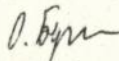


ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Бугавський Олександр Анатолійович



ТЕОРІЯ БУФЕРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ

I II ЗАСТОСУВАННЯ

02.00.04 – фізична хімія

Наукова доповідь на здобуття вченого ступеня  
доктора хімічних наук

ХАРКІВ – 1993

044

A 13 28.015

Роботу виконано на хімічному факультеті  
Харківського державного університету

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор  
Ярим-Агаєв Микола Лук'янович  
(Донецький політехнічний інститут);  
доктор хімічних наук, професор  
Корнілюв Анатолій Миколаєвич  
(Інститут неорганічної хімії,  
м. Новосибірськ);  
доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
Гризодуб Олександр Іванович  
(Державний науковий центр лікувальних  
засобів, м. Харків)

Провідна установа - Фізико-хімічний інститут  
ім. О.В. Богачького (м. Одеса)

Захист відбудеться "1" 10 1993 р. о 14 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради (шифр Д 053.06.06)  
при Харківському державному університеті (Україна, 310077,  
Харків, пл. Свободи, 4, аудиторія 7-80).

Доповідь розіслано "18" 6 1993 г.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради  
Л.О.Слета



ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00802532 (K)

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
ЛН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність.** Дослідження хімічних рівноваг у розчинах — одна з фундаментальних проблем хімічної термодинаміки, аналітичної хімії, хімії комплексних сполук. Для розрахунків складу рівноважних систем (розв'язок прямих задач моделювання хімічних рівноваг) потрібні, по-перше, надійні і зручні методи, і, по-друге, відомості про стехіометричний склад і константи стійкості реагентів. Похибки у початкових концентраціях реагентів і значеннях констант рівноваги призводять до похибок у розрахованих рівноважних концентраціях. Важливої проблеми оцінки цих похибок майже не приділяли уваги.

Розрахунки рівноваг унеможливаються при неповній або невійній інформації про склад і стійкість продуктів хімічних перетворень. Необхідні відомості одержують при розв'язку зворотних задач моделювання: визначають склад комплексів і їх константи стійкості із залежності властивості, яку вимірюють, від початкового складу системи. При широкому запровадженні ЕОМ переважачим для вибору числа і складу комплексів став метод "проб і помилок". Він полягає у випробовуванні великої кількості моделей, які вважають можливими. За вірну беруть ту, що найліпше узгоджує розраховані за моделлю і виміряні величини властивості. Проте цьому методі притаманна невідворотна вада: немає гарантій, що в число випробуваних гіпотез про склад продуктів включено правильну, особливо якщо вона протирічить сталим уявленням. Тому метод "проб і помилок" часто призводить до недостовірних моделей для складних систем з різнолігандними і різнометальними комплексами. Більш раціональний інший підхід — розробити метод, що дозволяє передбачити, як змінюється величина розрахованої властивості при поповненні моделі тим чи іншим комплексом. Відхилення між виміряною і обчисленою за пробною моделлю властивістю підкажуть, як раціонально модифікувати модель.

Отже, для розвитку теорії рівноваг хімічних систем потрібно розробити методи: (1) розв'язку прямих задач (розрахунку рівноважного складу); (2) теоретичної оцінки похибок; (3) розв'язку зворотних задач (визначення складу комплексів і їх констант

стійкості. Щоб розв'язати ці проблеми, необхідна повна і послідовна теорія чутливості рівноважного складу системи до змін початкових концентрацій реагентів і констант рівноваги. Традиційною формою кількісного опису чутливості є різновиди буферної ємності. Вони характеризують залежність між початковою і рівноважною концентраціями однієї з речовин (іонів водню, металу, ліганду, тощо) при постійних початкових концентраціях решти речовин. Таких залежностей явно недостатньо для розробки вказаних вище проблем. До того ж формули розрахунку "звичайної" буферної ємності виведено лише для систем зі ступінчастими рівновагами за математичними методами, непридатними для довільних систем.

Узагальнені буферні властивості мають характеризувати залежність рівноважної концентрації будь-якої речовини від різноманітних параметрів - початкової концентрації будь-якої (не обов'язково тієї самої) речовини, константи закону дії мас (ЗДМ) будь-якої реакції, тощо, при будь-яких варіантах заданих постійних параметрів.

#### **Мета роботи:**

- створити теорію узагальнених буферних властивостей для моделювання хімічних рівноваг з різними змінними величинами;
- розробити нові зручні методи розрахунку буферної ємності систем довільної складності й на цій основі розробити спосіб вибору компонентів і оптимальних складів буферних розчинів;
- створити новий метод пошуку й доказу правильності моделі складних рівноваг у розчинах за даними "склад - властивість";
- створити нові й модифікувати існуючі методи розрахунку рівноважного складу розчинів і систем з донними фазами.

#### **Наукова новизна:**

- Введено поняття узагальнених буферних властивостей та матриці буферності як основи дослідження складних рівноваг у розчинах;
- Створено методи розрахунку буферних властивостей - строгі обчислювальні з застосуванням ЕОМ й зручні наближені;
- Створено новий метод пошуку адекватної моделі рівноважних систем, заснований на передбаченні напрямку змін властивості.

що вимірюється, в разі поповнення моделі тим чи іншим комплексом. Йому не властиві недоліки методу "проб і помилок" - перебір великої кількості моделей без гарантії включення правильно у число тих, що випробують.

- Розроблено загальний підхід до вибору складу буферних розчинів з заданими властивостями (рН, рІ, рН, іонна сила), і на його основі запропоновано нові металобуфери для перевірки вимірвальних систем з іоноселективними електродами.

- Обгрунтовано застосування узагальнених буферних властивостей для оцінки похибок аналітичних методів і вибору умов, що забезпечують заданий рівень похибок.

- Запропоновано нові й модифіковано існуючі методи розрахунку рівноважного складу й умов маскування для систем довільної складності.

**Практичне значення.** Методи теоретичного дослідження зі застосуванням узагальнених буферних властивостей є основою для переходу від емпіричної до розрахункової оптимізації властивостей складних хімічних систем. Методи застосовані при створенні метало- і лігандбуферів, оптимізації умов хімічного аналізу.

Розроблено підхід до розв'язку зворотних задач, що забезпечує надійну і швидку побудову моделей, вибір оптимальних методів і умов експериментів для одержання і перевірки моделей.

Самостійне значення має розроблене математичне забезпечення, яке можна застосовувати при дослідженні й оптимізації процесів аналітичної хімії, хімічної технології, екології, тощо. Критично оцінювати результати розрахунків дозволяють розроблені методи обліку впливу похибок у вхідних даних на похибку обчислюваних величин.

Створено теоретичні положення і методи, що стали основою викладу відповідних розділів загального курсу аналітичної хімії й спеціального курсу математичного моделювання систем у аналітичній хімії.

Публікації з основ роботи цитовано в оглядах та монографіях Фахівців (Beck M., Nagural I., 1989; Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В., 1989; Пряхин А.Н., 1983; Воронин Г.Ф., 1984; Toft E.C., Buck R.P., 1970; Brown S.D., Bear R.S., Blank T.L., 1992, та ін.).

**На захист вилнесено:**

1. Теорію узагальнених буферних властивостей як основу кількісного опису чутливості рівноважного складу до будь-яких змін початкових концентрацій і констант рівноваги, кількості та виду реакцій у системі.

2. Точні та наближені методи розрахунку узагальнених буферних властивостей.

3. Підхід до підбору моделей систем та доказу їх адекватності.

4. Застосування узагальнених буферних властивостей до розрахунку буферної ємності, створення буферних систем з необхідними характеристиками, оцінки похибок розрахованих значень рівноважних концентрацій і констант рівноваг, дослідження похибок аналітичних методик.

5. Раціональну класифікацію, розвиток існуючих, створення нових і вибір оптимальних методів розрахунку рівноважного складу, в тому числі умов маскування.

Розроблено теоретичні положення, сукупність яких складає теорію узагальнених буферних властивостей рівноважних систем.

