

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛГОРИТМА МНОЖЕСТВЕННОЙ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

Т.Ю. Железнова, И.В. Власова, С.М. Добровольский, Д.В. Филатова

*ФГБОУ ВПО Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Омск, пр. Мура, 55а
vlaso-iri@yandex.ru*

Поступила в редакцию 20 июля 2012 г., после исправления – 20 августа 2012 г.

Метод множественной линейной регрессии (МЛР) применен для вычисления коэффициентов поглощения комплексных соединений по спектрам смесей (вариант непрямой градуировки). Показано, что вычисленные коэффициенты целесообразно использовать для нахождения равновесных концентраций и последующего расчета констант устойчивости комплексных соединений.

Ключевые слова: комплексные соединения, спектрофотометрический анализ, множественная линейная регрессия.

Железнова Татьяна Юрьевна – магистрант химического факультета Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского.

Опубликована 1 статья.

Власова Ирина Васильевна – профессор кафедры аналитической химии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского, д.х.н.

Область научных интересов – спектроскопический анализ неразделенных смесей органических веществ.

Опубликовано более 50 работ, в том числе 3 авторских свидетельства, 2 учебника.

Добровольский Сергей Михайлович – доцент кафедры математического анализа Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского, к.ф.-м.н.

Область научных интересов – стохастические динамические системы, прикладная статистика.

Опубликовано 38 работ, в том числе 2 авторских свидетельства.

Филатова Дарья Владимировна – студентка химического факультета Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского.

Спектрофотометрия в видимой и УФ-области широко используется для исследования свойств комплексных соединений. Так, измеряя оптические характеристики, устанавливают состав комплексных соединений, рассчитывают молярные коэффициенты поглощения комплексов и константы их устойчивости β [1-3]. Если существует область, в которой поглощает только комплекс, то соответствующие расчеты ведут, измеряя поглощения при единственной длине волны [3, 4]. Если спектры исходных соединений и образующихся комплексов полностью перекрываются, традиционные способы изучения равновесий могут привести к неверным результатам. Чем сложнее состав исследуемого раствора и чем слабее выражены различия в оптических свойствах равновесных форм, тем менее надежно определяются константы устойчивости и другие характеристики исследуемых процессов.

Еще одной из причин некорректности расчетов констант может быть неравноточность измерений при разных длинах волн. Это требует проведения специальных исследований для выбора оптимальной длины волны [3, 5].

Для повышения надежности получаемых результатов ряд авторов указывают на целесообразность использования всего диапазона длин волн, в котором наблюдается поглощение света образующимися продуктами реакции [6-14]. Математическая обработка данных широких спектральных диапазонов теоретически должна обеспечивать более высокую надежность получаемых результатов, в том числе более точные оценки констант устойчивости комплексных соединений. В работах, посвященных установлению равновесных констант, с этой целью применяют разные **хеометрические** алгоритмы, например чередующихся наименьших квадратов

(MCR-ALS) [9-15], а также декомпозиции спектров на независимые компоненты (MILCA, SNICA) [12-14]. Перспективным, на наш взгляд, может быть также метод множественной линейной регрессии (МЛР). Но пока такие подходы используются редко – **недостаточная информированность о наличии и доступности необходимых расчетных программ, а также недостаточна развитая общая методология решения подобного рода задач препятствуют их широкому применению.**

Цель настоящей работы – показать, что обработка больших массивов спектральных данных методом множественной линейной регрессии позволяет получать более точные оценки констант устойчивости комплексных соединений по сравнению с традиционными расчетами.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты две группы соединений. В первую группу вошли следующие системы – комплексы Zn^{+2} с ксиленоловым оранжевым, Pb^{+2} с ЭДТА, сульфосалицилатные комплексы Cu^{+2} (далее заряды комплексных и других ионов для краткости опущены). Эти системы хорошо изучены, подробно описаны в литературе, широко применяются в практике химического анализа [15-17]. Выбор систем с известными характеристиками состава и устойчивости дает возможность сравнить получаемые результаты с известными, неоднократно проверенными на практике литературными данными [18, 19], и тем самым оценить их правильность.

