

УДК 543.544.6

Н. В. Щеглова, Т. В. Попова**N. V. Scheglova, T. V. Popova***Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола**Mari State University, Yoshkar-Ola***ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ****ION CHROMATOGRAPHY IN COORDINATION CHEMISTRY**

Показаны возможности двухколоночной ионной хроматографии применительно к проблемам исследования процессов комплексообразования в растворах. Установлено, что ионохроматографические параметры могут быть использованы для определения заряда и состава комплексных частиц. Хроматографическая идентификация хелатов в растворе и их количественное определение, в сочетании с предложенным расчетным методом, позволяют оценить термодинамическую стабильность индивидуальных комплексных частиц.

The potential of two-column ion chromatography for studying complexation reactions in solutions is demonstrated. It has been found that ion-chromatographic parameters can be used to determine the charge and the composition of complex particles. Chromatographic identification of chelates in solution and their quantification, together with the proposed calculation method, make it possible to estimate thermodynamic stability of individual complex particles.

Ключевые слова: ионная хроматография, комплексные соединения, координационная химия, равновесные процессы.

Key words: Ion chromatography, complex particles, coordination chemistry, equilibrium processes.

Водные растворы комплексных соединений являются весьма сложными объектами для исследования. В таких системах принципиально невозможно существование координационной частицы только одного определенного состава, поскольку наряду с реакциями комплексообразования в растворах происходят конкурирующие процессы сольватации и кислотно-основного взаимодействия, что приводит к образованию протонированных, смешанолигандных и полиядерных координационных соединений. Это создает трудности для однозначной оценки состава, кинетической и термодинамической устойчивости отдельных комплексных частиц. В настоящее время для изучения равновесных процессов с участием комплексных соединений применяют разнообразные физические и физико-химические методы исследования. Классические для координационной химии спектрофотометрические и электрохимические методы в вариантах дополнены современными спектроскопическими (ИК-, УФ- КР-, масс- и мессбауэровская спектроскопия, ЭПР, ЯМР, ЭСХА), термическими (термогравиметрия, калориметрия), дифракционными (рентгено-, электроно- и нейтронография, РСА), магнетохимическими методами [1; 2]. Аналитический сигнал, получаемый при исследовании таких систем тем или иным методом, как правило, является аддитивной характеристикой нескольких компонентов исследуемой системы, что не учитывается в известных методах расчета констант равновесия моделируемых реакций образования комплексных соединений в растворах и оценки их термодинамической и кинетической устойчивости. Именно это, по-видимому, и является причиной иногда

очень существенного разброса литературных значений равновесных констант. Необходимость применения новых методов, позволяющих зарегистрировать и изучить свойства индивидуальных комплексных соединений разного состава при совместном присутствии в поликомпонентной системе, остается актуальной задачей.

Ионная хроматография, удачно сочетающая селективное разделение соединений ионного характера, их идентификацию и чувствительное определение, может не только эффективно пополнить перечень методов изучения равновесных систем в координационной химии, но и успешно конкурировать при изучении комплексных соединений в экстремальных условиях существования с другими методами [3; 4; 5]. Применяя разные по составу неподвижные фазы в ионохроматографических системах можно эффективно отделять исследуемые хелаты от других компонентов раствора. Измеряемые ионохроматографические параметры удерживания и количественные характеристики хроматографических пиков позволяют идентифицировать комплексные ионы, образующиеся в определенных условиях, определить их состав и заряд, установить в исследуемых соединениях содержание и степень протонирования координационно-связанных лигандов.

В данной работе показаны возможности метода ионной хроматографии для изучения реакций комплексообразования в растворах на примере изучения реакций получения этилендиаминтетраацетных комплексных анионов некоторых металлов (Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II)).

Экспериментальная часть. В работе использовали ионохроматографическую систему «ISC-90», уком-

плектованную кондуктометрическим детектором DS5 и блоком автоматического ввода пробы AS40 (Dionex Corporation, США). Разделительная система включала колонку 4×250 мм Dionex Ion Pac AS9-HC, заполненную сульфированным полистиролдивинилбензолом, функционализированным аминированным латексом. Для подавления фонового сигнала элюента применяли мембранную систему AMMS III 4-мм. В качестве подвижных фаз для двухколоночного варианта ионной хроматографии использовали растворы карбоната натрия, полученные разбавлением 0,5 M Sodium Bicarbonate Concentrate. Регистрацию аналитического сигнала и обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения Cromeleon (Dionex Corporation, США).