Матеріали докладено на: II Всесоюзн. симп. "Математические методы в химии" (Новосибирск, 1975), Всесоюзн. школах-семинарах по применению математических методов для описания и изучения хим. равновесий (Новосибирск, Уфа, 1975, 1978, 1980, 1985, 1989), I Всесоюзн. школе по координационной химии (Тверь, 1989), Республ. конференц. з аналіт. хімії (Київ, Ужгород, 1979, 1985, 1992), Всесоюзн. науч.-технич. конференц. по аналіт. приборостроению (Тбілісі, 1986), II Всесоюзн. совещ. по геохимии углерода (Москва, 1986), Всесоюзн. конференц. "Математические методы и ЭВМ в аналіт. химии" (Москва, 1986), IV совещ. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах" (Київ, 1985), XVI Всесоюзн. Чугаевском совещ. по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987), Международн. конференц. по жидкостной экстракции (ISEC'88, Москва, 1988), 6-е Мерзебургское совещ. аналитиков (Merseburg, DDR, 1989), XXVIII Международн. конференц. по координационной химии (Gera, DDR, 1990).

За темою опубліковано понад 70 статей та 2 монографії.

## 1. ВИХІДНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Узагальнено формалізм, пов'язаний з вихідними співвідношеннями для моделювання рівноваг. Уніфіковано вид співвідношень, забезпечено свободу вибору змінних в рівняннях для кількісного вираження буферних властивостей. Внаслідок полегшено як виведення теоретичних залежностей, так і побудову алгоритмів.

### 1.1. Запис реакцій

Розглядаючи загальні методи теоретичного дослідження хімічних рівноваг, реакції записують у вигляді

$$0 = \sum_{t=1}^s \alpha_{\lambda t} A_t, \quad \lambda = 1, 2, \dots, r, \quad (1.1)$$

де 0 - відсутність частинки,  $A_t$  -  $t$ -й реагент,  $\lambda$  - номер реакції,  $\alpha_{\lambda t}$  - стехіометричні коефіцієнти, позитивні у продуктів і негативні у вихідних форм.

Важлива також канонічна форма реакцій,

$$\sum_{j=1}^m \nu_{tj} B_j = A_t, \quad t=1, 2, \dots, s, \quad j=1, 2, \dots, m, \quad (1.2)$$

де  $\nu_{tj}$  - стехіометричні коефіцієнти, що утворюють стехіометричну матрицю  $N$ ,  $B_j$  - незалежні компоненти,  $A_t$  - продукти реакцій. Щоб спростити подальший запис математичних співвідношень, до реакцій (1.2) включимо тривіальні - одержання компоненту з самого себе,

$$B_j = B_j.$$

Згідно із законом дії мас (ЗДМ),

$$[A_t] = \exp^*(\ln \beta_t + \sum_{l=1}^m \nu_{tl} b_l), \quad t=1, 2, \dots, s, \quad (1.3)$$

де  $\beta_t$  - концентраційні константи рівноваги реакцій,

$$b_l = \ln [B_l]. \quad (1.4)$$

Вибір незалежних компонентів неоднозначний. Але будь-який їх набір має задовольняти дві умови: 1. Повноти - будь-яку частинку  $A_t$  можна одержати за реакцією (1.2) з компонентів. 2. Незалежності - немає реакцій, в яких будь-який компонент одержують з інших компонентів.

В табл. 1 наведено приклад коефіцієнтів стехіометричної матриці для  $Ag(I)$ -буферного розчину (дивись розділ 3).

Таблиця 1

Стехіометрична матриця і логарифми констант ЗДМ для розрахунку рівноважного складу  $Ag^+ - Cd^{2+} - S_2O_3^{2-} (L^{2-})$ - буфера. Рівноважні концентрації у останньому стовбчику відповідають складові розчину  $t_1 = t(Ag^+) = 3,80$  ммоль/л,  $t_2 = t(Cd^{2+}) = 23,2$  ммоль/л,  $t_3 = t(L^{2-}) = 39,8$  ммоль/л. Спрощення: протон  $H^+$  опущено із списку компонентів, бо малим внеском продуктів кислотно-основних перетворень можна знехтувати у матеріальному балансі решти компонентів.

хімічна формула продукта, $A_i$	стехіометричні коефіцієнти при компонентах			десяткові логарифми констант ЗДМ	$[A_i]$ , ммоль/л
	$Ag^+$	$Cd^{2+}$	$L^{2-}$		
$Ag^+$	1	0	0	0	$4,2 \cdot 10^{-9}$
$Cd^{2+}$	0	1	0	0	0,59
$L^{2-}$	0	0	1	0	3,6
$AgL^-$	1	0	1	10,60	0,60
$AgL^{3-}$	1	0	2	13,77	3,2
$CdL$	0	1	1	3,88	16,0
$CdL_2^{2-}$	0	1	2	5,9	6,0

### 1.2. Дві форми матеріального балансу

Матеріальний баланс відбиває зміни кількості речовини у хімічних перетвореннях. Обмежимося записом рівнянь балансу для молярних концентрацій (наближення постійності об'єму розчину при реакціях).

Одна з форм - матеріальний баланс реакцій (1.1),

$$[A_i] = c(A_i) + \sum_{h=1}^r x_h \alpha_{hi} \quad (1.5)$$

де  $c(A_i)$  й  $[A_i]$  - молярні концентрації речовини  $A_i$  відповідно до і після встановлення рівноваги,  $x_h$  - змінні Де Донде. Для реакцій (1.2) співвідношення (1.5) переходять у

$$[B_j] = c(B_j) - \sum_{i=1}^m \alpha_{ij} x_i, \quad [A_i] = c(A_i) + x_i \quad (1.6)$$

Інша форма - рівняння балансу компонентів (інваріанти реакцій), що ґрунтується на умові незалежності,

$$t_j = \sum_{l=1}^s v_{lj} c(A_l) = \sum_{l=1}^s v_{lj} [A_l], \quad j=1,2,\dots,m, \quad (1.7)$$

де  $t_j$  - загальна (аналітична) концентрація компоненту  $B_j$ . Й компоненти вважаємо за продукти тривіальних реакцій  $B_j = A_l$ , для яких  $v_{lj} = 1$ ;  $v_{ll} = 0$  ( $l \neq j$ ). Використовуючи (1.3), одержуємо

$$t_j = \sum_{l=1}^m v_{lj} \exp(\ln \beta_l + \sum_{l=1}^m v_{ll} b_l), \quad j=1,2,\dots,m. \quad (1.8)$$

### 1.3. Використання вихідних співвідношень у наших роботах

Автор одним з перших застосував наведені вище загальні залежності, досліджуючи рівноваги у розчинах та, після деякої модифікації, для важливих типів гетерогенних систем - екстракційних з фіксованими об'ємами фаз, з іонами, тощо. Вивчено взаємозв'язки між співвідношеннями та їх зміст - паралельно у термінах математики і хімії. Огляд (1981) і ряд інших наших робіт, пов'язаних з проблемою аксіоматики стехіометричних співвідношень, можуть служити вступом до складних хімічних рівноваг для теоретиків, що працюють у суміжних галузях фізики і хімії.

Послідовно застосовуючи загальні принципи, ми спростили формулювання задач теоретичного дослідження складних хімічних рівноваг й створення алгоритмів. Продемонстровано, що співвідношень (1.5) достатньо для повного обліку всіх умов матеріального балансу. Виявляються зайвими звичайно використані додаткові умови - електронейтральності фаз, "протонне", тощо.

Використання тільки умов балансу (1.7) веде до рівнянь (1.8) з тою самою матрицею коефіцієнтів у передекспоненті й показнику. Це спрощує теоретичне дослідження узагальнених буферних властивостей; зумовлює симетрію математичних виразів і легкість доказу збіжності алгоритмів, єдиності рішення, тощо; полегшує підготовку даних при розрахунках на ЕОМ.

## 2. ТЕОРІЯ БУФЕРНОЇ ДІЇ

Розглянуто розвинені нами: узагальнення поняття буферних властивостей, різні методи їх розрахунку - точні (переважно призначені для ЕОМ) і наближені - зручні для швидких оцінок.

### 2.1. Загальний метод розрахунку буферних властивостей

Буферні властивості відіграють визначну роль у технології

хімічних і біохімічних виробництв, у створенні повіркових систем для хімічного аналізу, в наукових дослідженнях. Традиційна міра буферних властивостей - буферна ємність

$$\omega = -d t_H / d pH = d t_H / d \lg [H^+] - \quad (2.1)$$

відповідає таким узгодженим змінам складу розчину, коли разом з  $t_H$  змінюються всі  $[A_i]$ , а  $t_j$  решти компонентів постійні. Такий вибір незалежних і залежних змінних пов'язано історично зі зручністю теоретичного дослідження простих буферних систем.