Вторую группу составили системы, сведения о которых весьма малы. Это комплексы Cu^{+2} и Pb^{+2} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в водных растворах. ПАН один из наиболее чувствительных реагентов класса гетероциклических азосоединений, образует комплексные соединения с ионами многих металлов. В ходе анализа эти комплексы обычно извлекают в органическую фазу, и данные об их составах и устойчивости в водной фазе в известной нам литературе отсутствуют [20, 21]. Сведения о том, какие по составу и прочности

комплексы ПАН образует с ионами металлов в водной среде, интересны не только с теоретической, но и с практической стороны – возможность определять ионы металла непосредственно в воде, без проведения этапа экстракционного извлечения, позволит существенно сократить время и трудозатраты на выполнение анализа [22].

Исходные растворы солей металлов ($5 \cdot 10^{-2}$ М), сульфосалициловой кислоты ССК (10^{-2} М) и ксиленолового оранжевого КО ($5 \cdot 10^{-4}$ М) готовили в дистиллированной воде по точной навеске реактивов квалификации х.ч., раствор ЭДТА ($5 \cdot 10^{-2}$ М) готовили из фиксаля. Исходный раствор ПАН ($5 \cdot 10^{-3}$ М) ввиду его плохой растворимости в воде готовили в этаноле. Рабочие растворы готовили в день проведения эксперимента путем соответствующего разбавления исходных, с добавлением буферных систем, в мерных колбах объемом 200 см³. Выбор pH сделан на основании литературных данных – в указанных средах выходы образующихся комплексов максимальны. Для всех систем были приготовлены изомолярные серии растворов (по 10-18 смесей) с общей молярной концентрацией порядка $n \cdot 10^{-5}$ М и переменным соотношением ионов металла и реагента от 10 : 1 до 1 : 10. Каждый раствор готовили не менее трех раз. Составы комплексов всех исследованных систем, их термодинамические ($\lg \beta^T$) и условные значения констант ($\lg \beta_{усл}$), среда и общие молярные концентрации растворов смесей приведены в табл. 1. Значения условных констант были вычислены из термодинамических констант соответствующих комплексов [18] с учетом протекания побочных реакций, а именно: протонирования лиганда при заданном pH раствора и образования малопрочных комплексов ионов металлов с ионами соответствующих буферных систем [23]. Для комплекса ионов цинка с КО приведены литературные данные условной константы устойчивости [19].

Регистрацию спектров растворов проводили на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветках толщиной $l = 1.0$ см, в диапазоне 320-750 нм с шагом сканирования 0.2 нм. Условия регистрации

Таблица 1

Характеристики исследованных систем

Система	Состав комплексов	$\lg \beta^T$ [18]	$\lg \beta_{усл}$	Общая $C \cdot 10^5$, М	Среда
Zn-КО	1 : 1	-	6.20*	3.6	Ацетатный буферный раствор, pH = 5.7
Pb-ЭДТА	1 : 1	18.04	7.32	9.0	Ацетатный буферный раствор, pH = 4.4
Cu-ССК	1 : 1 1 : 2	9.52 16.45	6.01 12.94	3.0	Аммиачный буферный раствор, pH = 10.3
Pb-ПАН	?	-	-	8.0	Фосфатный буферный раствор, pH = 6.5
Cu-ПАН	?	-	-	12.0	

Примечание: * – по литературным данным [19].

спектров (температура, pH, ионная сила растворов) были постоянны.

Вычисление равновесных концентраций комплексов и констант устойчивости по поглощению при единичной дине волны. Для этого использовали данные изомолярных серий, построенные при аналитической длине волны в координатах $\Delta A - C_R/C_{\text{общ}}$. Разность оптической плотности ΔA находили по формуле:

$$\Delta A = A_{\text{смеси}} - A_R - A_M \quad (1)$$

В литературе описаны расчеты, предполагающие вначале вычисление молярных коэффициентов поглощения комплексов ϵ , а затем – их равновесных концентраций [3]. Мы предлагаем вести расчет, не требующий нахождения ϵ , на основе закона действия масс и закона Бера. Для этого измеряем ΔA двух (i -го и j -го) растворов изомолярной серии, полагая, что ΔA , согласно закону Бера, пропорционально концентрации комплекса:

$$B = \frac{\Delta A_i}{\Delta A_j} = \frac{[MR]_i}{[MR]_j} \quad (2)$$

Выражаем константу устойчивости $\beta_{\text{усл}}$ через равновесные концентрации комплексов и концентрации ионов металла и лиганда i -го и j -го растворов, т.е. C_{M_i} , C_{R_i} , C_{M_j} , C_{R_j} :

$$\beta_{\text{усл}} = \frac{[MR]_j}{(C_{M_i} - [MR]_i) \cdot (C_{R_i} - [MR]_i)} = \frac{[MR]_j}{(C_{M_j} - [MR]_j) \cdot (C_{R_j} - [MR]_j)} \quad (3)$$

Совместно решая уравнения (2) и (3), находим концентрацию комплекса в j -м растворе $[MR]_j$, а затем и концентрацию комплекса в i -м растворе $[MR]_i$. Вычисленные равновесные концентрации комплексов используем для расчета условной константы устойчивости комплекса состава 1 : 1.

