

УДК 541.183.25

## МАСКИРОВКА РЕАКЦИЙ

Ф. П. Судаков

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	296
II. Классификация процессов маскировки	298
III. Методы расчета эффективности маскировки	300
IV. Маскировка и избирательность реакций	309
V. Наиболее обычные маскирователи	311
VI. Характерные случаи практического применения маскировки	319

## I. ВВЕДЕНИЕ

Любая химическая реакция характеризуется помимо стехиометрических также термодинамическими и кинетическими условиями. В результате изменения последних двух условий реакция может ускоряться или, наоборот, замедляться вплоть до полного подавления. В последнее время в связи с быстрым развитием науки и техники перед химиками встал ряд проблем, связанных с подавлением нежелательных химических процессов<sup>1</sup>, и теперь внимание химиков в равной степени привлекают вопросы как ускорения, так и торможения реакций.

Одним из частных случаев торможения химических реакций является маскировка, имеющая особенно важное значение в аналитической химии. Маскировкой реакции называется торможение или полное подавление ее в присутствии веществ, способных изменять скорость или направление этой реакции через влияние на ее кинетические или термодинамические условия без физического или химического выделения участников реакции в новую фазу. Вещества, вводимые в реакционную среду с целью торможения или подавления реакции, называются маскирующими агентами или просто маскирователями. Классическим примером маскировки реакции является случай невыделения осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из щелочного раствора, содержащего ионы  $\text{F}^-$ ; в этом примере  $\text{F}^-$  предотвращает образование  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , вследствие связывания  $\text{Fe}^{3+}$  в растворимый комплекс  $\text{FeF}_6^{3-}$  (т. е. благодаря обеспечению другой, термодинамически более выгодной реакции) и, таким образом, является маскирователем реакции  $\text{Fe}^{3+}$  с  $\text{OH}^-$ .

Часто вместо маскировки реакции говорят о маскировке ионов (или молекул), участвующих в этой реакции; при этом обычно даже не подчеркивается, какой из ионов — участников маскируемой реакции непосредственно маскируется, т. е. является ответственным за маскировку реакции в целом. Например, в случае маскировки реакции образования желтого фосфомолибденового комплекса в присутствии  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , в связи с традиционным использованием этой маскировки для устранения мешающего влияния  $\text{PO}_4^{3-}$  при фотометрическом определении Si, большей частью говорят о маскировке иона  $\text{PO}_4^{3-}$ , чем  $\text{MoO}_4^{2-}$ , хотя ответственным за маскировку реакции является именно  $\text{MoO}_4^{2-}$ , обра-

зующий с  $C_2O_4^{2-}$  бесцветный растворимый комплекс. В большинстве случаев, не связанных с необходимостью знания механизма маскировки, подобная замена понятий, при правильном понимании существа дела, вполне оправдана. Однако для большей точности и во избежание недопониманий все же в таких случаях желательно указать, по отношению к какой реакции (или реагенту) данный ион маскируется. Под маскировкой какого-нибудь иона вообще (без каких-либо дополнительных указаний), очевидно, следует понимать маскировку всех реакций, возможных с этим ионом в данной реакционной среде (до добавления маскирователя). Так, если говорят о маскировке  $Fe^{3+}$  тартратом при определении  $Ni$  с помощью диметилглиоксима, то имеют в виду маскировку его по отношению ко всем реакциям, возможным с ним в условиях определения  $Ni$ , в том числе (и главным образом) к реакции образования  $Fe(OH)_3$ .

Нередко маскировку ионов ошибочно отождествляют с разделением ионов, забывая, что разделение ионов, в отличие от маскировки, всегда связано с переходом ионов в новую фазу, т. е. с фактическим уходом их из сферы реакции. Например, связывание  $NH_4^+$  с  $CH_2O$  с образованием растворимого уротропина  $(CH_2)_6N_4$  является типичным случаем маскировки иона  $NH_4^+$ , но разрушение  $NH_4^+$  нитритом с образованием газообразного продукта  $N_2$  не может рассматриваться как маскировка иона  $NH_4^+$ . По этой же причине к маскировке не относятся случаи устранения мешающего влияния ионов путем осаждения их в виде малорастворимых соединений, даже если последние остаются в маточном растворе (например, осаждение  $Mg^{2+}$  в виде  $Mg(OH)_2$  при комплексонометрическом титровании  $Ca^{2+}$ ).

Широко распространено неверное представление о маскировке только как о способе устранения мешающего влияния веществ в качественном и количественном анализах. Маскировка — это процесс, в котором маскируемый ион (или молекула) под воздействием маскирователя утрачивает способность давать некоторые характерные для него реакции. И как любой другой процесс маскировка может иметь как отрицательное, так и положительное значение, т. е. быть вредной или полезной. Так, маскировка многих качественных реакций катионов II и III аналитических групп в присутствии  $PO_4^{3-}$  вредна, нежелательна и с нею приходится бороться. Напротив, маскировка сопутствующих ионов при проведении различных аналитических реакций полезна, желательна и ее используют для устранения мешающего влияния этих ионов.

Маскировка как способ устранения мешающего влияния веществ имеет два существенных преимущества перед методами разделения: идеальную быстроту, связанную с тем, что на собственную маскировку практически не тратится времени, и высокую эффективность, обусловленную отсутствием обычных помех, присущих фазовым разделениям. Благодаря этим преимуществам маскировка реакций и ионов в настоящее время стала весьма распространенным и мощным средством устранения мешающего влияния среды в химическом анализе. Этому в немалой степени способствовали своими трудами Файгль<sup>2,3</sup>, впервые обративший внимание на важность изучения маскировки реакций и ионов в аналитической химии, а также Рингбом<sup>4-6</sup>, Рэйли и Шмид<sup>7</sup>, Судзуки<sup>8,9</sup>, Танака<sup>10,11</sup>, Чаберек и Мартелл<sup>12</sup>, Чен<sup>13</sup>, Шварценбах<sup>14</sup> и Яцмирский<sup>15,16</sup>, внесшие значительный вклад в теорию процессов маскировки.

Несмотря на то, что разработка вопросов теории и практического применения маскировки не ограничивается рамками только аналитиче-

ской химии, а имеет немалое значение, например в биологии и различных отраслях промышленности<sup>12</sup>, современное состояние развития этих вопросов все же самым тесным образом связано с развитием общих проблем именно аналитической химии. Поэтому в данной статье преимущественно рассматриваются аналитические аспекты маскировки реакций и ионов.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МАСКИРОВКИ

По принципиальному характеру различаются два основных типа маскировки реакций: 1) маскировка, обусловленная изменением термодинамических условий протекания маскируемой реакции; 2) маскировка, вызванная изменением кинетических условий протекания маскируемой реакции.

Во всех случаях маскировки, относящихся к первому типу, суть маскирующего действия специально вводимых веществ (или преднамеренно варьируемых факторов) заключается в выведении реакционной системы из начального равновесного состояния и приведении ее в другое более устойчивое (и, следовательно, более вероятное) во вновь созданных условиях состояние равновесия, характеризующееся минимальным протеканием маскируемой реакции. Этот тип маскировки коротко можно назвать равновесной или термодинамической) маскировкой. При равновесной маскировке маскирующее действие, обуславливающее изменение направления маскируемой реакции, качественно выражается принципом Ле Шателье, а количественно — соответствующими термодинамическими уравнениями, в частности уравнением закона действия масс (для случая изменения концентрации веществ, участвующих в маскируемой реакции) и уравнениями изобары или изохоры (для случая изменения температуры).

Конкретно маскирующее действие по первому типу осуществляется по самым разнообразным механизмам: а) механическое введение дополнительного количества соединения, являющегося продуктом маскируемой реакции; б) окисление или восстановление одного или более веществ, участвующих в маскируемой реакции; в) связывание одного или более участников маскируемой реакции в растворимые комплексы (в том числе и в хелаты); г) связывание одного или более участников маскируемой реакции в другие типы растворимых соединений (молекулярные аддукты, ионные ассоциаты, ковалентные соединения и т. д.). Сюда же должна быть отнесена маскировка реакций за счет изменения температуры и давления (без введения специальных маскирователей), а также за счет изменения состава реакционной среды (природа растворителя, ионная сила и т. д.). Следует отметить, что в последнем случае, а также в случае изменения направления маскируемой реакции в результате введения избытка продукта этой реакции, первоначальная форма маскируемых веществ сохраняется без изменения.

Некоторые примеры: а) при цериметрическом титровании  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  или  $\text{Sb}^{3+}$  мешающая реакция между  $\text{AsO}_2^-$  и  $\text{Ce}^{4+}$  надежно маскируется большим избытком  $\text{AsO}_4^{3-}$ , являющегося продуктом взаимодействия  $\text{AsO}_2^-$  и  $\text{Ce}^{4+}$ ; б) в сероводородной схеме качественного анализа  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  маскируется восстановлением его до  $\text{Cr}^{3+}$  этанолом; в) окислительные реакции  $\text{Fe}^{3+}$  полностью маскируются в присутствии этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), связывающего  $\text{Fe}^{3+}$  в устойчивый растворимый комплекс; г) при титриметрическом анализе смесей  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HSO}_3^-$  «раздвигание» кислотных сил этих веществ достигается маски-

рованием  $\text{HSO}_3^-$  формальдегидом, образующим с  $\text{HSO}_3^-$  растворимый аддукт с константой устойчивости  $\sim 10^7$ .

Основой маскирующего действия по второму типу является кинетический эффект: вводимый в реакционную среду маскирователь снижает скорость маскируемой реакции непосредственно или вовлекая какой-нибудь из участников маскируемой реакции в другую более быструю реакцию. Здесь маскировка не связана с достижением устойчивого термодинамического равновесия в системе; этим второй тип маскировки отличается от первого и его можно коротко назвать неравновесной (или кинетической) маскировкой. Маскирующее действие, вызываемое кинетическим эффектом, в принципе может быть количественно описано соответствующими кинетическими уравнениями.

Изученных (и, следовательно, известных) случаев маскировки, относящихся ко второму типу, сравнительно немного, хотя из этого не следует, что они мало распространены. Прежде всего сюда относится маскировка, основанная на отрицательном катализе, когда присутствие маскирователя (в этом случае играющего роль катализатора) исключает один из возможных без него путей реакции и оставляет лишь более медленные. Подавление реакции окисления  $\text{AsO}_2^-$  ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в присутствии  $\text{Mn}^{2+}$  при бихроматометрическом титровании  $\text{Fe}^{2+}$  служит примером каталитической маскировки ( $\text{Mn}^{2+}$  — отрицательный катализатор самопроизвольно идущей реакции  $\text{AsO}_2^-$  с  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Воздействие маскирователя-катализатора на маскируемую реакцию осуществляется путем промежуточного химического взаимодействия его с реагирующими веществами с восстановлением первоначальной формы этих веществ после каждого цикла промежуточных взаимодействий; поэтому маскируемые вещества при этом остаются в конце концов без изменения.

Очень близко к каталитической маскировке примыкает маскировка, связанная с подавлением индуцированных (сопряженных) реакций. Механизм маскирующего действия в этом случае имеет свои особенности, вытекающие из отличий индуцированных реакций от чисто каталитических, и учитывает стехиометричность индукции и необратимое химическое превращение индуктора; однако, как в предыдущем случае, здесь маскируемые вещества сохраняют в результате маскировки свои первоначальные формы. Широко известным примером маскировки индуцированной реакции является подавление окисления  $\text{Cl}^-$  при перманганатометрическом титровании  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии  $\text{Mn}^{2+}$ , являющегося здесь маскирователем иона  $\text{Cl}^-$ .