Узагальнюючи теорію буферних властивостей для будь-яких систем, природно перейти до коефіцієнтів чутливості - часткових похідних  $\partial \lg[A_k] / \partial c(A_k)$ . Ми показали, що при обчисленні коефіцієнтів чутливості головну роль відіграє матриця буферності  $P$ , з елементами  $p_{ij} = \partial b_i / \partial t_j$ . Обчислити  $P$  можна різними способами. Найбільш зручний ґрунтується на дослідженні  $b_i$  як неявних функцій  $t_j$  за рівняннями (1.8). Диференціюючи  $t_j$  як явні функції  $b_i$ , одержуємо симетричну позитивно визначену матрицю

$$w_{jl} = \frac{\partial t_j}{\partial b_l} = \sum_{i=1}^m v_{ij} [A_i] v_{il}, \text{ або } W = N^T \text{diag}[A_i] N, \quad (2.2)$$

де  $T$  - символ транспонування,  $\text{diag}[A_i]$  - матриця з  $[A_i]$  на діагоналі. Симетрична позитивно визначена  $P$  обернена до  $W$ ,

$$P = |p_{ij}| = W^{-1}. \quad (2.3)$$

Наприклад, для рівноважного складу, наведеного у табл. 1, за формулами (2.2) та (2.3) одержуємо

$$W = \begin{bmatrix} 3,8 & 0 & 7,0 \\ 0 & 22,6 & 28,0 \\ 7,0 & 28,0 & 57,0 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л}, \quad P = \begin{bmatrix} 0,62 & 0,24 & -0,20 \\ 0,24 & 0,21 & -0,13 \\ -0,20 & -0,13 & 0,11 \end{bmatrix} \text{ л/ммоль}$$

За формулою диференціювання складної функції одержуємо

$$\frac{\partial \lg[A_k]}{\partial c(A_k)} = \frac{1}{2,3} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m v_{ni} p_{ij} v_{kj} \quad (2.4)$$

Ці похідні дають повну картину впливу змін початкових концентрацій на рівноважні концентрації. Безпосереднім аналогом буферної ємності (2.1), що відповідає будь-якій  $A_k$ , а не лише  $H^+$ , можна вважати величину, зворотню діагональному матричному елементові (2.4),

$$\omega_k = \omega(A_k) = \left( \partial \lg [A_k] / \partial c(A_k) \right)^{-1} \quad (2.5)$$

Це лише окремий випадок узагальнених буферних властивостей, "самовплив" для речовини  $A_k$  між її концентраціями  $[A_k]$  і  $c(A_k)$ .

Найпростіший вигляд формули (2.4) і (2.5) приймають для буферної ємності відносно компоненту, коли  $A_h = A_k = B_l$ . Тоді рядки  $v_{hl}$  і  $v_{kj}$  - коефіцієнти у тривіальній реакції, і

$$\frac{\partial \lg [B_l]}{\partial c(B_l)} = \frac{1}{2,3} p_{ll}, \quad \omega(B_l) = 2,3 (p_{ll})^{-1} \quad (2.6)$$

Для прикладу з табл. 1  $\omega(Ag^+) = 2,3/0,62 = 3,7$  ммоль/л.

Якщо реакції (1.2) складено як лінійні комбінації набору вихідних реакцій, і реакція, що нас цікавить, з логарифмом константи ЗДМ  $\lg K$ , входить в  $i$ -ті реакції з коефіцієнтом  $u_i$ , то

$$\frac{\partial \lg [A_h]}{\partial \lg K} = u_h - \sum_{j=1}^m \left( \sum_{l=1}^n v_{hl} p_{lj} \right) \sum_{t=1}^s v_{tj} [A_t] u_t \quad (2.7)$$

Для систем з частково заданим рівноважним складом (в яких фіксовані деякі рівноважні концентрації й змінюються деякі початкові) також досліджуємо функції (1.8), з відповідним вибором залежних і незалежних змінних.

## 2.2. Наближені формули

В багатьох практично важливих випадках достатньо точні оцінки можна одержати за нашими наближеними формулами. Вони ґрунтуються на тому, що рівноважні концентрації різних реагентів звичайно відрізняються на багато порядків, і під знаками сум у формулі (2.2) можна знехтувати майже усіма доданками. При сумніві, чи мали ми право не враховувати у розрахунку деякий продукт  $A_k$ , що одержується за реакцією (1.2) з вектором - рядком стехіометричних коефіцієнтів  $v$ , наближену матрицю буферності  $B^0$  можна уточнити за формулою

$$B = \left( E - \frac{[A_k]}{1 + [A_k]} v B^0 v^T \right) B^0 \quad (2.8)$$

де  $E$  - одинична матриця.

Найзручніше з наших наближень справедливо у випадках, коли у сумі (2.2) можна знехтувати усіма доданками, крім тих, що стосуються до переважаючих компонентів  $B_j^{\#}$ . У компонентів  $B_j^{\#}$  рівноважні концентрації більші, ніж у продуктів реакцій (1.2), що утворені з участю цих компонентів. Оскільки частинку  $A_t = B_j^{\#}$

одержуємо у тривіальних реакціях, то  $v_{lj}^{\#} = 1$ ,  $v_{tl}^{\#} = 0$  ( $l \neq j$ ). Нехтуючи всіма ненульовими доданками, приходимо до

$$w_{jl} \sim \begin{cases} [B_j^{\#}], & j=l, \\ 0, & j \neq l, \end{cases} \quad p_{lj} \sim \begin{cases} 1/[B_j^{\#}], & l=j, \\ 0, & l \neq j. \end{cases} \quad (2.9)$$

У подвійних сумах формул (2.4) і (2.7) дорівнюють 0 усі доданки, крім тих, у яких  $l=j$ , і формули переходять у

$$\frac{\partial \lg[A_n]}{\partial c(A_k)} \sim \frac{1}{2,3} \sum_{j=1}^m v_{nj}^{\#} v_{kj}^{\#} / [B_j^{\#}]. \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \lg[A_n]}{\partial \lg K} \sim u_n - \sum_{j=1}^m \{ (v_{nj}^{\#} / [B_j^{\#}]) \sum_{l=1}^S v_{lj}^{\#} [A_l] u_l \}. \quad (2.11)$$

Аналогами буферної ємності (2.1) є величини

$$\omega = \left\{ \frac{\partial \lg[A_k]}{\partial c(A_k)} \right\}^{-1} \sim 2,3 \left\{ \sum_{j=1}^m (v_{kj}^{\#})^2 / [B_j^{\#}] \right\}^{-1} \quad (2.12)$$

Наближений характер формул (2.9) і (2.10) найпомітніший в околі тих складів, де міняються переважаючі компоненти. Тоді для уточнення буферних властивостей особливо корисна формула (2.8).

### 2.3. Графічна оцінка буферної ємності

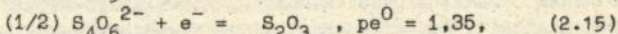
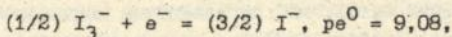
Хегг (G.Hagg, 1965) на основі формул "класичної" буферної ємності запропонував дуже зручне графічне уявлення залежностей  $\lg(\omega/2,3)$  від рН. Графік наближено йде за лініями простих в побудові концентраційно-логіфімічних діаграм (КЛД) - сукупності графіків функцій  $\lg[A_j]$  від "головної змінної" - показника рівноважної концентрації, що розглядається як незалежна змінна для системи з частково заданим рівноважним складом (для "класичної" буферної ємності головна змінна - рН). Ми узагальнили це виведення і методи побудови КЛД (див. розділ 5.7) на інші типи хімічних перетворень. Згідно з формулою (2.12),

$$\lg(\omega_k/2,3) \sim -\lg \left( \sum (v_{kj}^{\#})^2 / [B_j^{\#}] \right). \quad (2.13)$$

Звичайно величини  $[B_j^{\#}]$  відрізняються на декілька порядків. Найбільший доданок у сумі формули (2.13) містить  $[B_j^{\#}]$ , найменшу з концентрацій переважаючих компонентів, у яких  $v_{kj}^{\#} \neq 0$ . Нехтуючи рештою доданків, одержуємо оцінку

$$\lg(\omega_k/2,3) \sim -\lg(v_{kg}^{\#})^2 + \lg[B_g^{\#}]. \quad (2.14)$$

Графіки функцій (2.14) співпадають з відповідними лініями КЛД або проходять паралельно цим лініям на відстанях, що визначаються  $v_{K_g}^{\#}$ . Приклади графіків буферної ємності відносно головної змінної - жирні лінії на рис. 1 і 2. При цьому рис. 2 відповідає реакціям з не рівними і коефіцієнтами,



де  $pe^0$  - стандартний потенціал, поділений на сталу Нернста.