Для нахождения равновесной концентрации комплекса $[MR_2]$ расчет аналогичен, хотя и более сложен, в этом случае решаем совместно следующие уравнения:

$$B = \frac{\Delta A_k}{\Delta A_l} = \frac{[MR_2]_k}{[MR_2]_l} \quad (4)$$

$$\beta_{\text{усл}} = \frac{[MR_2]_k}{(C_{Mk} - [MR_2]_k) \cdot (C_{Rk} - 2 \cdot [MR_2]_k)^2} = \frac{[MR_2]_l}{(C_{Ml} - [MR_2]_l) \cdot (C_{Rl} - 2 \cdot [MR_2]_l)^2} \quad (5)$$

Итак, если в растворе образуется единственный комплекс, то для расчета константы достаточно взять любые две смеси изомолярной серии. Если в растворе могут образовываться два комплекса,

то по смесям с соотношением M:R от 10 : 1 до 5 : 5 вычисляем константу комплекса состава 1 : 1, а по смесям с соотношением M:R от 3 : 7 до 1 : 10 – константу комплекса состава 1 : 2, делая при этом допущение, что в смесях образуется единственный комплекс.

Вычисление равновесных концентраций и констант устойчивости по поглощению в широком спектральном диапазоне. Расчет концентрации комплекса можно вести и с использованием данных широких спектральных диапазонов, но для этого надо знать коэффициенты поглощения комплекса при всех длинах волн. Учитывая, что спектры лиганда (или комплексообразователя) и комплексного соединения сильно перекрываются, рассчитать коэффициенты можно только по спектрам смесей известного состава, например, методом множественной линейной регрессии (непрямая градуировка) [24, 25]. С этой целью, используя найденные при единичной длине волны значения констант, вычисляем равновесные концентрации ионов металла, лиганда и комплексов в растворах нескольких модельных смесей (в данной работе для каждой системы потребовалось не более пяти смесей, назовем их градуировочными). Затем по их спектрам методом МЛР находим коэффициенты поглощения комплекса, ионов металла и лиганда. Теперь для нахождения равновесных концентраций всех частиц можно использовать широкие спектральные диапазоны. По спектрам оставшихся смесей решаем обратную задачу: используя коэффициенты, вычисляем методом МЛР равновесные концентрации всех частиц, после чего повторяем расчет константы устойчивости.

Все вычисления методом МЛР вели с помощью специальной программы Optic-MLR, написанной в пакете MATLAB [26]. В отсутствие специализированных программ расчеты можно выполнять в пакете Excel.

Результаты и их обсуждение

Анализ систем с известными характеристиками состава и устойчивости комплексов. Во всех случаях области поглощения комплексов перекрывались с областями поглощения либо лиганда, либо комплексообразователя, т.е. областей индивидуального поглощения частиц не было. Для построения изомолярных кривых были выбраны длины волн, при которых отмечались наибольшие значения ΔA , это 570, 244 и 220 нм соответственно для систем Zn-КО, Pb-ЭДТА и Cu-ССК.

В случае образования единственного комплекса состава 1 : 1 (системы Pb-ЭДТА, Zn-КО) изомолярные кривые имеют один, хорошо выраженный максимум. Отсутствие четкого максимума может свидетельствовать об образовании нескольких комплексов, как, например, в системе Cu-ССК, когда образуются комплексы составов 1 : 1 и 1 : 2.