Спектрофотометрические исследования осуществляли с применением фотоколориметра КФК-3 — Зомз (Загорский оптико-механический завод, Россия) и аналитической системы на базе спектрофотометра «СФ-2000» (СКБ «Спектр», Россия). Кислотность водных растворов контролировали на рН-метре «Анион-4100», укомплектованным комбинированным электродом ЭСЛК — 01.7 (ООО НПП «Инфраспек Аналит», Россия) и магнитной мешалкой ПЭ-6100 (АОЗТ «Экрос», Россия).

Обсуждение результатов. Для получения информации об образовании и устойчивости координационных частиц определенного состава в водном растворе регистрируются изменения физических или физико-химических свойств системы, обусловленные изменением состава и свойств растворов в процессе комплексообразования. Выбор метода изучения реакций комплексообразования несомненно должен обеспечивать количественную связь между комплексообразованием и измеряемым свойством. Ионная хроматография вполне удовлетворяет этому условию, поскольку в основе метода лежит линейная зависимость высоты или площади хроматографического пика от концентрации ионов в растворе, а характеристики удерживания зависят от величины заряда и размера исследуемых ионов, что позволяет однозначно идентифицировать состав комплексных ионов, образующихся в определенных условиях, и оценить их содержание.

В процессе оптимизации условий хроматографического разделения комплексных и сопутствующих ионов могут быть подобраны параметры системы, обеспечивающие индивидуальное элюирование координационных частиц определенного состава. Так, при варьировании концентрации карбонатной подвижной фазы удается обеспечить эффективное разделение анионных этилендиаминтетраацетатных комплексов Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II) от других компонентов водного раствора. На рисунке 1 представлена хроматограмма разделения смеси неорганических анионов и комплексных ионов марганца(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА, H_4Y). Показано, что в используемой хроматографической сис-

теме ионообменные процессы, происходящие на анионообменнике, позволяют отделить координационные частицы марганца(II) не только от неорганических анионов, но и ионных форм комплексообразующего реагента.

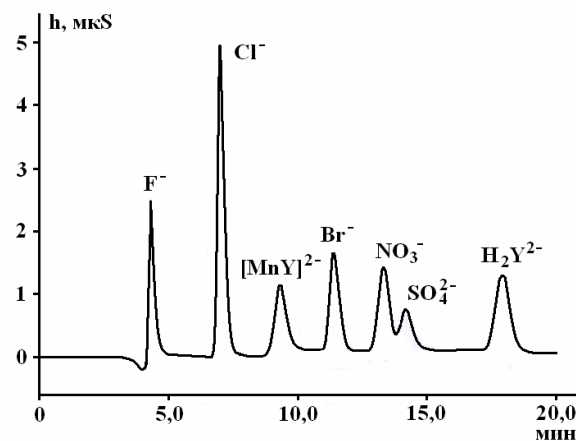


Рис. 1 — Хроматограмма разделения ЭДТА-комплекса Mn(II) и неорганических анионов.

Колонка Dionex Ion AS9-HC, 4×250 мм; элюент 9 мМ Na₂CO₃, 1 мл/мин; кондуктометрическое детектирование

При изучении сорбируемости этилендиаминтетраацетатных комплексов металлов на используемом анионообменнике с варьированием содержания карбоната натрия в подвижной фазе в интервале от 6 до 12 ммоль/л установлено уменьшение параметров удерживания исследуемых координационных частиц при увеличении концентрации элюента. Согласно закономерностям процессов ионного обмена наименьшее изменение времен удерживания характерно для однозарядных неорганических анионов, а удерживание многозарядных анионов с повышением концентрации элюента уменьшается значительно интенсивнее. Сопоставлением тангенсов угла наклона графика билогарифмических зависимостей коэффициента емкости от концентрации подвижной фазы для ЭДТА-комплексов металлов с аналогичной величиной, характеризующей двух- и однозарядные неорганические анионы, может быть установлена величина заряда комплексных анионов. Найдено, что для всех исследуемых комплексоноватов Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II) характер зависимости $\lg k' = f(-\lg c_{\text{элюента}})$ аналогичен закономерности удерживания для двухзарядных сульфат-ионов. На рисунке 2 представлена зависимость, полученная при изучении реакции комплексообразования ионов марганца(II) с ЭДТА. Характер изменения параметров удерживания исследованных хелатов сохраняется и при варьировании рН элюента, что дает возможность сделать вывод о формировании в растворе депротонированных этилендиаминтетраацетатов металлов с величиной заряда координационной сферы, равной -2. Учитывая двухзарядность комплексных этилендиаминтетраацетатов Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II) состав об-

разующихся в водном растворе координационных частиц определяется формулой $[MeY]^{2-}$.