Наконец, ко второму же типу относится маскировка, основанная на разнице скоростей маскируемой и маскирующей реакций с одним общим участником — маскирователем. На этом принципе основано, например, комплексонометрическое титрование  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии  $\text{Cr}^{3+}$ , который, в отличие от  $\text{Fe}^{3+}$ , образует растворимый комплекс с ЭДТА очень медленно, хотя константы устойчивости комплексонов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  близки друг к другу ( $10^{25}$  и  $10^{23}$  соответственно); в этом примере ЭДТА служит одновременно комплексонометрическим титрантом для  $\text{Fe}^{3+}$  и маскирователем для  $\text{Cr}^{3+}$ .

Рассмотренная выше общая и основная классификация процессов маскировки естественно предусматривает и частные классификации, имеющие значение в некоторых частных случаях. Так, если маскировка ионов является одной из стадий анализа сложных смесей, то обычно за нею всегда следует демаскировка ионов; в таких случаях для выбора рациональных способов демаскировки имеет значение классификация Судзуки<sup>8,9</sup>, в основу которой положено состояние ионов после маскировки.

В тех случаях, когда речь идет о маскировке отдельных ионов (а не реакций), иногда целесообразно говорить о различных видах (приемах) маскировки, например, о прямой и косвенной, об однократной и многократной и т. д. Подавление реакции между  $\text{PO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  в присутствии  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — пример прямой маскировки для  $\text{MoO}_4^{2-}$  и косвенной — для  $\text{PO}_4^{3-}$  (кстати, так можно рассматривать большинство случаев равновесной маскировки). Маскировка иона  $\text{Cu}^{2+}$  глицерином (образующим с  $\text{Cu}^{2+}$  растворимый комплекс) в качественном анализе катионов IV аналитической группы — пример однократной маскировки, а маскировка того же иона  $\text{Cu}^{2+}$  цианидом — пример двойной (двукратной) маскировки, так как в этом случае  $\text{Cu}^{2+}$  сначала восстанавливается цианидом до  $\text{Cu}^+$ , затем связывается с ним в растворимый комплекс  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , т. е. маскируется дважды.

Особо следует упомянуть об автомаскировке и буферной маскировке. Автомаскировка реакции — это маскировка, обусловленная развитием самой маскируемой реакции; здесь не требуется добавления специального маскирователя — им служит один из реагирующих веществ или продуктов реакции (пример: подавление реакции образования малорастворимого  $\text{HgI}_2$  при больших концентрациях  $\text{I}^-$  вследствие образования растворимого комплекса  $\text{HgI}_4^{2-}$ ). Буферная маскировка отличается от обычной тем, что в реакционную среду вместо свободного маскирователя добавляется его комплекс с каким-либо ионом; отсутствие большого количества свободного маскирователя в реакционной среде приводит к строго избирательной маскировке только той реакции, которая способна подвергаться воздействию очень небольших количеств маскирователя, создающихся в результате диссоциации добавляемого комплекса. Примером буферной маскировки служит маскировка  $\text{Sr}^{2+}$  смесью ЭДТА и  $\text{Mg}^{2+}$  при осаждении  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSrO}_4$  (образующийся в этом случае сравнительно малоустойчивый комплекс  $\text{Mg}^{2+}$  с ЭДТА не препятствует количественному осаждению  $\text{BaSrO}_4$ , но в то же время создает условия для надежного связывания  $\text{Sr}^{2+}$  в растворимый комплексонат).

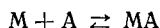
### III. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНОСТИ МАСКИРОВКИ

#### 1. Маскировка реакций и их условные константы

Для равновесной (термодинамической) маскировки, к которой относится большинство известных в настоящее время случаев маскировки, в принципе вся совокупность сведений о маскировке могла бы быть получена путем решения термодинамических уравнений маскируемой и маскирующих реакций в данной системе, содержащей маскируемые ионы и маскирователи. Однако в случае сколько-нибудь сложных систем это наталкивается на практически непреодолимые трудности, связанные с отсутствием необходимых констант равновесия. Это приводит к необходимости использования при рассмотрении маскировки реакций приближенных расчетных методов, а в ряде случаев — полуколичественных и качественно-описательных методов.

В последнее время в аналитической химии широко распространена замена обычных (термодинамических) констант равновесия так называемыми «условными константами» («conditional constants»), введенными в употребление Рингбомом<sup>4,5</sup> и учитывающими влияние на основную реакцию всей серии возможных в данной системе побочных реакций (реакций участников основной реакции с ионами водорода и гидроксила, буферными и маскирующими веществами, конкурирующими ионами и т. д.)

Для реакции типа



условная константа определяется выражением

$$K_{M'A'} = \frac{[MA]}{[M'] [A']} \quad (1)$$

В этом выражении  $[M']$  означает концентрацию не только свободного участника реакции  $M$ , но и всего  $M$  в растворе, не вступившего в реакцию с  $A$ . Точно также  $[A']$  означает концентрацию не только свободного  $A$ , но и всего  $A$ , не прореагировавшего с  $M$ .

Условная константа реакции  $K_{M'A'}$  связана с обычной константой равновесия этой реакции  $K_{MA}$  простой зависимостью

$$K_{M'A'} = \frac{K_{MA}}{\alpha_M \alpha_A} \quad (2)$$

где  $\alpha_M$  и  $\alpha_A$  — так называемые « $\alpha$ -коэффициенты» или «коэффициенты побочных реакций», предложенные Шварценбахом<sup>14</sup>. Для рассматриваемой реакции  $\alpha$ -коэффициенты определяются следующим образом:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad (3) \text{ и } \alpha_A = \frac{[A']}{[A]} \quad (4)$$

где  $[M]$  и  $[A]$  — концентрации свободных (не связанных друг с другом и с другими веществами) участников реакции  $M$  и  $A$  соответственно.

$\alpha$ -Коэффициенты  $\alpha_M$  и  $\alpha_A$  являются функцией констант равновесия соответствующих побочных реакций. Если, например, один из участников основной реакции  $M$  (ион металла) вступает в побочную реакцию с лигандом  $L$  с образованием ряда одноядерных комплексов, то

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]}{[M]} \quad (5)$$

или

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n \quad (6)$$

где  $\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n$  — общие константы устойчивости комплексов  $M$  с  $L$ . Точно так же, если второй участник основной реакции  $A$  (анион) взаимодействует с другим катионом  $N$  с образованием ряда комплексов, то

$$\alpha_{A(N)} = \frac{[A']}{[A]} = \frac{[A] + [NA] + [N_2A] + \dots + [N_m A]}{[A]}$$

или

$$\alpha_{A(N)} = 1 + \beta_1 [N] + \beta_2 [N]^2 + \dots + \beta_m [N]^m \quad (8)$$

где  $\beta_1 \beta_2 \dots \beta_m$  — общие константы устойчивости комплексов  $A$  с  $N$ .

В приведенном частном случае, когда побочными реакциями являются реакции комплексообразования, функция, выражающая  $\alpha$ -коэффициенты через константы равновесия побочных реакций, часто называется по предложению Яцимирского<sup>17</sup> закомплексованностью.

Таким образом,  $\alpha$ -коэффициенты, по существу, являются количественной мерой степени протекания побочных реакций в данной системе: в отсутствие побочных реакций, когда  $M$  реагирует только с  $A$ ,  $\alpha_M = 1$  и  $\alpha_A = 1$ ; но если

М и А вступают в побочные реакции с L и N соответственно, то  $\alpha_{M(L)} > 1$  и  $\alpha_{A(N)} > 1$ .

Величины  $\alpha$ -коэффициентов для любого иона можно рассчитать по константам равновесия соответствующих побочных реакций с использованием уравнений типа (6) и (8) или определять экспериментально (потенциометрическими, полярографическими или спектрофотометрическими методами), минуя константы равновесия. Возможность прямого экспериментального определения  $\alpha$ -коэффициентов в сочетании с возможностью оперирования условными константами как обычными константами равновесия и определяет практическую ценность принципа условных констант при рассмотрении различных аналитических проблем, в частности проблемы маскирующего действия.

Принцип условных констант применяется во всех известных методах расчета эффективности маскировки реакций, из которых наиболее распространенными являются одноименный метод условных констант и метод хелатного буфера.

## 2. Метод условных констант

Главным исходным положением метода условных констант, развитого Рингбомом <sup>4-6</sup>, является то, что маскирующие реакции рассматриваются как побочные по отношению к маскируемой реакции, которая, следовательно, принимается за основную в данной системе. В соответствии с этим маскировку реакции можно определять как процесс (или способ), приводящий к уменьшению условной константы этой реакции.

Уравнение (2), которое в более общем виде может быть представлено как

$$K_{M'A_n} = \frac{K_{MA_n}}{\alpha_M^m \alpha_A^n} \quad (9)$$

служит основным уравнением для количественной характеристики маскирующего действия в различных случаях равновесной маскировки.  $\alpha$ -Коэффициенты, входящие в это уравнение, служат количественной мерой степени протекания маскирующих реакций в данной системе: в отсутствие маскирующих реакций  $\alpha_M = 1$  и  $\alpha_A = 1$ , но если М и А вступают в маскирующие реакции с масками L и N, то  $\alpha_{M(L)} > 1$  и  $\alpha_{A(N)} > 1$ . Другими словами,  $\alpha$ -коэффициенты характеризуют способность ионов маскироваться данными масками (или способность маскам маскировать данные ионы), а условная константа определяет реальную степень маскировки реакции между этими ионами в присутствии соответствующих маскам.

Практически важный вопрос о том, до какого значения надо понизить условную константу реакции, чтобы можно было ее считать замаскированной, зависит от концентрационных условий и от требуемой полноты маскировки. В комплексометрии, например, для большинства случаев приемлемы следующие пределы значений условных констант маскируемых реакций: при  $K_{M'A'} < 10^2$  мешающая реакция практически полностью замаскирована, при  $K_{M'A'} > 10^7$  маскировка практически отсутствует, при промежуточных значениях  $K_{M'A'}$  происходит неполная маскировка.

Другой, не менее важный вопрос о выборе подходящего маскера связан с вычислением или определением  $\alpha$ -коэффициентов. В уравнение (6) для вычисления  $\alpha_{M(L)}$  помимо общих констант устойчивости комплексом М с L входит концентрация свободного маскера [L]. Если аналитическая (общая) концентрация L в растворе

значительно превосходит аналитическую концентрацию свободного иона металла  $M$  (т. е.  $C_L \gg C_M$  и диссоциация комплекса  $ML$  незначительна), что действительно наблюдается в большинстве практических случаев маскировки реакций, и если  $L$  представляет собой анион сильной кислоты или слабую кислоту, но полностью диссоциированную при данном  $pH$ , то

$$[L] = [L'] \approx C_L - C_M \text{ (или даже } [L] \approx C_L) \quad (10)$$

Но если  $L$  — слабая кислота, то в общем случае  $[L]$  определяется по уравнению:

$$[L] = \frac{[L']}{\alpha_{L(H)}} = \frac{C_L - C_M}{1 + \frac{[H^+]}{K_m} + \frac{[H^+]^2}{K_m K_{m-1}} + \dots + \frac{[H^+]^m}{K_m K_{m-1} \dots K_2 K_1}} \quad (11)$$

где  $\alpha_{L(H)}$  — коэффициент побочной реакции  $L$  с  $H^+$ , а  $K_1, K_2, \dots, K_m$  — последовательные константы диссоциации продукта этой реакции  $H_m L$ . В некоторых случаях, особенно для ионов многовалентных металлов, находящихся в сильнощелочных растворах, при вычислении  $\alpha$ -коэффициентов приходится учитывать также возможность взаимодействия  $M$  с  $OH^-$  с образованием гидрооксокомплексов путем введения дополнительного коэффициента побочной реакции —  $\alpha_{M(OH)}$ .

