

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.08

© В. П. Андреев, Е. Д. Макарова

О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА*

Дано теоретическое обоснование и получено экспериментальное подтверждение возможности исследования кинетики химических реакций методом электроинжекционного анализа при непрерывном вводе реактантов в процессе анализа.

В статье [1], в числе возможностей электроинжекционного анализа (ЭИА), было указано на перспективность использования метода для исследования кинетики химических реакций. Ниже дано теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности исследования кинетики реакций методом ЭИА при непрерывном вводе реактантов в процессе анализа.

Рассматриваемая ситуация изображена на рис. 1. Реактанты А и В вводятся электрокинетически с противоположных концов капилляра длиной L . В электрическом поле напряженностью E они двигаются со скоростями V_A , V_B , представляющими собой алгебраические суммы электрофоретических скоростей реактантов и электроосмотической скорости буферного раствора. Моменты начала ввода реактантов А и В могут быть разделены некоторым интервалом времени, так что координата их точки встречи X_0 может иметь любое значение, в частности, возможна ситуация, когда весь капилляр первоначально заполнен одним из реактантов и встреча со вторым реактантом происходит на конце капилляра. Фотометрический детектор располагается в некоторой точке D , например, недалеко от середины капилляра. Реактанты вводятся в капилляр непрерывно на протяжении всего эксперимента, встречаются в капилляре

и вступают в химическую реакцию, в результате которой образуется продукт АВ, движущийся в электрическом поле со скоростью V_{AB} . На первый взгляд, кажется естественным предположить, что при вышеописанном "полубесконечном" вводе реактантов отклик детектора на образовавшийся продукт химической реакции тоже будет "полубесконечным", то есть начнется в момент прихода на детектор первой порции продукта и будет продолжаться до конца опыта. Однако, проведенные нами эксперименты показали, что отклик детектора на продукт может быть как "полубесконечным," так и конечным, причем длительность отклика зависит от соотношения концентраций реактантов C_A и C_B .

Рассмотрим простую теоретическую модель описанного явления; при этом, учитывая малость концентраций реактантов, пренебрежем тепловыми эффектами и будем считать задачу одномерной. Будем также считать химическую реакцию достаточно быстрой, а именно такой, что произведение любой из вышеописанных скоростей на характерное время химической реакции пренебрежимо мало в сравнении с расстоянием между точками D и X_0 . Тогда можно считать, что взаимодействие между реактантами и образование продукта происходит на некоторой плоскости раздела (в

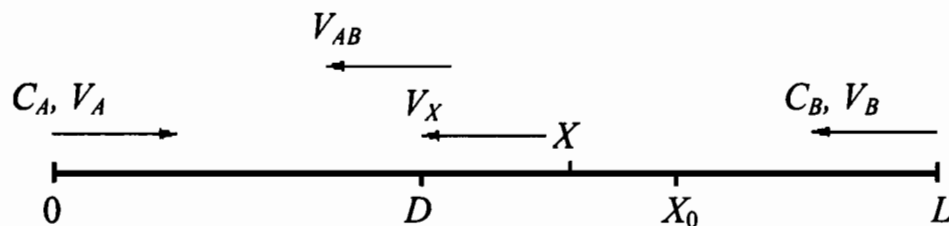


Рис. 1. Схематическое изображение процесса взаимодействия реактантов в капилляре

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований по гранту № 98-03-32626

нашей одномерной модели в точке с координатой X), в которой выполняется условие равенства поступающих на границу раздела потоков реагентов. Очевидно, что граница раздела будет неподвижна только в случае, если выполняется условие:

$$C_A V_A = C_B V_B. \quad (1)$$

Если же соотношение концентраций иное, то граница раздела будет двигаться в сторону того из реагентов, для которого указанное произведение имеет меньшее значение, со скоростью V_X , определяемой из соотношения:

$$C_A(V_A + V_X) = C_B(V_B - V_X), \quad (2)$$

которое представляет собой условие равенства потоков на движущейся границе.