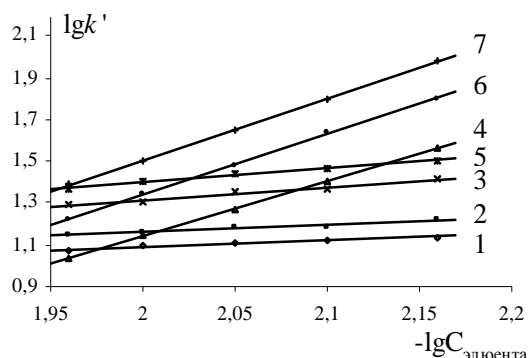


Рис. 2 — Зависимость удерживания ЭДТА-комплекса марганца(II) и неорганических анионов от концентрации элюента.
1 — F⁻, 2 — Cl⁻, 3 — Br⁻, 4 — [MnY]²⁻, 5 — NO₃⁻, 6 — SO₄²⁻, 7 — H₂Y²⁻; C(ионов) = 0,4 ммоль/л

При варьировании содержания ионов металла и комплексообразующего реагента в пробе, вводимой в хроматографическую систему, может быть оценена стехиометрия основных компонентов в составе комплексных ионов. Так при постоянстве содержания анионов комплексообразующего реагента и возрастающей концентрации ионов металла во всех изученных системах наблюдается увеличение высоты хроматографического пика, соответствующего комплексным ионам и уменьшение высот пиков несвязанных комплексообразованием анионов ЭДТА до соотношения 1 : 1 (рис. 3). Таким образом, ионохроматографические параметры удерживания и количественные характеристики формируемых хелатами хроматографических пиков могут быть эффективно использованы для оценки состава и заряда комплексных ионов, а также степени протонирования координированного комплексообразователем лиганда.

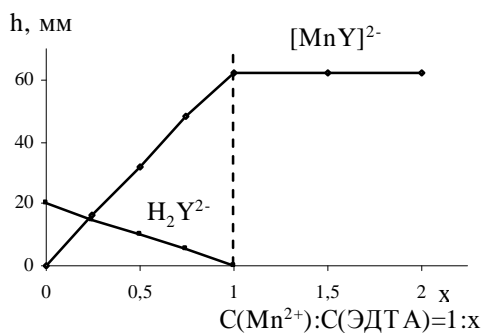


Рис. 3 — Зависимость высоты хроматографических пиков от мольного соотношения металл : лиганд в пробе.
C(ЭДТА) = 0,4 ммоль/л

Изменением кислотности водных растворов, содержащих комплексные ионы, с последующим хроматографированием и регистрацией высот (или площадей) образующихся пиков могут быть установлены

интервалы pH комплексообразования и области максимального хелатирования ионов металлов комплексообразующим реагентом. Установлено, что при введении в хроматографическую систему растворов с высокой кислотностью наблюдается уменьшение высот (площадей) хроматографических пиков хелатов, обусловленное процессами водородной конкуренции за координацию донорных центров лиганда. В сильнощелочных растворах наблюдается значительное снижение параметров хроматографических пиков комплексных ионов, связанное с усилением гидролитического разложения координационных частиц. Хроматографические исследования показали, что интервал кислотности растворов, обеспечивающий формирование и существование координационных частиц определенного состава, зависит от природы иона-комплексообразователя. Закономерности, полученные для всех исследуемых систем, были подтверждены сравнительным анализом с использованием УФ- и видимой спектрофотометрии (рис. 4). Интервалы pH, соответствующие устойчивому состоянию этилендиаминтетраацетатов Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II) в растворах, установленные спектрофотометрическим и ионохроматографическим методами, совпадают, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия компонентов пробы с щелочным карбонатным элюентом как в процессе хроматографирования, так и при внеколоночном перемещении в потоке подвижной фазы.

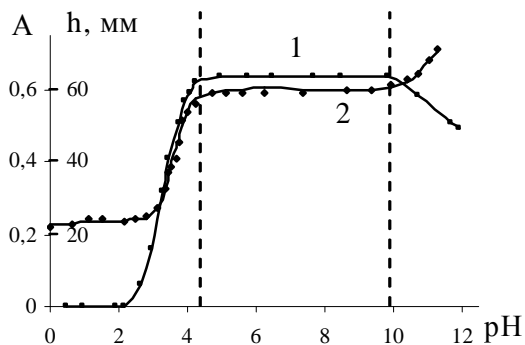
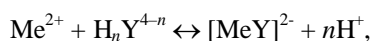