Склади систем, що відповідають околам максимумів на графіках буферної ємності, перспективні для буферів.

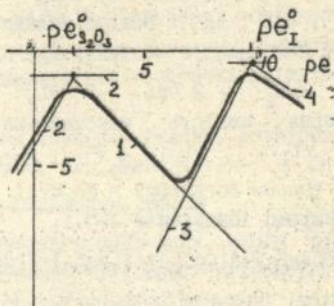
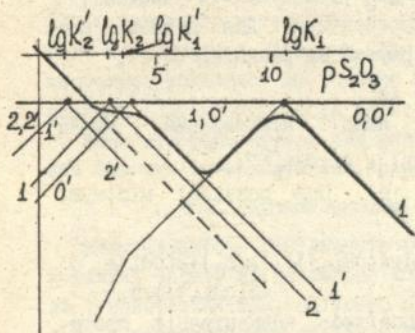


Рис. 1. КЛД для системи  $AgNO_3 - Cd(NO_3)_2 - Na_2S_2O_3$ ,  $c(Ag) = c(Cd) = 0,01$  моль/л;  $K_i$  - ступінчасті константи стійкості комплексів, номери кривих - число приєднаних лігандів, штрихи відносяться до Cd, пунктир -  $lg[S_2O_3^{2-}]$

Рис. 2. КЛД для титрування розчину  $c(I_2) = 0,05$  моль/л у  $c(KI) = 0,24$  моль/л розчином  $c(Na_2S_2O_3) = 0,1$  моль/л. 1 -  $lg[S_2O_3^{2-}]$ , 2 -  $lg(2[S_2O_3^{2-}])$ , 3 -  $lg(2[I_3^-])$ , 4 -  $lg((2/3)[I_3^-])$ , --- - для відносної похибки  $3 \cdot 10^{-3}$ .

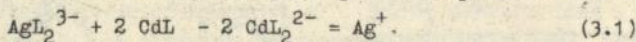
### 3. Деякі застосування узагальнених буферних властивостей

#### 3.1. Вибір оптимальних складів буферних систем

На основі оцінок (2.7) і (2.8) запропоновано новий простий і зручний метод вибору складу метал- і лігандбуферів з максималь-

ною буферною ємністю. Компоненти буферної системи мають бути такими, щоб у області рН або рL, що нас цікавить, забезпечувались високі значення рівноважних концентрацій всіх переважачих компонентів. Для наочного уявлення співвідношень між рівноважними концентраціями корисно вживати КЛД. Наведімо приклад складної буферної системи (табл. 1). У  $\text{Ag(I)}$  - буфер уведено такий допоміжний метал, щоб переважачим компонентом був би не вільний ліганд, а різні комплекси допоміжного металу. У протяжній області в околі ТС (рис. 1) високими є концентрації усіх переважачих компонентів.

На рис. 1 у лівій частині області, про яку іде мова, переважають компоненти  $\text{CdL}$ ,  $\text{CdL}_2^{2-}$  і  $\text{AgL}_2^{3-}$ , а в правій частині -  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdL}$  і  $\text{AgL}^-$ . Обидва склади перспективні. Для першого набору компонентів частинку  $\text{Ag}^+$  одержуємо за реакцією (1.2),



Буферна ємність максимальна, якщо мінімальний вираз

$$\{1/[\text{AgL}_2^{3-}] + 4/[\text{CdL}] + 4/[\text{CdL}_2^{2-}]\}$$

під знаком логарифму в формулі (2.12). При пошукові мінімуму обмежуємо йонну силу  $I=0,1$ ,

$$I = \{9[\text{AgL}_2^{3-}] + 4[\text{CdL}_2^{2-}] + (4[\text{AgL}_2^{3-}] + 2[\text{CdL}] + 4[\text{CdL}_2^{2-}]) + ([\text{AgL}_2^{3-}] + 2[\text{CdL}] + 2[\text{CdL}_2^{2-}])\} / 2,$$

де у круглих дужках об'єднано відповідно: концентрації протіонів реагентів,  $\text{Na}^+$  і  $\text{NO}_3^-$ , а далі - комплексів. Концентрації переважачих компонентів, що відповідають умовам наближеного оптимуму буферної ємності:

$[\text{AgL}_2^{3-}] = 3,80$  ммоль/л,  $[\text{CdL}] = 14,2$  ммоль/л,  $[\text{CdL}_2^{2-}] = 9,0$  ммоль/л. За формулою (2.11) їм відповідає наближена оцінка буферної ємності  $\omega(\text{Ag}^+) = 2,33$  ммоль/л, що істотно менше за точне значення  $\omega(\text{Ag}^+) = 3,7$  ммоль/л, обчислене за формулою (2.6). Така велика розбіжність обумовлена впливом декількох реакцій з великими концентраціями продуктів, а не однієї реакції (3.1).

Зі значень оцінок концентрацій переважачих компонентів обчислено загальні концентрації компонентів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{L}^{2-}$ , наведені у заголовку табл. 1, а далі - уточнений рівноважний склад і буферна ємність. Проте саме цей склад не було використано при реалізації  $\text{Ag}$  - буферних систем. Як видно з рис. 1,

висока буферна ємність реалізується і для дещо менших  $c(L^{2-})$ , які і було досліджено. Експеримент для досліджених розчинів показав достатню узгодженість між вимірними і обчисленими значеннями  $pAg$ .

У типових буферних системах ліганди - протоліти. Уводячи іон допоміжного металу, можна створити буфер, в якому всі переважаючі компоненти - комплексні сполуки. Комплекси допоміжного металу створюють ліганд - буферну систему, що підтримує малу, незалежну від  $pH$ , рівноважну концентрацію ліганду. Внаслідок цього зменшується і залежність від  $pH$  значення  $pM$ . Для систем з допоміжним металом, де рівноважна концентрація ліганду невелика, вдається одержати не занадто малу рівноважну концентрацію головного металу навіть при великій константі стійкості його комплексів з лігандом. Для розглянутого прикладу експериментально показано, що істотно підвищується кінетична стійкість розчину - не випадає осад  $Ag_2S$ .

Нами створено буфери для перевірки іоноселективних електродів для широких інтервалів  $pCu$ ,  $pAg$ ,  $pCd$ ,  $pPb$ , мало чутливі до  $pH$ .

### 3.2. Оцінка похибки рівноважного складу

Невизначеність результатів розрахунку будь-яких типів рівноважних задач, що викликана похибками у вихідних концентраціях і константах ЗДМ, оцінюємо на основі формули передачі похибок, з використанням похідних (2.4), (2.5) або відповідних наближених формул. Зокрема, оцінки похибок використовують у розрахунках статистичних ваг у зворотних задачах.

### 3.3. Графічна оцінка похибок титрування

Методи оцінки, що не потребують складних розрахунків, дуже зручні при виборі умов різних процесів, зокрема в аналітичній хімії. Наприклад, при оцінці методичних похибок титрування й виборі умов індикації кінцевої точки (КТ) застосовують розрахунки точок кривої титрування. Проте, як показав для кислотно-основного титрування Хегг (1950), ті ж результати простіше і зручніше одержати з КЛД, яку в свою чергу будують за простим алгоритмом практично без розрахунків. Ми узагальнили цей спосіб на інші випадки титрування, зокрема, на комплексометрію і редоксиметрію. Головна змінна - показник ліганду або електрону. У

точці еквівалентності (ТЕ) продуктами перетворень є переважачі форми (горизонтальні ділянки КЛД). З концентрацій інших форм звичайно лише дві набагато переважають решту. Їм відповідають зростаюча і спадаюча галузки під горизонтальними лініями КЛД. Логарифм модулю методичної похибки не переважає за абсолютною величиною ординати для найближчої похилої галузки. Логарифмові відносної похибки відповідає різниця між ординатами точки на похилій газузці й "точки системи" (ТС, точки перетину похилих і горизонтальних галузок).