Вычисление  $\alpha$ -коэффициентов по уравнениям (6) и (8) в общем довольно трудоемко; поэтому удобнее и проще пользоваться готовыми значениями  $\alpha$ -коэффициентов, которые обычно представляются в виде графиков и таблиц. Сводка величин  $\alpha$ -коэффициентов для большого числа лигандов и ионов металлов имеется в монографии Рингбома<sup>5</sup>. В табл. 1 для примера приводятся заимствованные из этой монографии величины  $\alpha$ -коэффициентов для наиболее широко распространенного маскирователя — ЭДТА по отношению к ионам различных металлов при различных  $pH$ , а в табл. 2 —  $\alpha$ -коэффициенты для некоторых комплексоующих анионов, наиболее часто используемых в качестве маскирователей, при различных  $pH$ .

### 3. Метод хелатного буфера

В основе метода хелатного буфера, развитого Чабереком и Мартеллом<sup>12</sup> и Танака<sup>10, 11</sup>, лежит признание того, что в растворах, содержащих ион металла и лиганд, возникает буферное действие, причем при избытке лиганда в системе буферируется ион металла ( $pM$ -буфер), а при избытке иона металла буферируется лиганд ( $pL$ -буфер).

Для наиболее простой системы из иона металла  $M$  с общей концентрацией  $C_M$  и избытка лиганда  $L$  с общей концентрацией  $C_L$ , в которой образуется один хелат  $ML$  с константой устойчивости  $K_{ML}$  при  $a = C_L/C_M > 1$ , концентрация свободного иона металла в растворе выражается уравнением:

$$[M] = \frac{C_M}{1 + (a-1) K_{ML} C_M} \quad (12)$$

Если  $K_{ML}$  достаточно большая величина, то

$$[M] = \frac{1}{(a-1) K_{ML}} \quad (13)$$



ТАБЛИЦА 1

Логарифмические величины  $\alpha_M$  (ЭДТА) (концентрация иона металла и ЭДТА 0,1 М; ионная сила  $\mu=0,5$ )

Ион металла	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag <sup>+</sup>					0,1	0,5	1,5	2,6	3,7	4,7	5,5	5,9	6,0	6,0	6,0
Al <sup>3+</sup>			1,8	4,1	6,2	8,2	10,3	12,5	14,5	16,5	18,3	21,3	25,3	29,3	33,3
Ba <sup>2+</sup>							1,8	3,2	4,2	5,2	6,0	6,2	6,3	6,3	6,3
Be <sup>2+</sup>					0,1	1,6	3,3	4,7	5,7	6,7	7,5	7,7	7,8	7,8	7,8
Ca <sup>2+</sup>				0,1	1,1	3,2	4,7	6,1	7,1	8,1	8,9	9,1	9,2	9,2	9,2
Cd <sup>2+</sup>		0,3	2,7	4,8	6,8	8,8	10,5	11,9	12,9	13,9	14,7	14,9	15,0	15,0	15,0
Co <sup>2+</sup>		0,2	2,6	4,7	6,6	8,6	10,3	11,7	12,7	13,7	14,5	14,7	14,8	14,8	14,8
Cu <sup>2+</sup>		1,9	4,6	6,8	8,7	10,7	12,5	13,9	15,0	16,0	16,8	17,3	18,0	18,9	19,9
Fe <sup>2+</sup>			0,6	2,6	4,6	6,6	8,3	9,7	10,7	11,7	12,5	12,7	12,8	12,8	12,8
Fe <sup>3+</sup>	3,8	7,0	10,3	13,0	15,2	13,2	18,9	20,4	22,0	24,0	26,4	28,5	30,6	32,6	34,6
Hg <sup>2+</sup>	2,4	5,4	8,1	10,2	12,1	14,1	15,8	17,2	18,2	19,5	21,0	22,2	23,3	24,3	25,3
La <sup>3+</sup>			0,8	3,5	5,7	7,7	9,4	10,8	11,8	12,8	13,6	13,8	13,9	13,9	13,9
Mg <sup>2+</sup>						0,7	2,4	3,8	4,9	5,8	6,7	7,1	7,2	7,2	7,2
Mn <sup>2+</sup>			0,5	2,4	4,3	6,3	8,0	9,4	10,4	11,4	12,2	12,4	12,4	12,4	12,4
Ni <sup>2+</sup>	0,1	2,4	5,1	7,1	2,0	10,9	12,6	14,0	15,0	16,0	16,8	17,0	17,1	117,1	17,1
Pb <sup>2+</sup>		1,4	4,2	6,3	8,2	10,2	12,0	12,4	14,4	15,4	16,2	16,4	16,5	116,5	16,5
Sr <sup>2+</sup>					0,1	1,0	2,6	4,0	5,0	6,0	6,8	7,0	7,1	7,1	7,1
Th <sup>4+</sup>	0,5	4,3	8,0	10,8	13,0	15,0	16,7	18,5	20,2	22,2	24,0	25,2	26,3	27,3	28,3
Zn <sup>2+</sup>		0,3	2,8	4,9	6,8	8,8	10,5	11,9	12,9	13,9	14,7	14,9	15,0	15,0	15,6

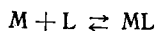
В случае системы из лиганда L с общей концентрацией  $C_L$  и избытка иона металла N с общей концентрацией  $C_N$ , в которой образуется один хелат NL с константой устойчивости  $K_{NL}$  при  $b = C_L/C_N > 1$  концентрация свободного лиганда в растворе выражается уравнением:

$$[L] = \frac{1}{(b-1)K_{NL}} \quad (14)$$

Из уравнений (13), (14) вытекает, что в растворах, содержащих ион металла M и избыток лиганда L ( $a = C_L/C_M > 1$ ) или лиганд L и избыток иона металла N ( $b = C_N/C_L > 1$ ) концентрация иона металла [M] или лиганда [L] соответственно зависит только от соотношения общих концентраций иона металла ( $C_M$  или  $C_N$ ) и лиганда  $C_L$ , но не зависит от их абсолютных значений, т. е. такие растворы обладают буферными свойствами.

При решении различных вопросов маскировки наиболее значение имеет случай буферирования иона металла M в избытке лиганда-маскирователя L (рМ-буфер).

Рассмотрим поведение рМ-буфера в присутствии иона А, образующего с ионом металла М, например, малорастворимое соединение МА. В этом случае в рассматриваемой системе конкурируют две реакции — маскирующая:



и маскируемая:

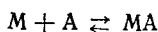


ТАБЛИЦА 2

Логарифмические величины  $\alpha_L(N)$  для некоторых маскирователей \*

pH	ТЭА	Ен	Ден	Трен	Триен	Тетрен	Пенген	ЭДТА	НТА	ДЦТА	ЭГТА	CN <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>
0	7,8	17,4	23,7	28,7	29,4	34,4	37,9	24,4	14,4	24,1	23,3	9,2	3,05	20,7	18,1	5,1	7,0	13,5
1	6,8	15,4	20,7	25,7	25,4	29,1	33,9	11,4	11,4	20,1	19,3	8,2	2,05	17,7	14,4	3,35	5,0	10,5
2	5,8	13,4	17,7	22,7	21,5	24,1	29,9	8,7	8,7	16,2	15,6	7,2	1,1	15,0	11,3	2,05	3,05	7,5
3	4,8	9,4	14,7	19,7	17,8	19,6	25,9	7,0	7,0	12,8	12,7	6,2	0,3	12,6	8,7	1,05	1,4	4,8
4	3,8	6,2	11,8	16,7	14,1	15,5	21,9	5,8	5,8	10,1	10,5	5,2	0,05	10,6	6,6	0,3	0,4	2,7
5	2,8	5,1	9,3	13,7	11,0	11,9	17,9	4,8	4,8	8,0	8,5	4,2		8,6	4,6	0,05	0,05	1,2
6	1,8	4,1	7,2	10,7	8,1	8,7	13,9	3,8	3,8	6,2	6,5	3,2		6,6	2,9			0,25
7	0,9	3,1	5,2	7,7	5,5	5,7	9,9	2,8	2,8	4,9	4,5	2,2		5,0	1,6			
8	0,2	2,1	3,3	4,8	3,3	3,0	6,0	1,8	1,8	3,8	2,5	0,4		3,7	0,6			
9		1,1	1,5	2,3	1,5	1,0	2,6	0,9	0,9	2,8	0,9	0,1		2,7	0,1			
10		0,4	0,4	0,7	0,3	0,1	0,6	0,2	0,2	1,8	0,1			1,7				
11		0,1		0,1				0,1		0,9				0,8				
12								0,2		0,2				0,2				

\* Ен — этилендиамин, ден — диэтилендиамин, трен — триэтилендиамин, тетрен — тетраэтилендиамин, пенген — пентаэтилендиамин, ТЭА — триэтилендиамин, ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота, НТА — нитратотетрауксусная кислота, ДЦТА — 1,2-диаминоциклоксантетрауксусная кислота, ЭГТА — 1,2-этилендициклоксантетрауксусная кислота.

причем эффект конкуренции количественно описывается уравнением

$$\lg \frac{[L]}{[ML]} = \lg \frac{1}{K_{ML} K_{sp}} + \lg [A] \quad (15)$$

Как видно из уравнения (15) отношение  $[L]/[ML]$  должно быть постоянным при постоянной концентрации избытка иона-осадителя  $[A]$ . Добавление  $ML$  в такую систему непременно приведет к диссоциации  $ML$  и осаждению освободившегося  $M$  в виде  $MA$ , а добавление свободного маскирователя  $L$  к растворению части осадка  $MA$  и связыванию выделившегося при этом иона металла в хелат  $ML$  до восстановления первоначального значения  $[L]/[ML]$  в растворе. Только после исчезновения твердой фазы, в результате постепенного добавления  $L$ , отношение  $[L]/[ML]$  в растворе вновь будет контролировать  $[M]$ .

Выражение  $1/K_{ML} \cdot K_{sp}$  в уравнении (15), называемое «константой осаждения» и обозначаемое через  $K_p$ , является количественной мерой стремления иона металла осаждаться из хелатного буферного раствора: чем больше  $K_p$ , тем больше маскирователя требуется для предотвращения маскируемой реакции осаждения. В табл. 3 для примера приведены значения констант осаждения для случая осаждения оксалатов некоторых металлов в присутствии различных маскирователей.

ТАБЛИЦА 3

Константы осаждения оксалатов металлов в присутствии некоторых маскирователей <sup>12 \*</sup>

М	pK <sub>sp</sub>	ЭДТА		НТА		ОИДА		ДОЭГ	
		lgK <sub>ML</sub>	K <sub>p</sub>	lgK <sub>ML</sub>	K <sub>p</sub>	lgK <sub>ML</sub>	K <sub>p</sub>	lgK <sub>ML</sub>	K <sub>p</sub>
Cu	7,5	18,3	1,6 · 10 <sup>-11</sup>	12,7	6,3 · 10 <sup>-6</sup>	10	—	8,2	2,0 · 10 <sup>-1</sup>
Pb	10,6	18,2	1,6 · 10 <sup>-8</sup>	11,8	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	9,4	13	—	—
Zn	8,8	16,1	5,0 · 10 <sup>-8</sup>	10,4	2,5 · 10 <sup>-2</sup>	8,6	1,6	5,4	2500
Cd	7,8	16,4	2,5 · 10 <sup>-9</sup>	9,8	10 <sup>-2</sup>	7,1	5,0	4,8	1000
Ca	8,7	10,6	1,3 · 10 <sup>-2</sup>	6,4	200	4,8	7900	—	—
Mg	4,1	8,7	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,4	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,5	4,0	1,2	795

\* ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота; НТА — нитрилотриуксусная кислота; ОИДА — N-оксисетилдиаминдиуксусная кислота; ДОЭГ — диоксисетилглицин.

