давления. С применением математической модели электрофоретической миграции ионов в капилляре исследовано взаимное влияние ионов в пробе на измеряемое значение их электрофоретических подвижностей. Установлено, что метод КЭ позволяет измерять относительные электрофоретические подвижности ионов с погрешностью менее 0,2 %.
3. Измерены значения K_{acc}^0 в водных растворах катионов щелочных металлов с однозарядными неорганическими анионами, полученные значения K_{acc}^0 лежат в интервале 0 – 3,3. Установлено, что зависимость K_{acc}^0 от предельной эквивалентной электропроводности и кристаллографических радиусов ионов имеет немонотонный характер.
4. Впервые предложен и изучен способ определения K_{acc} ионов симметричных электролитов, основанный на анализе отношения площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании. Установлено, что предложенный способ позволяет определять K_{acc}^0 со значениями $lg K_{acc}^0 > 2$ с погрешностью менее 10 %. Показано, что определенные предложенным способом K_{acc} катионов щелочноземельных металлов с сульфат – ионами находятся в хорошем соответствии со значениями, измеренными другими методами.
5. Показано, что использование относительных электрофоретических подвижностей и исследованных способов измерения и управления электроосмоти-

ческим потоком позволяет повысить надежность идентификации ионов. Предложенные уравнения для коррекции площадей электрофоретических пиков относительно внутреннего стандарта позволяют уменьшить погрешность измерения концентрации с 8% до 3 %.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Сурсякова В.В., Калякин С.Н. Математическая модель формирования пиков в электрохроматографии // Молодежь и химия: Докл. Междунар. науч. конф., Красноярск, 14 – 17 дек. 2004. - Красноярск: КрасГУ, 2004. - С. 168 – 170.
2. Сурсякова В.В. Изучение ассоциации сильных 1-1 электролитов методом капиллярного электрофореза // Сборник трудов конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН, 12 апреля 2007. – Красноярск, 2007. – С. 83 – 86.
3. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N. Evaluation ion association constant of 1-1 electrolytes by capillary electrophoresis // Abstracts of X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions and XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia. Suzdal, 1-6 July 2007. – p.318.
4. Бондарева Л.Г., Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Рубайло А.И., Бурмакина Г.В., Мещерякова А.Г. Применение метода капиллярного электрофореза для мониторинга промышленных зон Красноярского региона // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23 – 28 сентября 2007 г. – С. 1698.
5. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В. Оптимизация условий электрофоретического разделения при гидродинамическом подавлении потока буферного раствора в капилляре // Сборник материалов Всероссийской конференции «Аналитика России», Краснодар, 7-12 октября 2007. - С. 59.
6. Сурсякова В.В. Измерение констант межйонной ассоциации по изменению площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании // Сборник трудов конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН, 10 апреля 2008. – Красноярск, 2008. – С. 70 – 73.
7. Сурсякова В.В. Измерение констант межйонной ассоциации по изменению площадей электрофоретических пиков при косвенном спектрофотометрическом детектировании // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, 16 апреля 2008. – Красноярск, 2008. – С. 56 – 58.
8. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Измерение констант межйонной ассоциации методом капиллярного электрофореза с кос-

- венным спектрофотометрическим детектированием // Тезисы докладов I Международной конференции «Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии», Плѣс, 23-27 июня 2008. – С. 84.
9. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. Measurement of ion association constants from decrease of peak areas by capillary electrophoresis technique with indirect spectrophotometric detection // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2008. - № 2. - P. 136 - 141.
 10. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Бондарева Л.Г., Сургутскова А.Г., Калякин С.Н., Рубайло А.И. Применение метода капиллярного электрофореза с использованием давления для экологического мониторинга промышленных зон Красноярского региона // Тезисы докладов VI Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии, Караганда, 2 – 3 октября 2008 – С. 527 – 529.
 11. Калякин С.Н., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Курбатов Е.В., Сургутскова А.Г., Рубайло А.И. Системные пики в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием // Тезисы докладов VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Томск, 13 – 18 октября 2008. – С. 164.
 12. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Измерение констант ионной ассоциации методом капиллярного электрофореза по изменению площадей пиков // Тезисы докладов VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Томск, 13 – 18 октября 2008. – С. 170.
 13. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Измерение констант ассоциации катионов щелочных металлов с неорганическими анионами в водных растворах методом капиллярного электрофореза. Электронный журнал «Исследовано в России». - 2008. - Т. 11. № 107. - С.1155 - 1162.
 14. Калякин С.Н., Сурсякова В.В., Бурмакина В.В., Рубайло А.И. Гидродинамическое подавление электроосмотического потока в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64. № 4 – С. 415 - 420.

Заказ № 18/02 Тираж 100 экз.
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1.0.

Отпечатано ООО «Новые компьютерные технологии»
660049 г. Красноярск, ул. К. Маркса, 62; офис 120;
тел.: (391) 226-31-31, 226-31-11.