Теорія титрування найскладніша для несиметричних кривих, що відповідають випадку різних стехіометричних коефіцієнтів у реакції між речовиною, що титрують, і титрантом. Для прикладу окислювально - відновлювального титрування  $S_2O_3^{2-} - I_3^-$  (рис. 2) у ТЕ рівноважні концентрації еквівалентів співпадають. Оскільки на графіках відкладено логарифми рівноважних концентрацій еквівалентів, ТЕ відповідає точка перетину ліній 1 і 3. Систематична складова похибки за модулем не переважає рівноважної концентрації реагенту (речовини, що титрують, або титранту), що знаходиться в надлишку.

На рис. 2. границі ре, що забезпечують систематичну складову відносної методичної похибки  $\delta < 0,003$ , відповідають абсцисам точок перетину горизонтальної прямої, що лежить на відстані  $\lg 0,003 = -2,5$  від точок системи (проведено пунктиром).

#### 4. ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ І СТИЖКОСТІ КОМПЛЕКСІВ

У нашому підході до побудови моделей рівноважних систем за експериментальними даними систематично застосовано величини, пов'язані з узагальненими буферними властивостями. Підхід, що включає діалог з ЕОМ, особливо важливий при інтерпретації експерименту для складних комплексів.

##### 4.1. Алгоритм вибору моделі

Побудова і підтвердження моделі за даними залежності від початкового складу системи властивості, що її реєструють для рівноважної системи, включає ступені:

1. Задаємо пробну гіпотезу про реакції в системі. У гіпотезу

включаємо відомості про попередньо вивчені й передбачувані нові реакції.

2. Для випробуваної моделі знаходимо невідомі константи рівноваги, що відповідають мінімумові залишкової дисперсії

$$s_0^2 = (n - p)^{-1} \sum_{k=1}^n w_k \Delta_k^2, \quad \Delta_k = y_k^e - y_k, \quad (4.1)$$

де  $n$  - число вимірних точок залежності склад - властивість,  $p$  - число констант, які визначають,  $w_k$  - статистична вага  $k$ -го вимірювання,  $\Delta_k$  - різниця між значеннями властивості  $y$  - що обчислене за моделлю й експериментальним (з верхнім індексом  $e$ ). На ступені 2 усуваємо надлишковість моделі, тобто виявляємо й виключаємо сорти частинок, що не впливають на якість апроксимації експерименту моделлю.

3. Перевіряємо адекватність моделі. Модель не є адекватною експериментові, якщо залишкова дисперсія звелюка чи замала за статистичними критеріями або є експериментальні точки з великими  $|\Delta_k|$ . Тоді міняємо гіпотезу про реакції в системі й переходимо до ступеню 2.

4. Якщо знайдено одну адекватну модель, плануємо і виконуємо експеримент для її підтвердження. Якщо їх декілька, то експеримент дозволить вибрати одну з них як вірну. Щоб вибрати план експерименту, застосовуємо імітаційне моделювання.

#### 4.2. Поповнення моделі новими частинками

Головна відмінність нашого підходу від методу "проб і похибок" - вибір частинок, залучення яких до моделі має обов'язково поліпшити опис експерименту в областях з великими  $|\Delta_k|$ . Для його успіху треба вміти передбачати вплив складу нової частинки на рівноважні концентрації й  $|\Delta_k|$ . Щоб зменшити ті  $|\Delta_k|$ , що виходять за межі похибок експерименту, необхідно поповнити стару модель новими частинками  $A_r$  - такими, залучення яких має змінити  $\Delta_k$  в напрямі до 0. Стехіометричний склад  $A_r$  необхідно визначати без нового розрахунку рівноваг. Напрямок впливу на  $\Delta_k$  будь-якої нової частинки визначаємо, застосовуючи узагальнені буферні властивості, оцінені з рівноважного складу, який раховано для старої моделі у процесі обчислення констант. Розгляньмо ту область плану експерименту, де  $|\Delta_k|$  великі (область пога-

ної апроксимації), і переважаючі компоненти одні й ті самі. Нехай  $y_r = -\ln [A_r]$ , де  $A_r$  - деяка частинка. За формулою (2.8)

$$d\Delta = d \ln [A_r^\#] = -d [A_r^\#] \sum_{j=1}^m v_j^\# \nu_j^\# r_j / [B_j^\#]. \quad (4.2)$$

Оскільки нового продукту раніше не було,  $d[A_r] > 0$ , і зі знаком  $|\Delta_R|$ , що коректується, має співпадати знак

$$Q = \sum_{j=1}^m v_j^\# \nu_j^\# r_j / [B_j^\#]. \quad (4.3)$$

Вплив нової частинки  $A_r$  на  $\ln [A_r]$  має значно зменшуватись в тих областях плану, де й стара модель задовільно описувала експеримент. Така різниця у впливі забезпечується автоматично, якщо розглядувана область поганої апроксимації збігається з максимумним виходом нової частинки в поповненій моделі. За межами області поганої апроксимації рівноважні концентрації деяких з переважаючих компонентів, що беруть участь в реакції одержання  $A_r$ , зменшуються. Щоб при цьому зменшилися  $[A_r]$ , бажано підбирати реакції з позитивними стехіометричними коефіцієнтами при переважаючих компонентах.

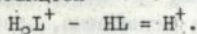
Таким чином, при поповненні моделі:

1. На основі розрахунків для старої моделі виділяємо області поганої апроксимації з однаковими наборами переважаючих компонентів.

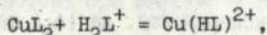
2. Для цих областей шукаємо таку реакцію (1.2), для стехіометричних коефіцієнтів якої (бажано позитивних) знаки величин (4.3) збігаються зі знаками  $\Delta_R$ .

Розглянемо типовий приклад поповнення моделі. Комплексоутворення міді(II) з d1-лізіном вивчено методом рН-метричного титрування. Пробна модель, що містить комплекси з непротонованими лігандами, виявилась неадекватною (рис. 3). Для її поповнення досліджуємо області 1 і 2.

В області 2 частинку  $A_r$  - іон водню - одержуємо з переважаючих компонентів за реакцією



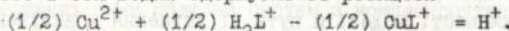
Для компенсації позитивних  $\Delta = \lg [H^+] - \lg [H^+]^0$  простіше за все ввести реакцію



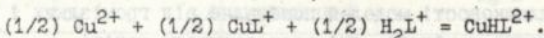
з позитивними стехіометричними коефіцієнтами й подавно позитив-

ною сумою  $Q$ .

В області 1 іон водню одержуємо за реакцією



В перших точках області  $\Delta_R < 0$ , у подальших  $\Delta_R > 0$ . Відповідна зміна знаку  $Q$  забезпечується реакцією



Залучення до моделі нових продуктів привело до адекватної моделі, тоді як у методі "проб і похибок" знадобився б перебір декількох варіантів моделей, що задані з апріорних хімічних припущень, при тому без гарантії успіху.

Рис. 3. Титрування розчину лізину,

$c(\text{H}_2\text{L}^+) = 0,011$  моль/л,

і міді,  $c(\text{Cu}^{2+}) =$

$= 0,005556$  моль/л,

розчином

$c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/л.

Криве - розрахунок

для моделі з непро-

тонованими комплек-

сами, точки - експе-

риментальні дані,

вертикальні лінії -

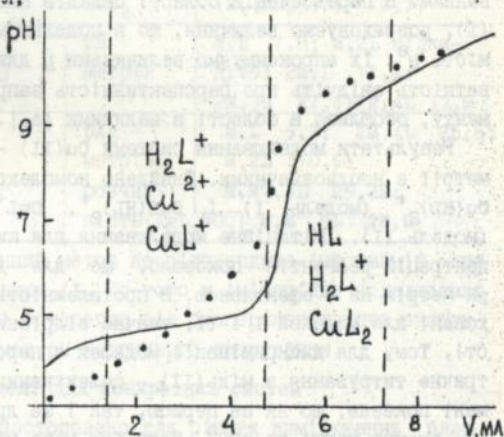
границі областей з

однаковими переважа-

ючими компонентами,

що вказані у відпо-

відній області.



#### 4.3. Обчислення констант і усунення надлишковості моделі

Константи стійкості продуктів реакцій обчислюємо за методом Гаусса-Ньютона (МГН). Необхідні похідні обчислюємо за виведеними нами вперше формулами (2.5). Це надійніше і зручніше застосованого раніше відношення кінцевих приростів.