Если лиганд-маскирователь  $L$  является слабой кислотой, то  $pM$  зависит также от  $pH$ ; уравнение (15) для этого случая приобретает вид:

$$\lg \frac{[L]}{[ML]} = \lg \frac{K_m K_{m-1} \dots K_2 K_1}{K_{ML} \cdot K_{sp}} + \lg [H_m L] + mpH \quad (16)$$

где  $K_1, K_2, \dots, K_{m-1}, K_m$  — последовательные константы диссоциации  $H_m L$ .

Для расчета концентрации свободного иона металла  $[M]$  в  $pM$ -буфере (т. е. в растворе, содержащем ион металла  $M$  и избыток маскирователя  $L$ ) более удобно уравнение, выраженное через аналитические (общие) концентрации иона металла  $C_M$  и лиганда-маскирователя  $C_L$ :

$$[M] = \frac{C_M}{1 + K_{ML} (C_L - C_M)} \quad (17)$$

В общем случае, когда маскирователь  $L$  — слабая кислота, надо пользоваться уравнением (11), что равнозначно замене обычной константы  $K_{ML}$  на условную константу  $K_{ML}'$ :

$$[M] = \frac{C_M}{1 + K_{ML}' (C_L - C_M)} \quad (18)$$

Причем  $K_{ML'} = K_{ML}/\alpha_{L(H)}$  и  $\alpha_{L(H)} = (C_L - C_M)/[L]$ .

Если обозначить через  $x$  долю иона металла  $M$ , остающегося в растворе в присутствии иона-осадителя  $A$ , то уравнение (18) преобразуется в уравнение

$$[M] = \frac{C_M x}{1 + K_{ML'} (C_L - C_M x)} \quad (19)$$

Далее, учитывая  $[M] = K_{sp}/[A]$ , приходим к выражению:

$$x = \frac{1 + K_{ML'} C_L}{\left( K_{ML'} + \frac{[A]}{K_{sp}} \right) C_M} \quad (20)$$

Так как  $K_{ML'} C_L \gg 1$ , окончательно получаем:

$$x = \frac{C_L}{\left( 1 + \frac{[A]}{K_{ML'} K_{sp}} \right) C_M} \quad (21)$$

Для случая образования гидроокиси металла  $M(OH)_n$  уравнение (21) имеет вид:

$$x = \frac{C_L}{\left( 1 + \frac{K_w^n}{K_{ML'} K_{sp} [H^+]^n} \right) C_M} \quad (22)$$

Рассмотрим теперь рL-буфер, также имеющий значение в теории маскировки в связи с применением его в качестве маскирователя (взамен свободного лиганда) при буферной маскировке.

В рL-буфере, состоящем из лиганда-маскирователя  $L$  и избытка индифферентного иона металла  $N$  ( $K_{NL} < K_{ML}$ ), концентрация  $[L]$  забуферирована при своем низком значении (на низком уровне) и определяется уравнением (14).

После введения рL-буфера в раствор, содержащий маскируемый ион металла  $M$ , образование хелата  $NL$  в рL-буфере можно рассматривать, наряду с образованием протонных комплексов  $H_m L$ , как побочную реакцию по отношению к маскирующей реакции (между  $M$  и  $L$ ) и, следовательно, условную константу  $K_{ML'}$  в уравнении (18) считать равной:

$$K_{ML'} = \frac{K_{ML}}{\alpha_{L(H, N)}} \quad (23)$$

где  $\alpha_{L(H, N)} = \alpha_{L(H)} + \alpha_{L(N)}$

В присутствии иона-осадителя  $A$  величина  $b$  в уравнении (14) зависит от  $x$  в уравнении (21) (т. е.  $b = C_N/(C_L - C_M x)$ ), поэтому уравнение (14) принимает вид

$$[L] = \frac{1}{K_{NL} \left( \frac{C_N}{C_L - C_M x} - 1 \right)} \quad (24)$$

С помощью уравнения (18) можно строить графики зависимости  $pM$  от  $pH$ , а с помощью уравнения (21) — графики зависимости  $-\lg x$  от  $pH$ . Эти графики, называемые  $pM-pH$ -диаграммами, являются наглядным способом предсказания эффективности маскировки различных реакций в присутствии как свободных, так и комплексированных лигандов в качестве маскирователей. На рис. 1 для примера представлены такие диаграммы для случая маскировки реакции образования  $Fe(OH)_3$  в

присутствии ЭДТА, а также Са—ЭДТА. Кривая 1 на этом рисунке выражает зависимость  $pFe$  от  $pH$  в присутствии избытка ЭДТА; кривая 2 — зависимость  $pFe$  от  $pH$  в присутствии  $pL$ -буфера, состоящего из ЭДТА и избытка Са; кривая 3 — зависимость  $pFe$  от  $pH$  в отсутствие маскирователя; кривые 4, 5 и 6 выражают зависимость отрицательного логарифма фракции  $Fe$ , остающейся в растворе в условиях, соответствующих кривым 1, 2 и 3. Точки пересечения кривых 1 и 2 с кривой 3 —  $A$  и  $B$  соответствуют началу осаждения  $Fe(OH)_3$ .

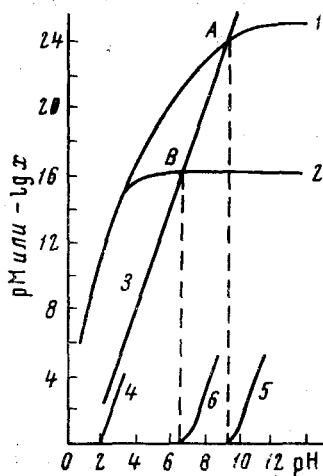


Рис. 1. Диаграммы  $pM$  —  $pH$  и  $lg x$  —  $pH$

#### 4. Другие методы

Наряду с рассмотренными выше двумя общими методами расчета эффективности маскировки, предложены также некоторые частные методы, в которых делаются попытки более наглядного и простого описания равновесного состояния в системах, содержащих маскируемые ионы и маскирователи, путем введения некоторых формально-специфических критериев маскировки. Из таких методов следует упомянуть два: метод фактора селективности Чена<sup>13</sup> и метод коэффициента маскировки Хуланицкого<sup>18</sup>.

В первом методе вводится понятие «фактора селективности» («selectivity ratio»), который определяется как

$$S.R. = \frac{(pM_p)^2}{pM_m} \quad (25)$$

где  $pM_p$  и  $pM_m$  — отрицательные логарифмы концентраций иона металла, создаваемых в результате диссоциации соединения металла с аналитическим реагентом (продукта маскируемой реакции) и комплекса того же металла с маскирователем (продукта маскирующей реакции) соответственно.

Расчет фактора селективности, осуществляемый по значениям  $pM$ , определенным экспериментально или вычисленным на основе термодинамических или условных констант равновесия, позволяет предсказать, какая из реакций — маскируемая или маскирующая — преобладает в данной системе. Если величина  $S.R.$  меньше 7, то в системе преимущественно идет маскирующая реакция (ион металла маскируется), а если  $S.R.$  больше 7, то маскировка отсутствует и идет нормальным ходом маскируемая реакция. В табл. 4 для примера представлены результаты расчета  $S.R.$  для случая маскирующего действия ЭДТА на некоторые реакции иона  $Ag^+$ .

Во втором методе используется понятие «коэффициента маскировки» («masking coefficient»), который выражает суммарную концентрацию металла  $M$ , находящегося в растворе в равновесии с эквивалентной концентрацией аналитического реагента, например, иона-осадителя  $A$  в случае маскировки реакции осаждения типа

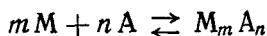


ТАБЛИЦА 4

Реакции иона серебра в присутствии ЭДТА<sup>13</sup>  
(концентрация комплексов 1 М; рН 10;  $K_{Ag-ЭДТА} = 2 \cdot 10^7$ ;  $pM_m = 3,6$ )

Реакция	$K_{sp}$ или $K_{MA}$	$pAg^+$ ( $pM_p$ )	$\frac{(pM_p)^3}{pM_m}$
$2 Ag^+ + 2 OH^- \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	3,8	4,0
$2 Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	3,6	3,6
$Ag^+ + IO_3^- \rightleftharpoons AgIO_3$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	3,8	4,0
$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	5,0	7,0
$Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	6,1	10,3
$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	8,0	17,8
$2 Ag^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2C_2O_4$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	3,5	3,4
$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	6,0	10,0
$2 Ag^+ + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S$	$1,0 \cdot 10^{-50}$	16,3	73,8
$Ag^+ + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_3^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	4,6	5,9
$Ag^+ + 2 CN^- \rightleftharpoons Ag(CN_2)^-$	$5,6 \cdot 10^{18}$	6,4	11,4

Для указанной реакции коэффициент маскировки равен

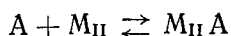
$$pM' = \frac{1}{m+n} \left( pK_{sp} - n \lg \frac{m}{n} \right) - \frac{m}{m+n} \lg \alpha_M - \frac{n}{m+n} \lg \alpha_A \quad (26)$$

где  $pM'$  — отрицательный логарифм суммарной концентрации иона металла М в растворе  $[M']$ ;  $pK_{sp}$  — отрицательный логарифм произведения растворимости  $M_m A_n$ ;  $\alpha_M$  и  $\alpha_A$  —  $\alpha$ -коэффициенты [см. уравнения (6) и (8)]. Уравнение (26) выводится путем развертывания выражения условной константы произведения растворимости  $M_m A_n$ .

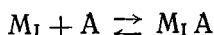
По величине  $pM'$ , рассчитанной из уравнения (26), можно предсказать, какая из реакций — маскирующая или маскируемая — протекает в данной системе при данных условиях. Если учесть, что обычные аналитические методики имеют дело с концентрациями иона металла  $10^{-3}$ – $10^{-5}M$ , то полная маскировка реакции происходит тогда, когда  $pM' < 3$ , а полная демаскировка при  $pM' > 5$ . Для примера рассмотрим маскировку реакции образования  $Ag_2C_2O_4$  ( $pK_{sp} = 10,46$ ) в присутствии 0,1 М ЭДТА при рН 5. Из табл. 1 и 2 находим, что  $\lg \alpha_{Ag(ЭДТА)} = 0,5$  и  $\lg \alpha_{C_2O_4(H)} = 0,05$ . Следовательно,  $pM' = (\frac{1}{3})(10,46 - 0,30) - (\frac{2}{3})(0,5) - (\frac{1}{3})(0,05) = 3,36 - 0,34 - 0,02 = 3,00$ , т. е. в данных условиях реакция образования  $Ag_2C_2O_4$  маскируется полностью.

