***Кинетические методы анализа.***

В кинетических методах анализа измеряемым свойством системы, на основании которого делают выводы о концентрации вещества, является *скорость химической реакции.* Пусть, например, вещества А и В реагируют между собой, образуя продукт реакции Х:

|  |
| --- |
| А + В = Х |

В начальный момент времени концентрации веществ А и В будут равны соответственно *a* и *b.* Концентрация продукта реакции в этот момент, естественно, будет равна нулю. В какой-то момент времени после начала реакции концентрация образующегося продукта Х будет равна *х*, а концентрации исходных веществ будут равны (*а – х*) и (*b* – *x*) соответственно. Скорость химической реакции при данной температуре, как известно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ и нередко в степенях, отличных от единицы:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.9) |

где *k* – *константа скорости реакции.*

Очень быстрые и очень медленные реакции в химико-аналитических целях являются малопригодными. Почти повсеместно принято считать, что *аналитическая реакция* (в кинетических методах её часто называют *индикаторной реакцией*) должна продолжаться не менее 1 мин и не более 2 ч. Оптимальным временем для измерения скорости аналитической реакции считается 10 – 15 мин. Наиболее часто в аналитических целях применяются так называемые *каталитические реакции*, скорость которых зависит от концентрации катализатора. При наличии в растворе катализатора в кинетическом уравнении (5.9) появляется соответствующий сомножитель:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.10) |

где *ск* – концентрация катализатора.

Концентрацию одного из участников реакции, например вещества В, можно взять заведомо в большом избытке, так что его убыль в результате протекания реакции будет пренебрежимо равна и, следовательно, *b – x ≈ b.* Тогда, объединяя *kb=*а, вместо (5.10) получаем:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (5.11) |

На рис. 5.11 приводятся типичные кинетические кривые. График показывает возрастание во времени концентрации вещества Х. Кривая *1* в начальный момент времени имеет линейный участок, т. е. в начальный момент

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 5.11.** Кинетические кривые |

времени угловой коэффициент кинетической кривой постоянен. На кривой *2* линейный участок даже в начальный момент времени отсутствует.

Рассмотрим кривую *1*. Уравнение (5.11) показывает, что величина  может быть постоянной только при условии постоянства *а – х*, а это, в свою очередь, будет возможно, если *а – х а*, т. е. если концентрация вещества А в ходе реакции существенно меняться не будет. Кинетическое уравнение для этого промежутка времени принимает вид:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (5.12) |

Это уравнение является основой различных вариантов кинетического метода, названных *дифференциальными.* Интегрирование даёт:

|  |  |
| --- | --- |
| *х =* а*скаt* | (5.13) |

Несколько сложнее обработка данных, представленных кривой *2*. Здесь нет области, в которой , поэтому приходится интегрировать кинетическо уравнение (5.11). Разделив переменные и проинтегрировав получаем

|  |
| --- |
|  |

или

|  |
| --- |
| -ln(*a – x*) = а*ckt* + const. |

Постоянную интегрирования находим из начальных условий при *t* = 0, *x* = 0 и, следовательно, -ln *a* = const. Окончательно можно записать:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (5.14) |

Методы анализа, основанные на применении этого уравнения, называют *интегральными.*

*Основные приёмы кинетического анализа.* Уравнения (5.12) – (5.14) в явном виде связывают кинетические характеристики реакции с концентрацией катализатора. Как видно, концентрация катализатора может быть найдена или непосредственно по скорости реакции, или по времени её протекания, или по концентрации образующихся продуктов. В зависимости от того, какое свойство или какая характеристика реакции используется для определения концентрации, выделяют методы *тангенсов, фиксированной концентрации, фиксированного времени.*

Кроме указанных существуют и другие методы, имеющие более частный характер: *индукционного периода, непосредственного дифференцирования* и ряд других.

В качестве примера рассмотрим метод тангенсов. В методе тангенсов измеряют скорость индикаторной реакции обычно по возрастанию одного из образующихся веществ путём построения кинетической кривой (рис. 5.11). На линейном участке определяют тангенс угла наклон, т. е. скорость . Уравнение (5.12) показывает, что в этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. Строят градуировочный график в координатах  – *ск.*

Далее анализируют неизвестный раствор и измеряют скорость реакции в тех же условиях, в каких она измерялась для построения градуировочного графика, определяется тангенс угла наклона (tgα) и по градуировочному графику находят *сх*.

***Использование кинетических методов анализа.***

Кинетические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и поэтому часто используются при определении малых и ультрамалых содержаний (до 10-8 –

– 10-6 мкг). Особенно эффективным оказалось применение кинетических методов для определения микропримесей в чистых и сверхчистых веществах и материалах.

В настоящее время известны десятки каталитических реакций, с помощью которых могут быть определены свыше 40 элементов периодической системы. Например, реакция иодида с пероксидом водорода без катализатора идёт очень медленно:

|  |
| --- |
| H2O2 + 2I- + 2H+ = I2 + 2H2O |

В присутствии следов молибдена, вольфрама, циркония, гафния, ниобия, тантала и других элементов она проходит за несколько минут. Скорость реакции легко определяется по возрастанию оптической плотности иодкрахмального раствора в единицу времени. Чувствительность индикаторной реакции достаточно велика. Например, с её помощью можно определить 0,01 мкг/л W, 0,02 мкг/л Мо, 0,1 мкг/л Zr и Hf.

С помощью кинетических методов анализа в большинстве случаев определяется не общая, а равновесная концентрация реагирующих веществ. В связи с этим кинетические методы успешно применяются для изучения различных равновесий в растворах (комплексообразование, кислотно-основное взаимодействие и др.).