Задачу найменших квадратів чисельно розв'язуємо за методом сингулярного розкладу. Цей метод встановлює, які логарифми констант неможливо виділити на фоні випадкових похибок експериме-

нту. Після збіжності ітерацій МГН розглядаємо оцінки усіх рівноважних концентрацій. При цьому однозначно встановлюється причина надлишковості моделі й путь її усунення - вилучення з моделі частинок, вплив яких на властивість не перевищує похибок експерименту в усіх точках плану. Розроблений нами метод усунення надлишковості моделей позбавляє від громіздких і не завжди ефективних прийомів, які застосовували раніше.

#### 4.4. Експерименти, що уточнюють і дискримінують моделі

Якщо адекватними експериментом виявилось декілька моделей, що відрізняються числом сортів і (або) складом комплексів, моделі слід дискримінувати, щоб вибрати одну вірну. Перспективність додаткових експериментів досліджуємо імітаційним моделюванням. В передбаченій області складів вибираємо одну з моделей (I), розраховуємо величини, що в подальшому використовуємо замість  $y^0$ . Їх апроксимуємо величинами  $y$  для моделі (II). Неадекватність свідчить про перспективність запропонованого експерименту, особливо в області з великими  $|\Delta_R|$ .

Результати моделювання системи  $\text{Cu(II)} - \text{HL}$  за даними рН-метрії є неоднозначними. Знайдено комплекси  $\text{CuL}^+$ ,  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CuHL}^{2+}$ ,  $\text{Cu(HL)}_2^+$  (модель I) і  $\text{CuL(HL)}_2^+$ ,  $\text{CuL}^+$ ,  $\text{CuHL}^{2+}$ ,  $\text{Cu(HL)}_2^{2+}$  (модель II). Імітаційне моделювання для широкого інтервалу концентрацій реагентів показало, що для дискримінації моделей рН-метрія не є ефективною. В протилежність цьому  $r_{\text{Cu}}$ , що розраховані для моделей I і II, значно відрізняються у лужній області. Тому для дискримінації моделей є перспективним потенціометричне титрування з мідь(II) - селективним електродом. Експеримент показав, що як за першою, так і за другою моделлю величини  $r_{\text{Cu}}$  значно менші за  $r_{\text{Cu}}^0$ . Потрібна нова модель, яку неможливо побудувати і тільки за результатами  $r_{\text{Cu}}$ -метрії, бо вони нечутливі до констант стійкості комплексів, що є спільними для моделей I і II. Проте у двох моделях саме для цих комплексів константи практично збіглися. Їх ввели як відомі при інтерпретації  $r_{\text{Cu}}$ -метрії. Нова модель включає 5 комплексів і є об'єднанням моделей I і II.

Традиційно при дослідженні комплексоутворення контролюють збіг моделей, що побудовані за даними різних методів. За нашими

Таблиця 2

Деякі з одержаних нами моделей систем з комплексоутворенням.  
(верхній індекс 'o' - органічна фаза)

Іони металів		Ліганди		Методи вимірювання	lg K
M	M'	L	L'		
Cu <sup>2+</sup>	-	аніон лізіну	-	pH, pCu	M,L 10,9; M,2L 15,3; M,HL 7,7; M,2HL 14,0; M,L,HL 14,9
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	ДФФ <sup>-</sup> ТВФ (на фоні H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	ТВФ	розподіл вода - CCl <sub>4</sub>	(M,H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> <sup>o</sup> ,2L) <sup>o</sup> 8,86; (ML <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> <sup>o</sup> ,(L') <sup>o</sup> ) <sup>o</sup> 2,15; (M,2L,(HLL') <sup>o</sup> ) <sup>o</sup> 9,3; (M,(HLL') <sup>o</sup> ) <sup>o</sup> 2,77
Co <sup>2+</sup>	-	аніон цистеїну	-	pH - метрія	M,L 7,8; M,2L відкинуто; 2M,L 11,4; 2M,3L 27,6; 2M,4L 33,8
Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Фенантролін	-	pAg - метрія, розчинність AgL <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	M,L 5,3; 2M,4L 26,6; M,2L 10,6; M,M',4L 25,22; M,M',5L 28,6

дослідженнями, часто інший метод не підтверджує інформацію про модель, а суттєво доповнює її. До того ж імітаційне моделювання у розглянутому прикладі остерегло від безперспективного експериментального перебору умов pH-метричного титрування.

#### 4.5. Моделі для конкретних систем

Наш підхід успішно застосовано для різних вимірюваних властивостей до великої кількості систем. Деякі з них використано при створенні металобуферів. Для даних з літератури уточнено дискусійні моделі, усунуто їх надлишковість. Частина розрахунків пов'язана зі спільними роботами з експериментаторами різних наукових шкіл і з власними експериментами. Знайдено комплекси: багатоядерні HL<sup>-</sup>, HL<sub>2</sub><sup>3-</sup>, H<sub>3</sub>L<sub>3</sub><sup>3-</sup>, HL<sub>3</sub><sup>5-</sup>, L<sub>3</sub><sup>6-</sup>, де L<sup>2-</sup> = HVO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ag<sub>2</sub>Phen<sub>4</sub><sup>2+</sup>, де Phen - Фенантролін; різнометальні AgCdPhen<sub>4</sub><sup>3+</sup> і AgCdPhen<sub>5</sub><sup>3+</sup>; різнолігандні Cu(НА)(НЕ)<sup>3+</sup> і Cu(НА)E<sup>2+</sup>, де НА - діамінопропіонова кислота, E- її метиловий ефір, а також екст-

Таблиця 3.

Найважливіші методи розрахунку рівноваг (знаком \* позначено ті, що розроблено або модифіковано стосовно до розчинів у наших роботах).

Умови	Обмеження для проміжних результатів ітерацій			
	без обмежень	умови рівноваги	матеріальний баланс	наперемінно (проекції)
Для реакцій			Нафталь (1961) * Круїз (1964)	Титов (1980) Євері (1982)
Для компонентів	Уайт та ін. (лінійне програмування, 1958)	* Брінклі (1946-47)	* Уайт та ін. (Ньктона з обмеженнями, 1958)	* Наш метод (1984)

раговані комплекси уранілу з дибутилфосфатом (ДФФ) і трибутилфосфатом (ТБФ). Декілька характерних прикладів наведено в табл. 2. З власних досліджень найбільш цікаве пов'язане зі створенням  $\text{Ag(I)} - \text{Cd(II)} - \text{Phen}$  буферної системи, для якої відома з літератури модель виявилась непридатною. Експеримент включав вибір перспективного методу (раг - потенціометрія), одержання нетривіальної моделі, перевірку результату незалежним методом (за розчинністю  $\text{AgPhen}_2\text{NO}_3$  при різних  $[\text{NO}_3^-]$ ). Існуючі традиційні уявлення про фенантролін як хелатоутворюючий ліганд не дозволяли включити до списку вихідних комплексів для методу "проб і похибок" двоядерний комплекс, мабуть, з мостиковими зв'язками у фенантроліну.

### 5. РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ

Розрахунок рівноважного складу є допоміжним при розрахунку кількісних характеристик буферних властивостей. У той же час буферні властивості використовують у багатьох методах розрахунку. Ми приділили увагу розвитку загальних методів - придатних для хімічних систем з довільною кількістю реагентів і реакцій довільної стехіометрії.

### 5.1. Класифікація загальних методів

Досліджуючи і співставляючи різні загальні методи розрахунку рівноваг, ми розробили їх класифікацію за двома ознаками - зас-тосованих співвідношень матеріального балансу (1.5 або 1.7) і обмеженнями для проміжних результатів ітерацій. Основні методи зведено у табл. 3. Опишемо коротко найбільш перспективні.

### 5.2. Модифікація методу Брінклі для розчинів

Ця модифікація - розв'язок системи рівнянь (1.8) методом Ньютона - включає такі ступені:

1. Завдати початкове наближення величин  $b_l$ .
2. Обчислити за формулою (1.6) рівноважні концентрації.
3. Обчислити матрицю (2.2), а з неї - матрицю (2.3).
4. Знайти нове наближення для величин  $b_l$ ,

$$b_{l \text{ нов}} = b_l + \sum p_{lj} \Delta_j. \quad (5.1)$$

де  $\Delta_j$  - різниця між правою і лівою частиною (1.8).

5. Припинити розрахунок, якщо

$$\sum_{l=1}^m |b_{l \text{ нов}} - b_l| \cdot \sum_{j=1}^m |\Delta_j| \quad (5.2)$$

менші за задані малі величини, інакше перейти до ступеню 2.