#### IV. МАСКИРОВКА И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ

Чтобы количественно охарактеризовать повышение избирательности реакций, обусловленное маскировкой, рассмотрим раствор, содержащий один аналитический реагент А и два иона металла  $M_I$  и  $M_{II}$ , реагирующие с А с образованием продуктов различной устойчивости ( $K_{M_I A} > K_{M_{II} A}$ ). Применяя принцип условных констант<sup>4,5</sup>, т. е. полагая, что реакция



является побочной по отношению к реакции



находим

$$K_{M_1A'} = \frac{K_{M_1A}}{\alpha_{A(M_{II})}} \quad (27)$$

и

$$\alpha_{A(M_{II})} = \frac{[A] + [M_{II}A]}{[A]} = 1 + [M_{II}] K_{M_{II}A} \approx K_{M_{II}A} [M_{II}]. \quad (28)$$

Подставляя значение  $\alpha_{A(M_{II})}$  из (28) в (27) и логарифмируя, получаем:

$$\lg K_{M_1A'} = \Delta \lg K + pM_{II} \quad (29)$$

где  $\Delta \lg K = \lg K_{M_1A} - \lg K_{M_{II}A}$ .

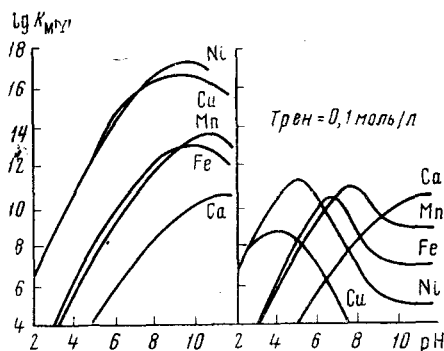


Рис. 2. Зависимость условных констант комплексов Cu, Ni, Fe, Mn и Ca с ЭДТА от pH в отсутствие и в присутствии избытка триаминотриэтиламина (трена) <sup>5</sup>. ( $K_{M'Y} =$

$$= K_{MY} / \alpha_{M(\text{трена})} \alpha_{Y(H)})$$

После введения в этот раствор маскирователя L ионы металлов  $M_I$  и  $M_{II}$  вступают с L в маскирующие реакции, которые, согласно методу условных констант, можно рассматривать как побочные по отношению к соответствующим реакциям образования  $M_1A$  и  $M_{II}A$ . Уравнение (29) в этом случае принимает вид:

$$\lg K_{M_1A'} = \Delta \lg K' + pM_{II} \quad (30)$$

где  $\Delta \lg K' = \lg K_{M_1A'} - \lg K_{M_{II}A'}$

Таким образом, чтобы  $M_{II}$  не мешал аналитической реакции  $M_I$  с A в присутствии L (т. е. чтобы  $M_{II}$  количественно замаскировался), условная константа  $K_{M_{II}A'}$  должна быть

достаточно низкой. Например, при комплексометрических титрованиях  $M_I$  требующих, чтобы  $K_{M_1A'} > 7$ ,  $M_{II}$  маскируется полностью тогда, когда  $K_{M_{II}A'}$  становится настолько малой, что  $\lg K_{M_1A'} - \lg K_{M_{II}A'} + pM_{II} > 7$ .

На рис. 2 для примера графически представлены условные константы реакции некоторых металлов с ЭДТА в отсутствие и в присутствии трена (2,2', 2''-триаминотриэтиламина) в качестве маскирователя.

Из рис. 2 видно, например, что при титровании Ca посредством ЭДТА в присутствии 0,1 моль/л трена при pH 10 Cu и Ni маскируются практически полностью, Fe — частично, а Mn не маскируется совсем.

Таким образом, в присутствии соответствующих количеств подходящего маскирователя достигается требуемая разница в условных константах аналитической и маскируемой реакций, а следовательно, и избирательность анализа, причем данный маскирователь эффективен только при определенных условиях, в частности при определенных значениях pH. Поведение маскирователя при различных условиях можно заранее предсказать путем теоретического рассмотрения существующих в этих условиях равновесий. Такой теоретический подход сильно облегчается, а получаемые при этом результаты становятся весьма наглядными, если для описания изучаемых систем используются диаграммы типа изображенных на рис. 2 или  $pA - pH$ -диаграммы ( $pY - pH$ -диаграммы для частного случая комплексометрии) <sup>7</sup>.

## V. НАИБОЛЕЕ ОБЫЧНЫЕ МАСКИРОВАТЕЛИ

В настоящее время для маскировки ионов и реакций используется большое число весьма разнообразных маскирователей неорганического и органического происхождения. В табл. 5 приведены обычные маскирователи для наиболее распространенных ионов различных элементов.

Все известные маскирователи, несмотря на их большое число и разнообразие, все же можно сгруппировать в несколько групп, из которых наиболее важными являются аминополикарбоновые кислоты, полиамины, оксикислоты и полифосфаты.

**Аминополикарбоновые кислоты** (комплексоны) <sup>8, 9, 12-16, 19-30</sup> содержат в составе своих молекул хелатообразующие amino- и карбоксигруппы и образуют устойчивые воднорастворимые хелаты с большим числом ионов металлов, в том числе и с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Как маскирователи они имеют ряд преимуществ перед другими хелатообразующими реагентами: 1) высокую эффективность маскировки, обусловленную большой устойчивостью образуемых комплексами металлохелатов; 2) универсальность маскировки, вытекающую из свойств комплексонов давать сравнительно устойчивые хелаты практически со всеми известными металлами; 3) широкий интервал pH маскировки, связанный с высокой устойчивостью металлохелатов комплексонов и сравнительно малой устойчивостью их протонных комплексов; 4) возможность маскировки при относительно высоких температурах, обусловленную термической устойчивостью комплексонов и их металлохелатов в водных растворах; 5) хорошую совместимость комплексонов с другими компонентами обычных аналитических систем, связанную с их способностью функционировать во многих других качествах (как титранты, pH регуляторы, фотометрические реагенты и др.).

Лучшей по свойствам и получившей наибольшее распространение среди комплексонов является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). С ионами металлов она взаимодействует обычно как гексадентатный лиганд путем координации через два атома азота двух аминогрупп и четыре атома кислорода четырех карбоксигрупп. Образующиеся при этом хелаты имеют пространственно малонапряженную октаэдрическую структуру, стабилизируемую благодаря содержанию в ней нескольких пятичленных циклов и благоприятную для большинства обычных ионов металлов в стереохимическом отношении. В ЭДТА общая склонность карбоксильной группы к комплексообразованию усилена хелатным эффектом, заключающимся в повышенной устойчивости хелатов по сравнению с соответствующими комплексами, образованными из монодентатных комплексов без замыкания циклов. Вследствие этого ЭДТА проявляет хелатообразующие свойства по отношению к ионам почти всех металлов, что делает ее универсальным, но малоспецифическим маскирователем.

Однако избирательность маскирующего действия ЭДТА может быть несколько повышена контролем pH растворов. Наибольшую эффективность маскировки ЭДТА проявляет в слабокислых и щелочных растворах.

В оптимальных условиях кислотности ЭДТА образует с большинством ионов металлов комплексы с молярным отношением катиона к лиганду 1:1. В сильнокислых растворах возможно образование протонированных комплексов, а в сильнощелочных — смешанных гидрооксокомплексов. Образование хелатов с молярным отношением 1:2 наблюдается лишь в случае четырехвалентных металлов.

Попытки видоизменения структуры ЭДТА с целью дальнейшего улучшения ее координационных свойств в общем не привели к существен-



ТАБЛИЦА 5

## Маскирователи для ионов различных элементов \*

Элемент или ион	Маскирователи
Ag	$\text{CN}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , ТГК, тиомочевина
Al	$\text{F}^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{OH}^-$ , цитрат, тартрат, ЭДТА, ДМП, ТЭА, тирон, салицилат, сульфосалицилат, ацетилацетонат, малонат, глюконат
As	$\text{S}_2^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , ДМП
Au	$\text{CN}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
B	$\text{F}^-$ , оксикислоты, гликоли
Ba	ЭДТА, цитрат, тартрат, НТА, ДОЭГ
Be	$\text{F}^-$ , цитрат, тартрат, сульфосалицилат
Bi	Цитрат, тартрат, ЭДТА, $\text{I}^-$ , $\text{Cl}^-$ , НТА, ДОЭГ, тиомочевина, ТЭА, ДМП, ТГК, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , дитизон
Br	Фенолы
$\text{CN}^-$	$\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , ионы переходных металлов
Ca	ЭДТА, цитрат, тартрат, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , НТА, ДОЭГ
Cd	ЭДТА, $\text{CN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{I}^-$ , цитрат, тартрат, НТА, ДОЭГ, ДМП, ТГК, унитиол, малонат, дитизон
Ce	НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, тирон
$\text{Cl}^-$	$\text{Hg}^{2+}$
Co	$\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, этилендиамин, ДМП, трен, пентен, $\text{F}^-$ , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , малонат, диметилглиоксим
Cr	ЭДТА, НТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, ТЭА, аскорбиновая кислота, $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , тирон, сульфосалицилат
Cu	$\text{NH}_3$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , тиомочевина, ЭДТА, НТА, ДОЭГ, $\text{S}^{2-}$ , ДМП, ТГК, цитрат, тартрат, ТЭА, трен, пентен, $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , $\text{NO}_2^-$ , цистеин
$\text{F}^-$	$\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Th}^{4+}$ , Nb, Ta
Fe	$\text{F}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, ДМП, $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , тирон, аскорбиновая кислота, тиомочевина, 1,10-фенантролин, ТГК, ТЭА, малонат, глюконат, сульфосалицилат, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , $\alpha$ , $\alpha'$ -дипиридил
Ge	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$
Hf	$\text{F}^-$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , ДОЭГ, цитрат, тартрат, НТА, ЭДТА, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , ТЭА
Hg	$\text{I}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, ДМП, $\text{Cl}^-$ , цитрат, тартрат, ТЭА, трен, пентен, унитиол, тиосемикарбазид, цистеин, ТГК
In	ТГК
Ig	$\text{SCN}^-$ , цитрат, тартрат, тиомочевина
I	$\text{Hg}^{2+}$
Mg	НТА, ДОЭГ, ЭДТА, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , цитрат, тартрат, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , $\text{F}^-$ , гликоли, ТЭА
Mn	$\text{F}^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, ДМП, ТЭА, $\text{CN}^-$ , тирон, сульфосалицилат, окислители

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Элемент или ион	Маскирователи
Mo	SCN <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , цитрат, тартрат, ЭДТА, НТА, ДОЭГ, тирон, аскорбиновая кислота, Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , NH <sub>2</sub> OH·HCl
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> O
Nb	F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , тирон
Ni	CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, NH <sub>3</sub> , цитрат, тартрат, трен, F <sup>-</sup> , пентен, малонат, сульфосалицилат, Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	сульфаниловая кислота
Os	CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , тиомочевина
Pb	I <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , цитрат, тартрат, НТА, ЭДТА, ДОЭГ, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , унитиол, ДМП, ТГК, Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Pd	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, ТЭА, ацетилацетон
Pt	NH <sub>3</sub> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат
Rh	Тиомочевина, цитрат, тартрат
Ru	Тиомочевина
S	CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
S <sup>2-</sup>	S
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>2</sub> O
Sb	Цитрат, тартрат, ДМП, I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ЭДТА
Sc	Тартрат
Se	S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , тартрат, цитрат, I <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , восстановители
Sn	Цитрат, тартрат, ДМП, F <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , ТЭА, ТГК, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sr	НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат
Ta	F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Te	I <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , тартрат, цитрат, S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , восстановители
Th	F <sup>-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, ТЭА, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ti	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , F <sup>-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, тирон, ТЭА, глюконат, сульфосалицилат, аскорбиновая кислота, Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Tl	Cl <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, ТЭА, ТГК, NH <sub>2</sub> OH·HCl
U	F <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , цитрат, тартрат
V	CN <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , F <sup>-</sup> , ЭДТА, тирон, ТЭА, аскорбиновая кислота, NH <sub>2</sub> OH·HCl
W	Тирон, F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , тартрат, Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , NH <sub>2</sub> OH·HCl
Zn	CN <sup>-</sup> , НТА, ЭДТА, ДОЭГ, цитрат, тартрат, SCN <sup>-</sup> , ДМП, OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , гликоли, трен, пентен, унитиол, ТГК, F <sup>-</sup> , Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , дитизон
Zr	F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , цитрат, тартрат, НТА, ЭДТА, ДОЭГ, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ТЭА

\* ДМП — димеркаптоспанол. ТГК — тисулгислевая кислота; остальные сокращения см. табл. 2 и 3.