Рис. 4 — Зависимость высоты хроматографического пика (1) и оптической плотности раствора (2) ЭДТА-комплекса Mn(II) от pH раствора.
1 — C(Mn²⁺) = C(ЭДТА) = 0,4 ммоль/л;
2 — C(Mn²⁺) = C(ЭДТА) = 0,5 ммоль/л, λ = 214 нм, l = 1 см

Поскольку в процессе хроматографирования удается отделить индивидуальные комплексные ионы от других компонентов раствора, то при изучении влияния pH пробы, вводимой в хроматографическую систему, на параметры хроматографических пиков анионных хелатов становится возможным оценить их термодинамическую стабильность. При расчете количественных характеристик реакций комплексообразования и устойчивости образующихся координационных частиц по результатам ионохроматографического эксперимента использованы следующие соотношения:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{MeL}^{2-}][\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_n\text{L}^{n-4}]}$$

$$[\text{MeY}^{2-}] = (h_x - h_{\text{min}}),$$

$$[\text{Me}^{2+}] = (h_{\text{max}} - h_x) \times \frac{C(\text{Me}^{2+})}{(h_{\text{max}} - h_{\text{min}})},$$

$$[\text{H}_n\text{Y}^{4-n}] = (h_{\text{max}} - h_x) \times \varphi,$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{(h_x - h_{\text{min}}) \times 10^{-\text{pH}(\text{пробы})}}{(h_{\text{max}} - h_x)^2 \times \varphi} \times \frac{(h_{\text{max}} - h_{\text{min}})}{C(\text{Me}^{2+})},$$

$$\beta([\text{MeY}]^{2-}) = \frac{K_{\text{равн.}}}{\prod_{i=1}^4 k_i},$$

где h_{max} и h_{min} — значение высоты хроматографических пиков на максимуме и минимуме графической зависимости $h = f(\text{pH}_{\text{пробы}})$; h_x — промежуточное значение высоты хроматографического пика; φ — мольная доля протонированной формы ионизации лиганда в области pH комплексообразования; k_i — ступенчатые константы диссоциации лиганда.

Значения логарифмов констант устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II), полученные на основании ионохроматографических данных и с применением предложенного расчетного метода (табл.), хорошо согласуются с результатами спектрофотометрического исследования этих систем.

Реакции комплексообразования и логарифмы констант устойчивости этилендиаминтетраацетатов металлов

Уравнение реакции комплексообразования	Δrнкомпл-я	Lgβ	
		ионная хроматография	спектрофотометрия
Zn ²⁺ + H ₃ L ⁻ ↔ [ZnL] ₂ ⁻ + 3H ⁺	1,5–2,8	16,42	16,53
Pb ²⁺ + H ₃ Y ⁻ ↔ [PbY] ₂ ⁻ + 3H ⁺	1,5–3,4	17,50	17,80
Co ²⁺ + H ₃ Y ⁻ ↔ [CoY] ₂ ⁻ + 3H ⁺	1,1–3,0	16,68	16,21
Ni ²⁺ + H ₃ Y ⁻ ↔ [NiY] ₂ ⁻ + 3H ⁺	2,0–3,1	17,56	18,62
Cu ²⁺ + H ₃ Y ⁻ ↔ [CuY] ₂ ⁻ + 3H ⁺	1,3–3,3	18,21	18,80
Mn ²⁺ + H ₃ Y ⁻ ↔ [MnY] ₂ ⁻ + 3H ⁺	2,2–3,8	13,90	13,60

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. — М.: Мир, 1989. — 411 с.
2. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. — М.; Л.: Химия, 1964. — 380 с.
3. Щеглова Н. В., Попова Т. В. Применение двухколоночной ионной хроматографии для изучения равновесных процессов в растворах комплексных соединений // Журн. физ. химии. — 2008. — Т. 82. — № 6. — С. 1049–1053.
4. Щеглова Н. В., Попова Т. В. Сравнительное спектрофотометрическое и ионохроматографическое изучение состояния ионов Pb(II) в водных растворах ЭДТА // Известия вузов. Сер. 3. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52. — № 4. — С. 16–19.
5. Щеглова Н. В., Попова Т. В. Применение двухколоночной ионной хроматографии для разделения комплексов переходных металлов с 1,2-циклогександиаминтетрауксусной кислотой и изучения комплексообразования в щелочных средах // Журн. аналит. химии. — 2004. — Т. 59. — № 12. — С. 1–5.
6. Stability Constants Database SCQUERY. Version 1.38. — IUPAC and Academic Software SCQUERY, 1993.