Вычисленные нами по экспериментальным данным при единичной длине волны значения условных констант устойчивости комплексов Zn с КО и Cu с ССК хорошо согласуются с константами, приведенными в табл.1. Так, для комплекса Zn-КО $\lg \beta_{\text{усл}} = 6.22 \pm 0.24$. Для сульфосалицилатных комплексов меди составов 1 : 1 и 1 : 2 $\lg \beta_{\text{усл}}$ равны 5.87 ± 0.09 и 12.76 ± 0.76 соответственно, следовательно, принятые при вычислении констант допущения об образовании в смесях единственного комплекса оказались оправданы. Хуже оказались результаты, полученные для комплексоната свинца. Вычисленное по экспериментальным данным значение $\lg \beta_{\text{усл}}$ равно 8.32 ± 0.21 , а это на порядок больше, чем значение $\lg \beta_{\text{усл}}$, рассчитанное с применением справочного значения термодинамической константы устойчивости (табл. 1). Итак, вычисления констант при единичной длине волны, как видно, не всегда дают правильные результаты.

Затем для нахождения равновесных концентраций частиц в растворах применили метод МЛР в широком спектральном диапазоне. В табл. 2 приведены в качестве примера результаты анализа некоторых модельных смесей Pb-ЭДТА и Zn-КО с разным соотношением ионов металлов и лигандов. Там же указаны использованные в расчетах спектральные диапазоны – как правило, это области максимальных поглощений комплексов. Во всех случаях относительные погрешности определения общих концентраций ионов металла и лиганда достаточно малы, т.е. найденные равновесные концентрации адекватно описывают составы растворов. Это дает основание использовать их для повторного расчета констант устойчивости.

Переход к многоволновой спектрофотометрии позволил установить интересный факт. В смесях с избытком ЭДТА найденное значение $\lg \beta_{\text{усл}}$ комплексоната свинца хорошо согласуется с литературными данными (табл. 1), а в смесях с избытком ионов металла $\lg \beta_{\text{усл}}$ оказывается примерно на порядок меньше (табл.3). Сравнение средних по коэффициенту Стьюдента указывает на то, что различия статистически значимы ($t_{\text{крит}} = 2.45$, $P = 0.95$, $t_{\text{экс}} = 4.65$, $n_1 = n_2 = 4$). Аналогичная зависимость наблюдается в растворах Zn-КО. И в этом случае значение константы в смесях с избытком ионов цинка оказывается меньше, чем в смесях с избытком лиганда (табл.3). Различие является статистически значимым, что было доказано сравнением средних двух выборок по критерию Вилкоксона-Манна-Уитни ($\lambda_{\text{крит}} = 1.96$, $P = 0.95$, $\lambda_{\text{экс}} = 2.74$, $n_1 = n_2 = 6$) [27]. Очевидно, в растворах с малым содержанием лиганда в большей степени заметна роль конкурирующих реакций образования комплексов ионов металла с ионами буферной системы.

В системе Cu-ССК найденные равновесные концентрации частиц также адекватно описывают составы смесей, а вычисленные по ним условные константы устойчивости $\lg \beta_{1\text{усл}} = 5.91 \pm 0.31$, $\lg \beta_{2\text{усл}} = 12.77 \pm 0.50$ хорошо согласуются с литературными данными, приведенными в табл. 1. Эффекта изменения констант в зависимости от соотношения ионов металла и лиганда, в отличие от предыдущих систем, в растворах выявлено не было, их значения оставались примерно постоянными во всех смесях.

Таблица 2

Расчет равновесных составов смесей Pb-ЭДТА и Zn-КО методом МЛР

Смеси (спектральный диапазон)	Введено $C \cdot 10^5$, М		Равновесные концентрации $[C] \cdot 10^5$, М			Найдено $C \cdot 10^5$, М		Отн. погрешность, δ , %	
	Me	R	[Me]	[R]	[MeR]	Me	R	Me	R
Pb-ЭДТА (234-244 нм)	8.10	1.80	6.50	0.20	1.70	8.20	1.90	1.2	5.6
	5.00	8.40	0.10	3.00	5.10	5.20	8.10	4.0	- 3.6
Zn-КО (400-600 нм)	0.50	3.60	0.09	3.20	0.40	0.49	3.60	- 2.0	0.7
	2.40	1.60	0.80	0.04	1.60	2.40	1.64	0.0	2.5

Таблица 3

Условные константы устойчивости комплексов Pb-ЭДТА и Zn-КО, вычисленные при единичной длине волны и с использованием спектральных диапазонов