ным положительным результатам. Исчерпывающие сведения по результатам подобных исследований, имеющим несомненное теоретическое значение, содержатся в обзоре Дятловой и Ластовского<sup>30</sup>, поэтому здесь отмечаются лишь некоторые моменты, интересные с точки зрения повышения эффективности и избирательности маскировки. Замыкание алициклического кольца в *транс*-1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоте (ДЦТА), сопровождающееся уменьшением свободы вращения аминогрупп в лиганде и образованием дополнительного цикла в структуре, приводит к значительному повышению устойчивости хелатов всех металлов и к понижению скорости хелатообразования; замена циклогексанового цикла циклопентановым и циклогептановым дает комплексоны, устойчивость которых соответственно больше и меньше устойчивости ДЦТА, но больше устойчивости ЭДТА. Увеличение дентатности лиганда за счет введения в каркас молекулы ЭДТА дополнительных иминоацетатных групп (диэтилентриаминпентауксусная, триэтилентетраамингексауксусная и тетраэтиленпентаамингептауксусная кислоты) обуславливает избирательное повышение устойчивости хелатов для высокочarged ионов металлов. Замещение атомов водорода у атомов углерода метиленовых групп метильными группами (1,2-диаминопропантетрауксусная и 2,3-диаминобутантетрауксусная кислоты) приводит к большей растворимости комплексонов и к большей устойчивости хелатов для некоторых металлов. Тетрауксусные кислоты аминоэфиров (этилэфир-диаминтетрауксусная и гликольэфир-диаминтетрауксусная кислоты) проявляют большую склонность к связыванию ионов тяжелых щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) по сравнению с магнием.

Заканчивая перечисление, в общем можно сказать, что специальное построение молекулы комплексона, достигаемое введением гетероатомов и функциональных группировок, изменением расстояния между иминоацетатными группами, а также между азотом и карбоксильной группой, заменой метилкарбоксильных групп на оксиэтильные и метилфосфиновые, увеличением жесткости всей системы и нарушением электронной плотности отдельных звеньев, приводит в основном к созданию селективно действующих реагентов, но далеко не всегда к повышению устойчивости образуемых комплексов.

Из известных комплексонов наиболее важными масками являются ЭДТА, ДЦТА и нитрилотриуксусная кислота. Они находят широкое применение в качественном анализе<sup>19-22, 25, 30</sup>, в гравиметрии<sup>4, 5, 8, 9, 12, 13, 15, 19, 20, 22, 26-29</sup>, комплексометрии<sup>4-9, 12-15, 19, 20, 22-30</sup>, фотометрии<sup>4, 5, 8, 9, 15, 19, 20, 22, 27-30</sup>, полярографии<sup>8, 9, 12, 15, 19, 20, 22, 27-30</sup>, ионообменной хроматографии<sup>12, 15, 19, 20, 22, 27-30</sup> и в ряде других случаев анализа.

Полиамины<sup>12-14</sup>, как и аминополикарбоновые кислоты, содержат несколько донорных атомов азота и являются полидентатными лигандами. Следовательно, для них также свойственны упрощение стехиометрии комплексообразования (образуют с ионами металлов преимущественно хелаты с молярным отношением катиона к лиганду 1:1) и хелатный эффект (приводящий к получению хелатов с 5- или 6-членными циклами, более устойчивых, чем комплексы с простыми молекулами аммиака).

В отличие от комплексонов, полиамины обладают большей избирательностью к комплексообразованию с ионами металлов, так как амины как лиганды характеризуются большей силой поля лиганда, чем карбоновые кислоты. С ионами металлов, более легко реагирующими с донорным азотом, чем с кислородом (Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Hg), они образуют воднорастворимые хелаты с довольно резко различающимися константами устойчивости (табл. 6), а с ионами щелочноземельных металлов практически не взаимодействуют.

ТАБЛИЦА 6

Константы устойчивости комплексов металлов с аминами  
(температура 20°; ионная сила  $\mu=0,1$ )

Ион	NH <sub>3</sub>				Ен			Днен		Триен	Тет- рен	Пен- тен	Трен	ЭДТА
	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_3$	lg $\beta_4$	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_3$	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_1$	lg $\beta$	lg $\beta_1$
Ag <sup>+</sup>	3,40	7,40	—	—	4,7	4,7	—	6,01	—	7,7	—	—	7,8	7,3
Cd <sup>2+</sup>	2,60	4,65	6,04	6,92	5,47	10,02	12,09	8,45	13,85	10,75	14,0	16,8	12,3	16,5
Co <sup>2+</sup>	2,05	3,62	4,61	5,31	5,89	10,72	13,82	8,1	14,1	11,0	15,1	15,75	12,8	16,3
Cu <sup>2+</sup>	4,13	7,61	10,48	12,59	10,55	19,60	—	16,0	21,3	20,4	24,3	22,44	18,8	18,8
Fe <sup>2+</sup>	1,4	2,2	—	3,7	4,28	7,53	9,52	6,23	10,36	7,8	11,4	11,20	8,8	14,3
Hg <sup>2+</sup>	8,80	17,50	18,5	19,4	—	23,42	—	21,8	25,06	25,26	27,7	29,59	22,8	21,8
Mn <sup>2+</sup>	0,8	1,3	—	—	2,73	4,79	5,67	3,99	6,82	4,9	7,62	9,37	5,8	14,0
Ni <sup>2+</sup>	2,75	4,95	6,64	7,79	7,66	14,06	18,59	10,7	18,9	14,0	17,6	19,30	14,8	18,6
Zn <sup>2+</sup>	2,27	4,61	7,01	9,06	5,71	10,37	12,08	8,9	14,5	12,1	15,4	16,24	14,65	16,5

Данные табл. 6 прежде всего хорошо иллюстрируют хелатный эффект, т. е. эффект объединения донорных групп в одну общую молекулу. Например, сравнение  $\lg \beta_1(\text{Cu—Ен})$  (10,55) с  $\lg \beta_2(\text{Cu—2NH}_3)$  (7,61) показывает, что образование одного 5-членного хелатного цикла в случае этилендиаминного комплекса меди увеличивает устойчивость последнего в  $\sim 1000$  раз по сравнению с устойчивостью аммиачного комплекса меди, полученного в результате координации двух монодентатных лигандов NH<sub>3</sub> вокруг Cu<sup>2+</sup>. Из этой же табл. 6 видно также, что увеличение числа хелатных циклов в комплексах 1:1 для данного металла по мере перехода от этилендиамина к пентену (т. е. по мере усиления полидентатности лиганда) приводит к прогрессивному повышению констант устойчивости хелатов и к постепенному ослаблению склонности иона металла к связыванию второй молекулы лиганда.

Из упомянутых выше полиаминов в качестве маскирователей главным образом используются трен, триен, тетраен и пентен. К числу недостатков полиаминов как маскирователей следует отнести их чрезмерную чувствительность к неорганическим кислотам вследствие способности их присоединять несколько протонов. Кроме того, технические препараты полиаминов всегда загрязнены низшими аминами и трудно очищаются, что мешает их изучению и практическому применению.

Оксикислоты<sup>12, 13, 31</sup> содержат в составе своих молекул хелатообразующие окси- и карбоксигруппы и являются полидентатными лигандами, значительно более слабыми, чем азотсодержащие полидентатные лиганды (аминополикарбоновые кислоты, полиамины). Кроме того, они проявляют большую (чем полиамины) склонность к взаимодействию с ионами металлов по ступенчатому механизму с образованием хелатов с молярным отношением катиона к лиганду 1:1, 1:2 и более; нередки также случаи образования смешанных и многоядерных комплексов.

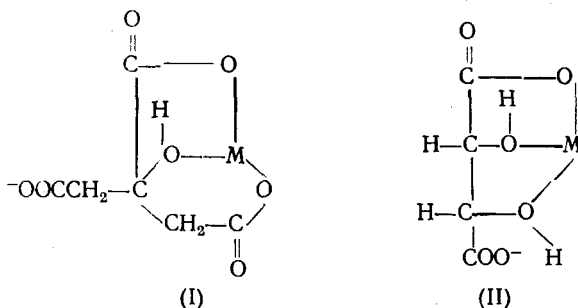
Свойства и устойчивость образующихся хелатов зависят от количества и взаимного расположения карбокси- и оксигрупп в молекуле оксикислоты, а также от способности этих групп к отщеплению иона водорода, в свою очередь связанной с рН раствора. Сопоставление устойчивости цитратных и тартратных хелатов некоторых металлов, образующихся в кислой среде (табл. 7), свидетельствует о большей устойчивости цитратных хелатов по сравнению с тартратными. Это обусловлено тем, что координация цитрат-иона к иону металла приводит к образованию двух устойчивых циклов, включающих две сильносвязанные карбоксильные группы и одну оксигруппу (I), а координация тартрат-иона сопровождается образованием двух циклов, включающих две

ТАБЛИЦА 7

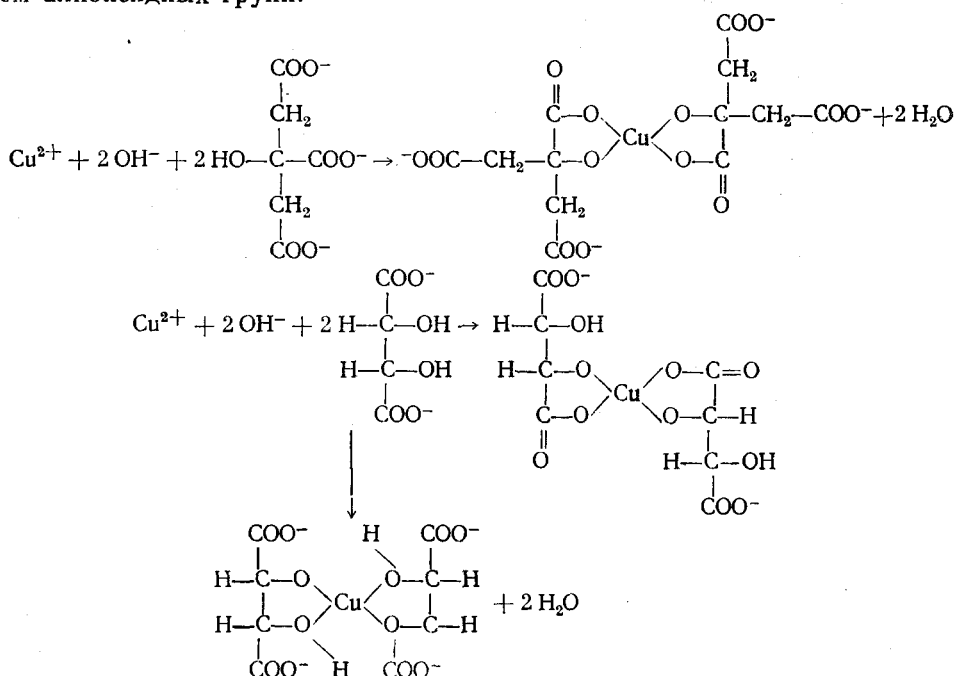
Константы устойчивости тартратных и цитратных комплексов некоторых металлов в кислой среде (типа 1:1) (температура 20°; ионная сила  $\mu=0,5$ )

Лиганд	lgβ								
	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Mg	Pb	Sr	Zn
Тартрат (СНОНСОО) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,5	1,7	2,8	2,1	3,2	1,2	3,8	1,4	2,4
Цитрат С <sub>4</sub> Н <sub>4</sub> ОН (СОО) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,4	3,5	4,0	4,4	6,1	2,8	5,2	2,8	4,5

слабосвязанных оксигруппы и одну карбоксильную группу (II); кроме того, в разнице устойчивости указанных хелатов сказывается также влияние величины заряда анионов ( $-3$  для цитрата и  $-2$  для тартрата).