Наш алгоритм здобув широке визнання, обумовлене його швидкою збіжністю й легкістю реалізації на ЕОМ у невеликій підпрограмі. Нами доведено його теоретичну збіжність з довільного наближення. Через обмежену точність представлення чисел у ЕОМ він при невдалому початковому наближенні може відмовити. Важлива перевага методу - розрахунок одночасно з рівноважним складом узагальнених буферних властивостей. Для розрахунку рівноваги розчину з твердою фазою відповідну їй речовину включають у компоненти, відповідно перетворюючи величини, що входять у формулу (1.9). При можливості утворення різних твердих фаз доводиться змінювати варіанти їх вибору, і алгоритм істотно ускладнюється.

### 5.3. Проекційний метод і модифікація методу Уайта

Ми не будемо докладно описувати ці алгоритми. Вони з першого ступеня відрізняються від методу Брінклі тим, що початкове наближення слід задавати для усіх  $[A_l]$ . Якщо  $[A_l] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л для всіх  $l$ , то збіжності досягаємо практично завжди, тобто вибір  $[A_l]$  більш безпечний, ніж логарифмічних величин  $b_l$  у методі

Брінклі. Метод Уайта використовував екстремум термодинамічного потенціалу як умову рівноваги. Мета нашої модифікації - ввести замість цієї умови ЗДМ, звичний при теоретичному описі хімії розчинів. На цьому прикладі ми показали, що для наших задач тип умов рівноваги менш істотна класифікаційна ознака, ніж використані у табл. 3. Оскільки метод Уайта збігається повільно з далеких початкових наближень, ми запропонували алгоритм вибору наближення, що прискорює збіжність.

Розроблений нами проєкційний метод через необхідність почергового задоволення двох умов реалізується дещо складніше за метод Брінклі. Незважаючи на це, завдяки легкості вибору початкового наближення, швидкої збіжності й побіжного розрахунку матриці буферності, він посів у наших роботах чільне місце при розрахунках на ЕОМ.

#### 5.4. Модифікація методу Круїза

Сутність методу - розв'язок за методом Зейделя системи рівнянь (1.3), в які підставлено рівноважні концентрації (1.6), для невідомих  $x_i$ , відносно малих, якщо вибрані переважаючі компоненти. Порівняно з вихідним методом наша модифікація пристосована до рівноваг у розчинах, спрощено перехід до переважаючих компонентів, для прискорення збіжності частіше контролюються умови переважання. Переваги методу: швидка збіжність; відсутність обернення матриць і малі похибки округлення, оскільки на кожній ступені розв'язується одне рівняння з одним невідомим; простота розрахунків у системі з багатьма ймовірними донними фазами. Недоліки: доводиться обчислювати окремо узагальнені буферні властивості (в разі необхідності); програма відносно громіздка.

#### 5.5. Системи з частково заданим рівноважним складом

Виникають задачі розрахунку рівноважного складу в системах з уже заданими однією або декількома рівноважними концентраціями. При цьому деякі початкові концентрації також підлягають розрахунку. Реагенти, рівноважні концентрації яких задані, включаємо до компонентів.

Більш прості задачі, в яких невідомі загальні концентрації тих компонентів, рівноважні концентрації яких задані. Для них

корисним є прийом - об'єднання в клас еквівалентності на множині хімічних форм таких  $A_i$ , що взаємно перетворюються через приєднання або відщеплення компонентів з заданими рівноважними концентраціями. Роботи з такими класами відповідає апарат умовних констант ЗДМ. Для розрахунків застосовують описані раніше методи, але лише відносно компонентів з невідомими рівноважними концентраціями і класів еквівалентності як продуктів. Розмір задачі знижується, а з ним і об'єм обчислень. Після розрахунку рівноважного складу обчислюємо невідомі загальні концентрації компонентів з відповідних рівнянь балансу. Нами виведено формули, що зв'язують активності і коефіцієнти активності класів еквівалентності і форм, що входять в їх склад.

Більш складні вельми важливі, зокрема у аналітичній хімії, задачі з фіксованою рівноважною концентрацією однієї (тієї, що маскують) речовини і невідомою початковою концентрацією іншої (маскуючого реагенту). Тут можливі як неоднозначність, так і відсутність рішення. Нами розроблено загальний спосіб рішення таких задач на основі методів Брінклі, проєкційного або Уайта. Маскуючий реагент при цьому також залучаємо до компонентів. Розв'язуємо систему (1.8) з виключеним рівнянням, що містить невідому  $t_j$  для реагенту. Матриці Якобі тут несиметричні. Після збігу ітерацій обчислюємо з раніше виключеного рівняння концентрацію маскуючого реагенту. Запропоновано також модифікацію методу Круїза як для ЕОМ, так і для ручного розрахунку. Указані методи поширено на задачі розрахунку умов, що забезпечують задане світлопоглинання, ступінь екстракції, окислення тощо, а також розрахунку однієї невідомої константи ЗДМ за виміряною рівноважною концентрацією однієї з речовин.

### 5.6. Модифікація методу Круїза для ручного розрахунку

У нашій монографії (1980) розроблено метод ручного розрахунку рівноваг, що узагальнює на довільне число реакцій метод М.П.Комаря (1955). Щоб скласти реакції, застосовані у методі, потрібно уявлення про переважаючі компоненти. Реакції записуємо у звичній формі, звертаючи увагу при розрахунках на знаки коефіцієнтів реакції (1.1). Алгоритм:

1. Зсувом деяких реакцій на максимальні  $x_i$  досягти того, щоб найбільшими стали оцінки концентрацій переважаючих компонентів.

2. Перетворити реакції так, щоб загальними учасниками рієних реакцій були лише переважаючі компоненти.

3. Оцінити  $x_i$  з алгебраїчних рівнянь для окремих реакцій; з їх допомогою перейти до проміжного наближення, де усі  $[A_i] \neq 0$ .

4. Уточнити рішення за методом Зейделя. Реакції розглянути почергово (за циклом). Якщо концентрації продукту і переважаючих компонентів близькі, поправку до  $x_h$  обчислити за формулою

$$\Delta x_h = 2,3(\lg K_h - \lg Q_h) / \sum \alpha_{ht}^2 / [A_t], \quad (5.3)$$

де  $K_h$  - константа ЗДМ реакції (1.1),

$$\lg Q_h = \sum \alpha_{ht} \lg(c(A_t)); \quad (5.4)$$

в протилежному разі поправку обчислити за формулою

$$\Delta x_h = (c(A_k) - [K_h \prod_{t \neq k} c(A_t)]^{-\alpha_{ht}/\alpha_{hk}}) / \alpha_{hk}, \quad (5.5)$$

Як приклад у табл. 4 наведено розрахунок рівноважного складу  $Ag^+$ -буферу в околі ТС, розташованої на рис. 1 зліва, яка відповідає оптимальній буферній ємності, що знайдено у розділі 3.1. Відповідні наближені початкові концентрації переважаючих компонентів - це вихідний склад у розрахунках, отже ступінь 1 тут уже виконано. Перетворення, що відповідає ступеню 2, представлено як сумування вихідних реакцій, інформація про які наведено у табл. 1. Відповідно оцінкам за рис. 1 обираємо черговість розгляду реакцій - спочатку з більшими, а потім з меншими виходами продуктів. За цією черговою наведено реакції у табл. 4. Реакції розглядаємо багаторазово: номер ітерації вказано зліва від рядків концентрацій. Ступеню 3 відповідає номер 0, решта номерів - ступеню 4. У кожній парі рядків верхній містить вихідні, нижній - уточнені концентрації. Зправа у рядках записано проміжні результати розрахунків за формулами (2.3) - (2.5), при чому концентрації, що обчислюють за ЗДМ у формулі (2.5), виділено курсивом. Результат для останньої ітерації використано при теоретичному дослідженні буферу.