Смеси, используемые для вычисления констант	$\lg \beta_{\text{усл}}$		$\lg \beta_{\text{усл}}$ (расчет по литературным данным)
	при единичной длине волны	в спектральном диапазоне	
Избыток Pb	8.31 ± 0.52	5.38 ± 0.48	7.32
Избыток ЭДТА		6.99 ± 0.57	
Избыток Zn	6.22 ± 0.24	5.65 ± 0.11	6.20
Избыток КО		$6,48 \pm 0,32$	

Условные константы устойчивости комплексов при разных значениях pH

Система	pH	lg $\beta_{\text{усл}}$		lg $\beta_{\text{усл}}$ расчетн.
		при единичной длине волны	в спектральном диапазоне	
Cu-ССК	10.3	5.87 ± 0.08	5.91 ± 0.31	6.01
		12.76 ± 0.76	12.77 ± 0.50	13.0
	8.9	6.37 ± 0.52	5.22 ± 0.60	5.57
		12.19 ± 0.62	9.44 ± 0.74	9.70
Zn-КО	5.7	6.22 ± 0.24	6.10 ± 0.71	6.20
	4.7	7.02 ± 0.07	5.69 ± 0.35	5.97
Pb-ЭДТА	4.4	8.32 ± 0.21	7.46 ± 0.29	7.32
	3.0	3.17 ± 0.06	6.50 ± 0.16	7.01

Таким образом, расчет равновесных концентраций частиц с применением метода МЛР в широком спектральном диапазоне позволил, во-первых, точнее вычислить значение константы устойчивости комплексоната свинца в выбранных условиях (при pH = 4.4), на что указывает ее хорошее согласование с литературными данными; во-вторых, для комплексов Pb-ЭДТА и Zn-КО выявить закономерности, которые не удается обнаружить с помощью традиционных способов расчета, а именно – уменьшение условной константы устойчивости в растворах с малыми содержаниями лигандов. Что касается системы Cu-ССК, то заметного выигрыша переход к многоволновой спектрофотометрии в данном случае не дал – константы комплексов, вычисленные тем и другим способом, совпадают между собой и с литературными данными.

Следующим этапом была оценка возможности использования вычисленных коэффициентов для установления равновесных составов растворов и нахождения условных констант при изменении pH растворов. С этой целью были повторно приготовлены несколько растворов смесей (с избытком лиганда) в тех же буферных системах, но с меньшими значениями pH. Как видно из результатов, приведенных в табл. 4, значения логарифмов условных констант, найденные с применением данных широких спектральных диапазонов, с понижением pH уменьшаются. Это соответствует теории комплексообразования, т.к. известно, что вследствие протонирования лиганда прочность комплексов при подкислении растворов уменьшается. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями lg $\beta_{\text{усл}}$, рассчитанными на основании литературных данных. Традиционные расчеты констант по поглощению при единичной длине волны в большинстве случаев дают сильно завышенные результаты и не отражают снижения процесса комплексообразования, которое в действительности происходит в растворах. Следовательно, расчет констант с использованием алгоритма МЛР для всех исследованных систем оказывается в данном случае точнее, чем вычисления при единичной длине волны.

Анализ систем с неизвестными характеристиками состава и устойчивости комплексов. Из структурной формулы 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола можно заключить, что с ионами меди и свинца возможно образование комплексов состава 1 : 1, или 1 : 2. Но образуются ли в водных растворах оба комплекса, или присутствует только один – неизвестно. Исследование проводили в фосфатной буферной системе (pH = 6.2), чтобы максимально снизить возможность образования комплексов ионов металлов с буферным раствором. ПАН в диапазоне pH = 4–8 находится в молекулярной форме RH и не вступает в побочную реакцию протонирования [20].

В присутствии ионов свинца или меди спектры водных растворов ПАН (рис. 1, крив. 1) меняют вид – в первом случае увеличивается общее поглощение раствора практически без изменения области максимального поглощения (рис.1, крив. 2). Во втором случае интенсивность поглощения почти не изменяется, зато максимум поглощения смещается в длинноволновую область – с 470 до 560 нм (рис. 1, крив. 3). Для построения изомолярных кривых в качестве аналитических длин волн были выбраны 550 нм для системы Си-ПАН и 548 нм для системы Pb-ПАН.