В кислой среде оксикислоты, вследствие сравнительно низкой устойчивости их хелатов, мало эффективны как маскирователи ионов (особенно ионов щелочноземельных металлов). Однако их маскирующая способность резко повышается в щелочной среде (при  $\text{pH} > 10$ ), где они образуют с ионами металлов весьма устойчивые хелаты, вероятно, с участием алкоксидных групп:

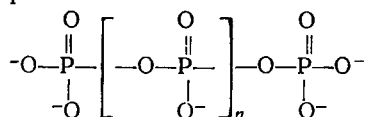


Иногда образование хелатов с алкоксидными связями происходит не только в сильнощелочных растворах, в которых созданы оптимальные условия для существования алкоксид-ионов, но и в кислых растворах, если ион металла обладает достаточно высокой поляризующей способностью. Например, ион  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает «индуцированную диссоциацию» гидроксильного протона оксикислоты и образует устойчивые хелаты с оксикислотами и в кислых растворах.

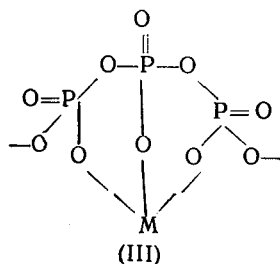
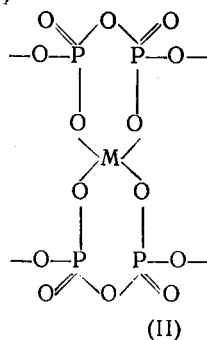
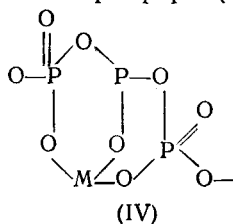
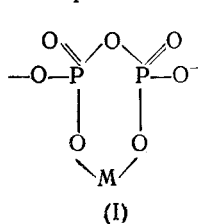
Вероятно, с участием алкоксидных групп в хелатообразовании связано то, что в щелочных растворах тарtratные комплексы устойчивее цитратных. Интересно также связывать повышенную устойчивость оксикислотных комплексов в щелочных растворах с возможностью образования в этих условиях смешанных двудерных комплексов, содержащих в своем составе в качестве лигандов одновременно гидроксил-ионы и анионы оксикислот<sup>27</sup>.

Из оксикислот в качестве маскирователей чаще всего применяются, помимо названных винной и лимонной кислот, также малоновая, глюконовая и салициловая кислоты. Винная и лимонная кислоты в большинстве случаев взаимозаменяемы, однако бывают случаи предпочтительного использования той или другой, связанные, очевидно, с различием устойчивостей их хелатов при различных pH.

Полифосфаты<sup>12, 33</sup>, используемые в качестве маскирователей, представляют собой неорганические линейные полимеры, в цепной структуре которых четыре атома кислорода расположены тетраэдрически вокруг каждого атома фосфора



Они взаимодействуют с ионами многих металлов, особенно с ионами щелочноземельных металлов, с образованием воднорастворимых полимерных комплексов с 6-членной хелатной структурой, в которой ион металла связан с двумя или более отрицательно заряженными атомами кислорода при соседних атомах фосфора (I—III):



Из-за сложности структуры полифосфатов реакции их с ионами металлов трудно охарактеризовать количественно. Однако имеющиеся в литературе константы образования хелатов для некоторых полифосфатов (табл. 8) свидетельствуют о том, что по мере удлинения цепи полифосфатов (т. е. по мере усиления полидентатной природы лигандов) повышается устойчивость их хелатов.

ТАБЛИЦА 8

Константы образования хелатов для некоторых полифосфатов  
(температура 20°; ионная сила  $\mu=0,1$ )<sup>12</sup>

Полифосфат	Длина цепи $n$	lg $\beta$		
		BaL	CaL	MgL
Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2	4,5	—	—
Триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	3	4,5	—	—
Тетраполифосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$	4	5,5	—	—
Стекловидный полифосфат натрия	7,5	6,0	—	—
Стекловидный полифосфат натрия	8,5	6,5	—	—
Аденозинмонофосфат	0	—	1,41	1,69
Аденозиндифосфат	1	—	2,78	3,11
Аденозинтрифосфат	2	—	3,60	4,00

Серьезным недостатком полифосфатов как маскирователей является их склонность к гидролизу с образованием ортофосфат-иона, способного, в свою очередь, осаждать ионы многих металлов. Скорость гидролиза зависит от многих факторов (рН, температуры, степени дегидратации полифосфата и т. д.), в том числе и от длины цепи полифосфата (степень гидролиза быстро повышается с увеличением длины цепи). Гидролиз полифосфатов катализируется ионами водорода, а также ионами некоторых металлов, причем каталитический эффект последних находится в прямо пропорциональной зависимости от их кислотности в смысле Льюиса ( $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ).

Маскирующие свойства полифосфатов по отношению к ионам щелочноземельных металлов широко используются в технике для умягчения воды. Огромный интерес в биологии вызывают органические полифосфаты, в частности аденозинтрифосфат является, по-видимому, универсальным аккумулятором и распределителем химической энергии питательных веществ и главным донатором энергии во всех основных реакциях биосинтеза в организме, а также и в таких важнейших физиологических процессах, как мышечное сокращение и высшая нервная деятельность.

В аналитической практике наибольшее применение для целей маскировки реакций находят такие полифосфаты, как пирофосфат натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и гексаполифосфат натрия  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ . Триполифосфат натрия в нейтральной и щелочной среде образует воднорастворимые комплексы с ионами большого числа металлов, в том числе Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co, Ni, Mn, Cu, Pb, V, Al, Y, In, La, Ce<sup>III</sup>, Pr, Nd, Ag, Hg<sup>I</sup>, Ti, Zr, Bi, Sn<sup>II</sup>, Sn<sup>IV</sup>, Th, U<sup>VI</sup>.

В присутствии  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  не осаждаются гидроокиси, фосфаты, карбонаты и бораты всех указанных элементов; фторид, оксалат, тартрат и цитрат кальция; фторид, хромат и сульфат свинца, не образуются сульфосалицилат и сульфид трехвалентного железа. Однако  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  не препятствует осаждению сульфидов цинка, ртути, свинца и меди.

Из других известных маскирователей широкое применение в практике химического анализа находят цианид, фторид и триэтаноламин<sup>13</sup>. Цианид является очень эффективным маскирователем для элементов IB, IIB и VIII групп периодической таблицы, так как с ними он образует

весьма устойчивые растворимые комплексы; применяется главным образом в щелочных или нейтральных растворах — в кислых растворах его применение нежелательно из-за образования ядовитой цианистоводородной кислоты. Фторид образует прочные растворимые комплексы с Be, Al, Fe, Si, Ge, B, Sm, Sb, Ti, Zr, Hf, редкоземельными элементами и др. и часто используется для маскировки этих элементов. Триэтанолламин (2,2,2-нитрилотриэтанол) является хорошим маскирователем для Al, Fe, Mn и некоторых других высокозаряженных ионов; при высоких pH он предотвращает гидролиз ионов трех- и четырехвалентных металлов.

## VI. ХАРАКТЕРНЫЕ СЛУЧАИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МАСКИРОВКИ

Маскировке могут подвергаться при тех или иных обстоятельствах любые типы химических реакций: осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования и т. д. Поэтому во всех химических и физико-химических методах анализа, в которых в той или иной форме принимает участие химическая реакция, возможно применение маскировки, причем цели маскировки в этих случаях могут быть весьма разнообразными. Смело можно утверждать, что в подавляющем большинстве публикуемых в настоящее время статей по химическому анализу в той или иной мере затрагиваются вопросы маскировки реакций и ионов — в ряде случаев маскировка является существенным звеном рекомендуемых или описываемых в этих статьях методов или методик анализа. В связи с этим совершенно понятно, что в рамках небольшой статьи не представляется возможным дать исчерпывающие сведения о практическом применении маскировки реакций и ионов в химическом анализе. Поэтому в данной статье мы ограничимся ссылками на имеющиеся в литературе обзоры по применению маскировки в качественном анализе<sup>2, 3, 20–22, 25</sup>, гравиметрии<sup>3, 8, 9, 12, 13, 20, 22, 26</sup>, комплексометрии<sup>14, 20, 22, 23, 27, 28</sup>, фотометрии<sup>3, 8, 9, 20, 22</sup>, полярографии<sup>8, 9, 12, 15</sup>, ионообменной хроматографии<sup>12, 15, 20</sup> и рассмотрением некоторых характерных случаев применения маскировки.

В большинстве случаев потребность маскировки реакции какого-либо иона возникает тогда, когда нужно устранить мешающее влияние этого иона при проведении аналогичной реакции для другого иона с тем же реагентом. При равновесной маскировке это достигается за счет понижения концентрации мешающего иона или реагента, причем чаще всего осуществляется механизм маскировки, основанный на образовании растворимых комплексов мешающего иона (или реагента) с маскирователем. Конечно, в зависимости от применяемого метода анализа требуется различная степень понижения концентрации мешающего иона; в спектрофотометрии, например, концентрация мешающего иона должна быть очень низкой, тогда как в комплексометрии условия маскировки значительно менее жесткие.

К маскированной форме мешающего иона помимо основного требования устойчивости, обеспечивающего необходимую степень понижения концентрации мешающего иона, часто предъявляются также дополнительные (частные) требования. Характер этих требований зависит от аналитического метода: в гравиметрии маскированная форма не должна соосаждаться с аналитической формой, в спектрофотометрии маскированная и аналитическая формы должны поглощать свет в различных областях спектра, в оксидиметрии они должны иметь различные редокс-потенциалы, а в ионном обмене — различную сорбируемость на ионитах и т. д.



ТАБЛИЦА 9

Значения  $E_{1/2}$  ионов металлов в отсутствие и в присутствии  
1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты (ДЦТА)

Ион металла	рН 2,7 0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH}$		рН 4,6 0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,4 \text{ М}$ $\text{CH}_3\text{COONa}$		рН 9,5 0,1 М $\text{NH}_4\text{OH}$ 0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$	
	$E_{1/2}(\text{М})$	$E_{1/2}(\text{М-ДЦТА})$	$E_{1/2}(\text{М})$	$E_{1/2}(\text{М-ДЦТА})$	$E_{1/2}(\text{М})$	$E_{1/2}(\text{М-ДЦТА})$
$\text{Cu}^{2+}$	+0,02	-0,16	-0,02	-0,40	-0,29	-0,62
$\text{Pb}^{2+}$	-0,38	-0,85	-0,43	н. а.	—	н. а.
$\text{Cd}^{2+}$	-0,60	-1,04	-0,61	н. а.	—	н. а.
$\text{Zn}^{2+}$	-1,01	н. а.*	-1,03	н. а.	-1,14	н. а.
$\text{Bi}^{3+}$	0,00	-0,47	-0,14	-0,66	—	-0,70
$\text{Fe}^{3+}$	—	-0,11	—	-0,11	—	-0,11
$\text{Sn}^{2+}$	-0,02	-0,14	-0,17	-0,17	—	—
$\text{Ti}^{4+}$	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	0,42	-0,16

\* н. а.—хелат полярографически неактивен.