Начало отклика детектора на проходящие мимо него молекулы продукта соответствует моменту $T_0 = (X_0 - D)/V_{AB}$, когда до детектора доходят первые молекулы продукта, образовавшиеся в результате встречи реагентов в точке X_0 . Окончание пика концентрации продукта, фиксируемого детектором, соответствует моменту прохождения границы раздела реагентов мимо детектора:

$$T_f = (X_0 - D)/V_X = \frac{(X_0 - D)(C_A + C_B)}{C_B V_B - C_A V_A}. \quad (3)$$

После указанного момента продукт по-прежнему производится, но уже не попадает на детектор, так как и граница раздела и молекулы продукта движутся от точки $X = D$ к точке $X = 0$.

Наиболее существенным является следующий отсюда вывод, что задний фронт пика концентрации продукта соответствует молекулам продукта, наблюдаемым в момент прохождения границы раздела непосредственно мимо детектора. Это означает, что они наблюдаются сразу же после встречи молекул реагентов, то есть в момент своего образования. Если химическая реакция многостадийная, и коэффициент экстинкции метастабильного промежуточного продукта на заданной длине волны больше, чем у финального продукта реакции, то на заднем фронте отклика детектора должен иметь место пик, соответствующий промежуточному продукту, причем пик должен быть тем острее, чем меньше время жизни метастабильного промежуточного продукта.

Нами были проведены многочисленные эксперименты по описанной выше схеме. В качестве реагента А использовались ионы меди, в качестве реагента В — ионы ЭДТА. Продукт химической реакции — комплекс $Cu-ЭДТА^{2-}$ наблюдался фотометрическим детектором на длине волны

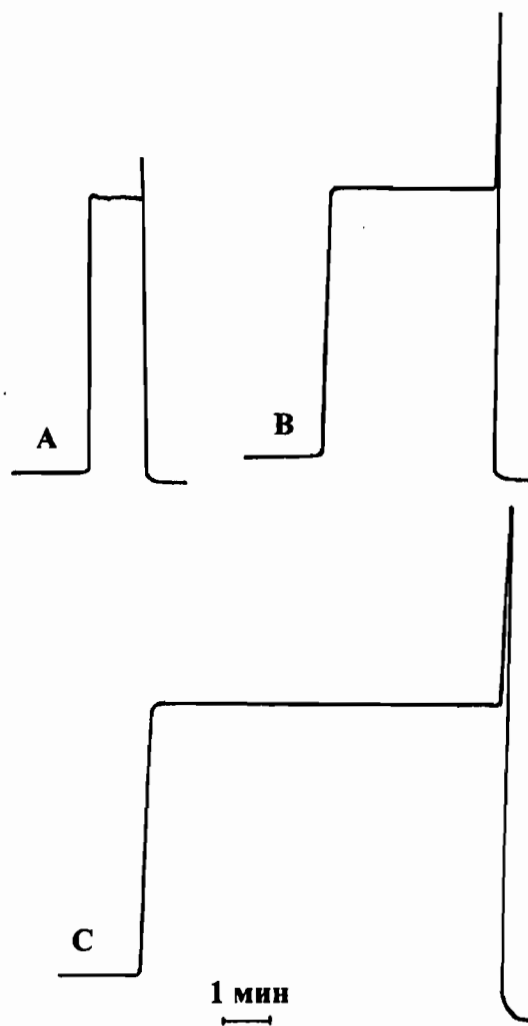


Рис. 2. Пики продукта, наблюдаемые при фиксированной концентрации ЭДТА ($1 \cdot 10^{-3}$ М) и разных концентрациях меди: А — $2 \cdot 10^{-4}$ М, В — $4 \cdot 10^{-4}$ М, С — $5 \cdot 10^{-4}$ М

254 нм. Значения концентраций реагентов и координата точки первоначальной встречи X_0 варьировались в широких пределах. На рис. 2 приведены характерные пики продукта, наблюдаемые детектором при различных концентрациях ионов меди и фиксированной концентрации ЭДТА. Нетрудно видеть, что длительность пиков растет с ростом концентрации ионов меди, а именно, по мере того как соотношение между концентрациями реагентов приближается к значению, удовлетворяющему условию (1). На заднем фронте пика продукта имеет место острый узкий пик, соответствующий, согласно вышеизложенной гипотезе, метастабильному промежуточному продукту.