Полученные изомолярные кривые имели разный вид (рис. 2). С ионами меди, судя по кривой,

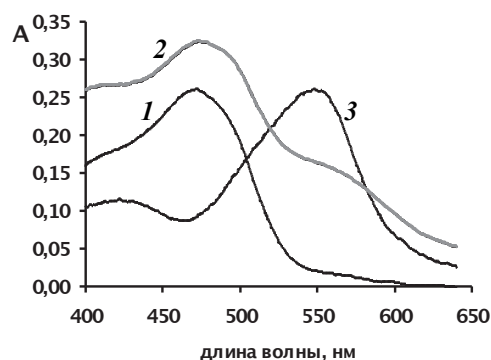


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ПАН и его смесей с ионами металлов: 1 – ПАН, 2 – ПАН с Pb^{2+} , 3 – ПАН с Cu^{2+} ; $C_{\text{ПАН}} = C_{\text{Cu}} = C_{\text{Pb}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

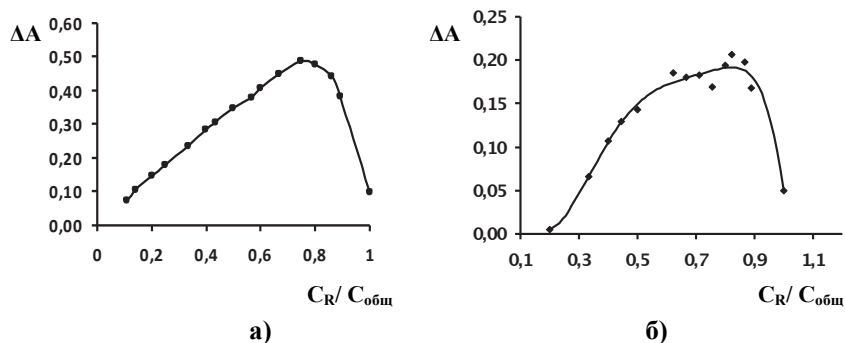


Рис. 2. Кривые изомолярных серий растворов ПАН с ионами меди и свинца: а – система Cu-ПАН, $\lambda_{\text{аналит}} = 550 \text{ нм}$; б – система Pb-ПАН, $\lambda_{\text{аналит}} = 548 \text{ нм}$

имеющей достаточно четкий максимум, идет реакция образования комплекса состава 1 : 2 (рис. 2, а). А вот отсутствие хорошо выраженного максимума на изомолярной кривой системы ПАН с ионами свинца может свидетельствовать об образовании одновременно двух комплексов 1 : 1 и 1 : 2 (рис. 2, б). Исходя из этого, для системы Cu-ПАН мы вычислили константу комплекса состава 1:2, она оказалась равна $\lg \beta_{2\text{усл}} = 8.00 \pm 0.18$, а для системы Pb-ПАН две константы, соответственно для комплексов составов 1 : 1 и 1 : 2, значения которых составили $\lg \beta_{1\text{усл}} = 5.81 \pm 0.12$ и $\lg \beta_{2\text{усл}} = 7.88 \pm 0.14$.

По найденным константам рассчитали равновесные концентрации реагента, ионов металлов, и комплексов в пяти растворах каждой системы и вычислили коэффициенты поглощения. В качестве примера на рис. 3 приведены коэффициенты ПАН и его комплексов с ионами свинца. Важно отметить, что коэффициенты ПАН, вычисленные по спектрам растворов чистого реагента и по спектрам смесей практически совпали ($R^2 = 0.998$). Это дает нам право предполагать, что и найденные коэффициенты комплексов также близки к истинным.

Методом МЛР с использованием широких спектральных диапазонов (400-500 нм для системы Pb-ПАН и 400-600 нм для системы Cu-ПАН) нашли равновесные концентрации всех частиц в тестовых растворах и с их помощью повторно вычислили константы устойчивости. В табл. 5 представлены результаты анализа тестовых смесей, содержащих ионы меди и ПАН. Погрешности

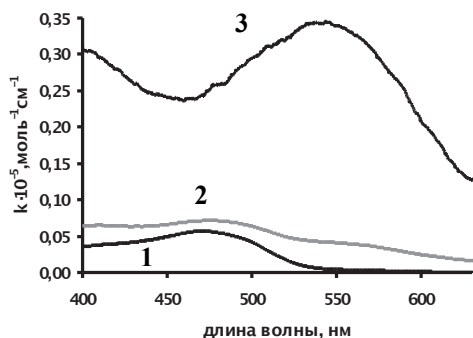


Рис. 3. Коэффициенты поглощения, вычисленные по спектрам смесей: 1 – ПАН, 2 – Pb-ПАН] 3 – Pb-[ПАН]₂

определения общих концентраций меди и реагента не превышают 6 % отн. Константа устойчивости комплекса, вычисленная с использованием полученных данных, оказывается примерно постоянной во всех смесях независимо от соотношения компонентов. При этом ее среднее значение $\lg \beta_{2\text{усл}} = 8.32 \pm 0.13$ достоверно отличается от найденного первоначально при единичной длине волны ($t_{\text{экс}} = 2.69$, $t_{\text{крит}} = 2.04$, $\alpha = 0.05$).