Благоприятное выполнение основного и дополнительных требований к маскированным формам различных ионов создает предпосылку для другого широко распространенного случая использования маскировки, а именно для определения этих ионов при совместном присутствии или

ТАБЛИЦА 10

Окраска комплексов РЗЭ-ЭДТА с  
метилтимоловым синим

Элемент	$\lg \beta$	4М раствор $\text{NH}_3$
Y	18,09	бледно-синяя
La	15,50	интенсивно-синяя
Ce	15,98	то же
Pr	16,40	»
Nd	16,61	»
Sm	17,14	»
Eu	17,35	»
Gd	17,37	бледно-синяя
Tb	17,93	то же
Dy	18,30	»
Ho	18,74	нет
Er	18,85	то же
Tu	19,32	»
Yb	19,51	»
Lu	19,83	бледно-розовая

для их разделения. Эффективность совместного определения и разделения ионов с использованием маскировки оказывается особенно высокой в том случае, когда способности этих ионов маскироваться данным маскирователем и вступать в аналитические реакции с данным реагентом изменяются симбатно, т. е. в противоположных направлениях.

Множество примеров использования маскировки для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов, для определения различных ионов при совместном присутствии и для их разделения, т. е. использования маскировки в целях повышения избирательности анализа, содержится в указан-

ных выше обзорах; здесь для иллюстрации сказанного приведем лишь два случая: 1) повышение избирательности полярографического анализа ионов различных металлов в присутствии ДЦТА (табл. 9)<sup>34</sup> и 2) повышение избирательности цветной реакции ионов редкоземельных элементов с метилтимоловым синим в присутствии ЭДТА (табл. 10)<sup>35</sup>.

Маскировка реакций нередко используется для непосредственного открытия и определения ионов. Помимо хорошо известного случая использования маскировки реакции образования цирконий-ализаринового лака в присутствии  $\text{F}^-$  для открытия и фотометрического определения  $\text{F}^-$  в качестве примера можно указать еще на фотометрическое определение  $\text{Te}$

по уменьшению светопоглощения раствора кремнемолибденовой кислоты, вызванному частичной маскировкой реакции образования кремнемолибдата в присутствии  $\text{Te}^{4+}$  <sup>36</sup>.

Здесь уместно сказать несколько слов о механизме маскирующего действия маскирователей, в частности  $\text{F}^-$ . Обесцвечивание цирконий-ализаринового лака в присутствии  $\text{F}^-$  обычно объясняют образованием бесцветного  $\text{ZrF}_6^{2-}$ , по аналогии с этим объясняли раньше все остальные случаи определения  $\text{F}^-$ , основанные на обесцвечивании окрашенных хелатов металлов с различными красителями. Однако выяснилось, что в ряде случаев, например, при фотометрическом определении  $\text{F}^-$  по уменьшению светопоглощения смеси  $\text{Zr}$  — ксиленоловый оранжевый, уменьшение светопоглощения обусловлено образованием бесцветного тройного комплекса  $\text{Zr}-\text{F}-\text{ксиленоловый оранжевый}$  <sup>37</sup>, т. е. метод определения  $\text{F}^-$  в этом случае нельзя рассматривать как косвенный. Подобные факты заслуживают пристального внимания при теоретическом рассмотрении маскировки реакций.

В некоторых случаях маскировка реакций оказывается очень удобным и простым методом установления стехиометрического состава и определения констант устойчивости комплексов в водных растворах. Так, по уменьшению светопоглощения раствора кремнемолибденовой кислоты, происходящему вследствие частичной маскировки реакции образования кремнемолибдата в присутствии различных комплексующих веществ (оксалат, тартрат, теллурид), удастся определить состав и устойчивость комплексов молибдена с этими комплексующими веществами <sup>38</sup>.

Возможности применения маскировки реакций и ионов в различных целях не ограничиваются приведенными случаями — число этих случаев можно было бы увеличить. В заключение нельзя не указать на еще одно перспективное использование маскировки — для создания «идеальной» холостой пробы. Обычный способ составления холостой пробы страдает одним главным недостатком — из-за необходимости исключения какого-либо компонента аналитической реакции из холостой пробы, последняя не является полностью идентичной с анализируемой пробой по химическому составу. Прием маскировки позволяет устранить этот недостаток при составлении холостой пробы. Если в холостую пробу, содержащую анализируемое вещество и все необходимые реагенты в тех же количествах, что и анализируемая проба, ввести дополнительный реагент (маскирователь), то аналитическая реакция в ней замораживается (маскируется) в самом начале; в анализируемую пробу этот дополнительный реагент вводится лишь после окончания в ней аналитической реакции. Таким образом, в конечном счете холостая проба по химическому составу оказывается совершенно идентичной с анализируемой пробой, но отличается от нее отсутствием измеряемого аналитического эффекта, т. е. является идеальной холостой пробой. Ценность этого нового способа составления холостой пробы показана, например, при фотометрическом определении кремния <sup>39</sup> и фосфора <sup>40</sup> в виде их молибденовых гетерополикомплексов.

\* \* \*

Рассмотренными в начале статьи двумя типами маскировки, а именно: 1) равновесной маскировкой; обусловливаемой изменением термодинамических условий маскируемой реакции, и 2) неравновесной маскировкой, вызываемой изменением кинетических условий маскируемой реакции, охватываются все известные на практике случаи маскировки реакций. Справедливо также обратное утверждение, что почти все хими-

ческие реакции тем или другим путем могут подвергаться маскировке — если какую-либо реакцию не удастся замаскировать через влияние на ее термодинамические условия, то это наверняка можно сделать через кинетику и катализ.

Эти два вида маскировки — равновесная и неравновесная — требуют, естественно, различного подхода при их теоретическом рассмотрении. Изложенный выше материал касается главным образом вопросов равновесной маскировки. Это обусловлено тем, что до настоящего времени на практике преимущественно применялись приемы равновесной маскировки, и соответственно разрабатывались именно связанные с ней вопросы. Однако даже те немногочисленные наблюдения и примеры, которые описаны в литературе, свидетельствуют о перспективности использования неравновесной (кинетической) маскировки, наряду с равновесной (термодинамической).

Неравновесная маскировка является хорошим дополнением к равновесной, ибо она как раз применима к тем системам, для которых непригодна равновесная маскировка. Важной особенностью неравновесной маскировки является также возможность управления ею с помощью температурного фактора.

Кинетика аналитических реакций в аспекте их маскировки специально не изучалась. Поэтому сейчас еще невозможно сделать какие-либо выводы и обобщения. Но в последнее время на важность тщательного изучения кинетики аналитических реакций, в частности реакций комплексообразования, указывал ряд авторов<sup>5, 30, 41</sup>, особенно Рэйли<sup>42</sup>, который в своей статье обсуждает наряду с другими вопросами также вопросы кинетики образования и диссоциации комплексонов металлов, считая эти вопросы наиболее важными на современном этапе изучения комплексонов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бейли, Торможение химических реакций. Перев. с англ. Госхимиздат, М.—Л., 1940.
2. Ф. Файгль, Капельный анализ. Перев. с нем., Госхимиздат, М., 1937, стр. 56.
3. F. Feigl, Chemistry of specific, selective and sensitive reactions, Acad. press, N. Y., 1949, стр. 67.
4. A. Ringbom, В кн. Treatise on analytical chemistry. Part I, Vol. 1, Interscience, N. Y., 1959, стр. 616.
5. A. Ringbom, Complexation in analytical chemistry, Interscience, N. Y.—London, 1963, стр. 61.
6. A. Ringbom, Pure and Appl. Chem., 7, 473 (1963).
7. C. N. Reilly, R. W. Schmid, Analyt. Chem., 31, 887 (1959).
8. С. Судзук, Сайсин но бунсэки кагаку, 1958, № 9, 41.
9. S. Suzuki, Proc. Sci. Inst. Kinki Univ., 1959, N 1, 21.
10. M. Tanaka, Analyt. chim. acta, 29, 193 (1963).
11. M. Tanaka, Japan Analyst, 12, 773 (1963).
12. S. C. Chaberek, A. E. Martell, Organic sequestering agents, New York, John Wiley and Sons, Inc., London, Chapman and Hall, Ltd, 1959.
13. K. L. Cheng, Analyt. Chem., 33, 783 (1961).
14. Г. Шварценбах, В кн. Комплексометрия. Перев. с нем., Госхимиздат, М., 1958, стр. 5.
15. К. Б. Яцимирский, Зав. лаб., 21, 1149, 1275 (1955).
16. К. Б. Яцимирский, Ж. аналит. химии, 10, 94 (1955).
17. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 1, 412 (1956).
18. A. Hulanicki, Talanta, 9, 549 (1962).
19. F. J. Welcher, The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid, Van Nostrand Co., Princeton, 1958.
20. Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе. Перев. с чешск., ИЛ, М., 1960.
21. R. Pribil, Chem. listy, 45, 57 (1951).
22. H. A. Flaschka, Angew. Chem., 69, 707 (1957).

23. H. A. Flaschka, A. J. Barnard, В кн. Comprehensive analytical chemistry, vol. 1B, Elsevier, Amsterdam — London — New York — Princeton, 1960, стр. 288.
24. T. S. West, *Analyt. chim. acta*, **25**, 301 (1961).
25. W. Hoyle, J. P. Sanderson, T. S. West, Там же, **26**, 290 (1962).
26. R. Pribil, *Experientia*, **20**, 65 (1964).
27. P. J. Hol, *Chemie. en techniek*, **18**, 556 (1963).
28. P. J. Hol, *Chem. en techn. rev.*, **20**, 549 (1965).
29. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, В. Я. Темкина, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **9**, 138 (1964).
30. Н. М. Дятлова, Р. П. Ластовский, *Усп. химии*, **34**, 1153 (1961).
31. И. В. Пятницкий, Там же, **32**, 93 (1963).
32. К. Л. Маляров, Ф. П. Судаков, *Ж. неорг. химии*, **6**, 1559 (1961).
33. Ван Везер, Фосфор и его соединения. Перев. с англ., ИЛ, М., 1962, стр. 462.
34. K. Pribil, Z. Zabransky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 554 (1951).
35. R. Pribil, V. Vesely, *Chemist-Analyst*, **54**, 100 (1965).
36. Ку Тхань Лонг, Ф. П. Судаков, Э. Ф. Шахова, *Ж. аналит. химии*, **19**, 734 (1964).
37. R. Valach, *Talanta*, **11**, 973 (1964).
38. Э. Ф. Шахова, Ку Тхань Лонг, Ф. П. Судаков, *Вестн. МГУ, химия*, **1966**, № 2, 69.
39. G. E. Shaffer, G. W. Scheider, *Ам. пат.* 3015544 (02.01.1962).
40. Ф. П. Судаков, В. И. Клитина, Н. Т. Маслова, *Ж. аналит. химии*, **21**, 1089 (1966).
41. F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*, New York, John Wiley and Sons, Inc., London, Chapman and Hall, Ltd, 1958.
42. C. N. Reilley, *Analyt. Chem.*, **37**, 1298 (1965).

Химический факультет МГУ  
Кафедра аналитической химии