Для того, чтобы проверить, насколько хорошо

вышеизложенная простая модель соответствует результатам эксперимента, было проведено сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей отношения времени начала пика продукта ко времени его окончания T_0/T_f . Преобразуя (3), нетрудно показать, что

$$T_0/T_f = p - q \cdot \frac{C_A}{C_A + C_B},$$

$$p = V_B/V_{AB},$$

$$q = (V_B + V_A)/V_{AB}.$$

На рис. 3 представлены зависимости T_0/T_f от $C_A/(C_A + C_B)$, полученные в результате серий экспериментов, выполненных при различных значениях концентраций меди и ЭДТА. Соответствующие прямые получены методом наименьших квадратов по экспериментальным данным. Длины отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат, и значения тангенса угла наклона прямых хорошо соответствуют значениям V_B/V_{AB} и $(V_A + V_B)/V_{AB}$, рассчитанным по скоростям реактантов, определяемым из независимых экспериментов. Отношения значений, полученных для p и q по рис. 3 и из независимых экспериментов составляют, соответственно 0,97 и 0,91. Экспериментальное подтверждение теоретической зависимости длительности пика продукта от соотношения концентраций реактантов можно считать доказательством адекват-

ности вышеизложенной модели и подтверждением того, что задний фронт пика продукта соответствует моменту прохождения границы раздела реактантов мимо детектора. Учитывая вышеизложенное, представляется весьма вероятным, что наблюдаемые на заднем фронте продукта узкие острые пики, действительно, соответствуют метастабильному промежуточному продукту реакции между ионами меди и ЭДТА

В качестве следующей стадии исследования планируется проводить фотометрирование продукта химической реакции при нескольких значениях длины волны. Отличие в соотношениях амплитуд основного и финального острого пиков при различных длинах волн света бы дополнительным подтверждением наличия метастабильного промежуточного продукта в реакции медь — ЭДТА.

Наиболее важный вывод выполненной работы заключается в следующем. Если в ходе некоторой химической реакции образуется метастабильный промежуточный продукт, то он может быть обнаружен при выполнении ЭИА по вышеописанной схеме. Чем меньше постоянная времени детектора, тем более коротко живущие промежуточные продукты могут быть обнаружены. Принципиальным является то, что описанная простая схема позволяет наблюдать продукт реакции сразу же после встречи молекул реактантов.

Описанная схема экспериментов имеет значение и в плане развития аналитических возможностей метода ЭИА, поскольку ширина основного пика, как показано выше и подтверждено экспериментальными результатами, весьма простым образом зависит от концентрации реактантов и может быть использована в качестве аналитического сигнала в случае, когда концентрация аналита такова, что амплитуда пика продукта достигает насыщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В.П. // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, № 7. С. 769–776.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 25.11.99.

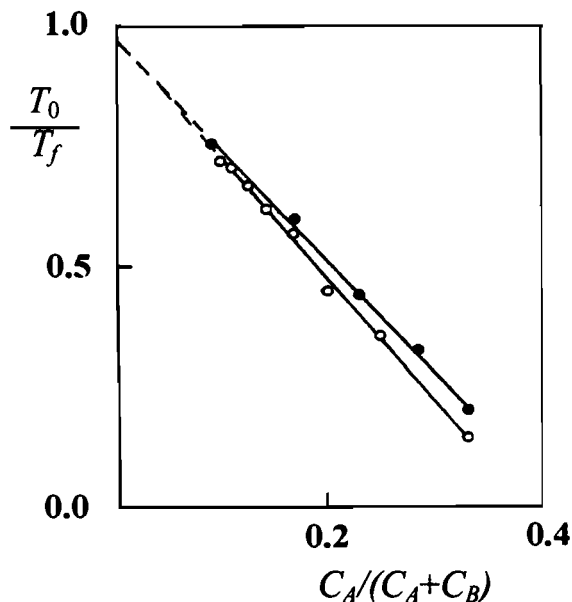


Рис. 3. Зависимости T_0/T_f от $C_A/(C_A + C_B)$, полученные в двух сериях экспериментов:

- $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Cu} = 1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ М
- $C_{Cu} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$ М

ON THE POSSIBILITY OF CHEMICAL REACTION KINETICS STUDIES WITH THE METHOD OF ELECTROINJECTION ANALYSIS

V. P. Andreev, E. D. Makarova

Institute for Analytical Instrumentation Russian Academy of Sciences

The theoretical background and experimental verification of the possibility to study kinetics of chemical reactions by electroinjection analysis are given.