Данные о концентрации комплекса Cu-[ПАН]₂ в растворах использовали для оценки его мольной доли а затем сопоставили полученные значения со значениями ΔA . Оказалось, что изменение мольной доли комплекса Cu-[ПАН]₂ (рис. 4) в точности повторяет изменение ΔA в растворах изомолярной серии (рис. 2, а), что может служить подтверждением сделанного предположения об образовании в системе единственного комплекса состава 1 : 2. Аналогичные расчеты были выполнены и для системы Pb-ПАН. Значения констант, вычисленные с применением результатов, полученных методом МЛР, также достоверно отличались от первоначальных, $\lg \beta_{1\text{усл}} = 4.91 \pm 0.23$ и $\lg \beta_{2\text{усл}} = 8.55 \pm 0.44$ ($t_{\text{эксп 1}} = 11.03$; $t_{\text{эксп 2}} = 5.80$; $t_{\text{крит}} = 2.37$, $\alpha = 0.05$), и скорее всего, их оценки ближе к истинным значениям условных констант.

Для того чтобы убедиться, что сделанные предположения о присутствии в растворах Pb-ПАН сразу двух комплексов верны, мы, исходя из найденных равновесных концентраций комплексов и вычисленных коэффициентов поглощения, рассчитали, каким должен быть вклад комплексов в оптические плотности смесей изомолярной серии и сравнили их с экспериментальными значениями ΔA . Оказалось, что расчетные значения ΔA близки к экспериментальным и отличаются от них не более чем на 10 %. Эти результаты дают основание сделать окончательный вывод о том, что в условиях проведенного эксперимента между ионами свинца и ПАН протекает реакция с одновременным образованием двух комплексов составов 1 : 1 и 1 : 2.

Таким образом, на примере хорошо изученных систем показано, что многоволновая спектрофотометрия в сочетании с методом МЛР является надежным инструментом для изучения равновесий в растворах комплексных соединений и получения

Таблица 5

Расчет равновесных концентраций методом МЛР (400-600 нм) и условной константы устойчивости комплекса Cu-[ПАН]₂

Введено, С·10 ⁵ М		Равновесные концентрации, [С]·10 ⁵ М			Найдено, С·10 ⁵ М		δ, %		lg β _{2усл}
Сu	ПАН	[Сu]	[ПАН]	[Сu-[ПАН] ₂]	Сu	ПАН	Сu	ПАН	
9.68	2.40	9.24	1.63	0.40	9.64	2.43	- 0.4	1.2	8.21
6.05	6.01	5.28	3.90	0.96	6.24	5.82	3.1	- 3.2	8.10
4.03	8.02	2.47	5.54	1.35	3.82	8.24	- 5.2	2.7	8.25
1.71	10.32	0.40	7.93	1.23	1.63	10.39	- 4.7	0.7	8.69

более точных оценок констант равновесия. Предложенный алгоритм вычисления констант устойчивости, сочетающий первичные расчеты при единичной длине волны и повторные – с применением данных широких спектральных диапазонов – хорошо зарекомендовал себя и при изучении новых комплексных систем. Необходимость дополнительных исследований в данном направлении очевидна и, прежде всего, требуют изучения системы более сложного состава, а также системы с разными характеристиками устойчивости и коэффициентами поглощения. Это позволит расширить круг решаемых задач и будет полезным инструментом в исследованиях специалистов, работающих в области не только аналитической, но и органической, физической химии и т.п.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-03-98003.

Литература

1. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 413 с.
2. Полле Э.Г. Определение устойчивости слабых органических комплексов методами УФ-спектроскопии // Успехи химии. 1974. Т. 43, № 8. С. 1337-1358.
3. Булатов, М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа Л.: Химия, 1986. 432 с.
4. Наприенко Е.Н., Скорик Н.А., Шафоростова И.Н. Изучение взаимодействия Fe³⁺ с антипирином и аналгином // Ж. неорг. химии. 2000. Т. 45, № 8. С. 1344-1349.
5. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. 229 с.
6. Algorithms for the determination of binding constants and enantiomeric excess in complex host: guest equilibria using optical measurements / A. E. Hargrove et al. // New J. Chem. 2010. V. 34, № 2. P. 348-354.
7. Exner O. Calculating equilibrium constants from spectral data: Reliability of the Benesi-Hildebrand method and its modifications // Chemometrics and

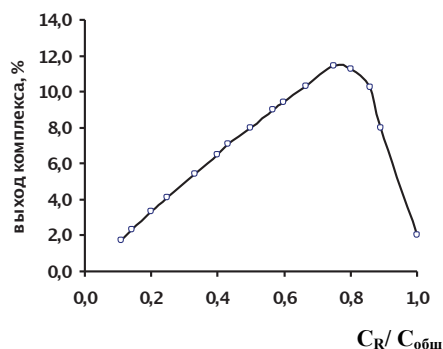


Рис. 4. Изменение мольной доли комплекса Cu-[ПАН]₂ в растворах изомольной серии

Intelligent Laboratory Systems. 1997. V. 39, № 1. P. 85-93.

8. Safavi A., Abdollahi H. Thermodynamic characterization of weak association equilibria accompanied with spectral overlapping by a SVD-based chemometric method // Talanta. 2001. V. 53. P. 1001-1007.

9. Tauler R., Casassas E. Application of principal component analysis to the study of multiple equilibria systems: Study of copper(II)/salicylate/mono-, di- and triethanolamine systems // Analyt. Chim. Acta. 1989. V. 223, № 1. P. 257-268.

10. Tauler R. Multivariate curve resolution applied to second order data // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 1995. V. 30, № 1. P. 133-146.

11. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB / J. Jaumot et al. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2005. V. 76, № 1. P. 101-110

12. Методы декомпозиции спектров различной природы в анализе смесей сложного состава / Ю.Б. Монахова и [др.] // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 361-372.

13. Монахова Ю.Б., Кузнецова И.В., Муштакова С.П. Применение современных хемометрических методов для исследования сопряженных равновесий в растворах // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 6. С. 582-588.

14. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Алгоритмы декомпозиции спектров

- смесей в анализе сплавов. // Аналитика и контроль. 2012. Т.16. № 2. С.203-209.
15. Пршибл Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1975. 533 с.
 16. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир. 1971. 501 с.
 17. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979. 368 с.
 18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд.4-е, переработанное и дополненное. М.: Химия. 1971. 228 с.
 19. Ванчикова Е. В., Кондратенок Б. М., Уляшева М. Д. Изучение комплексных соединений цинка (II), кадмия (II), свинца (II), меди (II) с ксиленоловым оранжевым // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 5. С. 18-20.
 20. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. 1982. 230 с.
 21. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1975. 273 с.
 22. Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В. Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журн. аналит. химии. 2009. Т.64, № 3. С. 243-247.
 23. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. Аналитическая химия. М: Академия, 2011. 448 с.
 24. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). Т.2. М.: Техносфера. 2004. 281 с.
 25. Новые подходы к применению метода множественной линейной регрессии в спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей / И.В.Власова и [др.] // Аналитика и контроль. 2009. Т.13, № 3. С.153-157.
 26. Власова И.В., Шелпакова А.С., Нагаев А.А. Формирование градуировочных наборов для спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей с применением метода множественной линейной регрессии // Вестник Омского университета. 2010. № 2. С. 99-105.
 27. Вершинин В. И., Перцев Н. В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: Изд-во ОмГУ. 2005. 216 с.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CONSTANTS OF STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS USING ALGORITHM OF MULTIPLE LINEAR REGRESSION

T.Y. Zheleznova, I.V. Vlasova, S.M. Dobrovol'skiy, D.V. Filatova

Omsk State University n.a. F.M. Dostoevskiy
644077 Omsk, pr.Mira, 55a
vlaso-iri@yandex.ru

The method of multiple linear regression (MLR) was applied for the calculation of the absorption coefficients of complex compounds on the spectra of mixtures (a variant of indirect calibration). It is shown that the use of the calculated coefficients is expedient for the investigation of equilibrium in complex compounds solutions.

Keywords: complex compounds, spectrophotometric analysis, multiple linear regression.