## 5.7. Графічні зображення

Хоча Хегг дав типові приклади побудови і використання дуже зручного графічного зображення важливих функціональних залежностей для систем з частково заданим рівноважним складом - КЛД,

Розрахунок рівноважного складу Ag-Cd-L буфера, де L - тіосульфат (заряди частинок випущено)

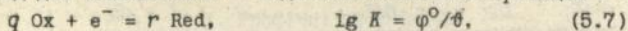
1	$CdL_2$	=	$Cd + 2L$	-5,9		
1	$Cd + L$	=	$CdL$	3,88		
<hr/>						
	$CdL_2$	=	$CdL + L$	-2,02		
0	{	0,0090	0,0142	0	в квадратного рівняння $x = 0,0032$	
		0,0058	0,0174	0,0032		
1	{	0,0072	0,0154	0,0032	-2,165	$\Sigma = 516$
		0,0066	0,0160	0,0038	0,145	$\Delta x = 6 \cdot 10^{-4}$
2	{	0,0058	0,0162	0,0038	-1,974	$\Sigma = 497$
		0,0060	0,0160	0,0036	-0,046	$\Delta x = -2 \cdot 10^{-4}$
<hr/>						
1	$AgL_2$	=	$Ag + 2L$	-13,77		
1	$Ag + L$	=	$AgL$	10,60		
1	$CdL + L$	=	$CdL_2$	2,02		
<hr/>						
	$AgL_2 + CdL$	=	$CdL_2 + AgL$	-1,15		
0	{	0,0038	0,0174	0,0058	0	$x = 8 \cdot 10^{-4}$
		0,0030	0,0166	0,0066	$8 \cdot 10^{-4}$	
1	{	0,0030	0,0160	0,0060	$8 \cdot 10^{-4}$	$\Delta x \approx -2 \cdot 10^{-4}$
		0,0032	0,0162	0,0058	$5,7 \cdot 10^{-4}$	
2	{	0,0032	0,0160	0,0060	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$\Delta x \approx 0$
		0,0032	0,0160	0,0060	$6,0 \cdot 10^{-4}$	
2	$CdL$	=	$Cd + L$	-3,88		
1	$Cd + 2L$	=	$CdL_2$	5,9		
<hr/>						
	$2CdL$	=	$CdL_2 + Cd$	-1,86		
0	{	0,0166	0,0066	0	$x = 6 \cdot 10^{-4}$	
		0,0154	0,0072	$6 \cdot 10^{-4}$		
1	{	0,0162	0,0058	$6 \cdot 10^{-4}$	$\Delta x \approx 0$	
		0,0162	0,0058	$6,2 \cdot 10^{-4}$		
2	{	0,0160	0,0060	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$\Delta x \approx 0$	
		0,0160	0,0060	$5,9 \cdot 10^{-4}$		
<hr/>						
1	$AgL_2$	=	$Ag + 2L$	-13,77		
2	$CdL + L$	=	$CdL_2$	2,02		
<hr/>						
	$AgL_2 + 2CdL$	=	$2CdL_2 + Ag$	-9,73		
2	{	0,0032	0,0160	0,0060	0	$pAg = 11,37$
		0,0032	0,0160	0,0060	$4,2 \cdot 10^{-12}$	

алгоритм їх побудови не було сформульовано. Це стало на заводі широкому застосуванню КЛД. Ми показали, що графіки на КЛД логарифмів рівноважних концентрацій від показника  $pL$  ("головної змінної", найчастіше  $L$  - ліганд) є загальні асимптотичні залежності, наближено лінійні, і розробили алгоритм побудови КЛД:

1. На основі констант ЗДМ обчислити значення головної змінної на границях областей переважання окремих хімічних форм.
2. Нанести на діаграму точки системи (ТС) - з логарифмом загальної концентрації комплексоутворювача як ординати і абсцисами, що відповідають границям областей переважання.
3. Наближений графік для форми  $ML_R$  в області її переважання зобразити відрізком з кінцями у ТС на границях області. Для форми, що не має області переважання, включити у наближений графік ТС, що відокремлює області переважання форм, найближчих за складом до розгляданої.
4. В області переважання інших форм продовжити графік безперервною ламаною. Тангенс кута нахилу кожного відрізка ламаної дорівнює різниці стехіометричних індексів при  $L$  для форми, що переважає у відповідній області, і форми  $ML_R$ . Кінці відрізка - на границях областей (під ТС).
5. В разі необхідності уточнення графіків замінити злами плавними спряженнями. Спряження проходять нижче зламу на  $\lg J$ , де  $J$  - число форм, концентрації яких великі для ТС, що відповідає зламу.

Як приклад на рис. 1 зображено КЛД для системи  $Ag^+ - Cd^{2+} - S_2O_3^{2-}$ , що використана для дослідження перспективної срібло(I) буферної системи (див. розділ 2). ТС відповідають логарифмам ступінчатих констант стійкості. Ступінь 4 виконано тільки для графіка  $\lg [Ag^+]$ , важливого для попередньої оцінки властивостей буфера.

Ми створили алгоритм побудови КЛД для комплексів різної ядерності відносно  $M$ . Прикладом є напівреакції (2.15). Загальний вигляд для окислювально - відновливальних напівреакцій -



де  $Ox$  і  $Red$  - окислена і відновлена форми,  $\varphi^0$  - стандартний потенціал,  $\vartheta$  - множник Нернста. Як функції на КЛД розглядаємо логарифми рівноважних концентрацій еквіваленту,

$$\lg [q \text{Ox}] = \lg \left(\frac{1}{q}[\text{Ox}]\right), \lg [r \text{Red}] = \lg \left(\frac{1}{r}[\text{Red}]\right). \quad (5.8)$$

Тоді горизонтальні галузки обох графіків логарифмів рівноважних концентрацій еквіваленту, що проводять на ступені 3 алгоритму побудови КЛД, проходять на одній висоті  $\lg c$ , де

$$c = [q \text{Ox}] + [r \text{Red}].$$

Абсциса ТС залежить від  $c$ ,

$$pe = (\lg K - r \lg r + q \lg q) + (q - r) \lg c. \quad (5.9)$$

Формулювання ступенів 4 і 5 загального алгоритму побудови КЛД змінюються (приклад побудови розглянуто на рис. 2):

4. В області переважання інших форм продовжити графік неперервною ламаною. Тангенс кута нахилу кожного відрізка ламаної дорівнює числу частинок головного компонента В, які потрібно приєднати до однієї частинки досліджуваної форми, щоб перетворити її у форму, що переважає на відповідному інтервалі рВ. Кінці відрізка - на границях областей (під ТС).

5. В разі необхідності уточнення графіків замінити злами плавними спряженнями. Для реакції (2.13) точка перетину криволінійних спряжень відхиляється від точок зламу ламаних в напрямку ординати на 0,3 вниз і в напрямку абсциси на 0,3  $|q-r|$  в бік більш пологої галузки графіку.

#### ПІДСУМКИ

1. Введено поняття узагальнених буферних властивостей як чутливості рівноважного складу до впливів на систему (змін початкових концентрацій реагентів і констант рівноваги). В узагальненій теорії буферної дії показано центральну роль матриці буферності, що складається з часткових похідних логарифмів рівноважних концентрацій компонентів по їх загальних концентраціях.

2. Запропоновано зручні й надійні орієнтовані на ЕОМ методи розрахунку узагальнених буферних властивостей, засновані на дослідженні системи рівнянь матеріального балансу і закону дії мас апаратом неявних функцій.

3. Щоб швидко і наочно оцінювати залежності буферних властивостей від складу системи, запропоновано наближені розрахункові та графічні методи.

4. Розроблено загальний підхід до вибору складу метало- і ліганд-буферних систем зі заданими характеристиками (зокрема,

pH- нечутливих металобуферів); підхід застосовано до вибору оптимальних складів  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  і  $\text{Cd(II)}$ - буферів для перевірки іоноселективних електродів в широкому інтервалі значень рН.

5. Вперше запропоновано заснований на узагальнених буферних властивостях систематичний підхід до моделювання рівноваг у складних системах, що дозволяє теоретично обгрунтовано планомірно змінювати гіпотези про число сортів і стехіометричний склад комплексів в напрямку швидкого підвищення адекватності моделі. У межах підходу обгрунтовано правила (а) відкинення реагентів, що не представлені в системі; (б) вибору стехіометричного складу комплексів, поповнення якими незадовільної моделі гарантовано поліпшить опис експерименту; (в) планування експериментів для уточнення констант рівноваг.

6. Побудовано і підтверджено моделі для ряду систем з утворенням комплексів, у тому числі багатоядерних, з протонованими лігандами, різнолігандних і різнометальних.

7. Розроблено метод оцінки похибок розрахованих значень рівноважних концентрацій і констант рівноваг.

8. Досліджено задачі вибору умов маскування (забезпечення заданих рівноважних концентрацій деяких частинок, розчинності, ступеню екстракції, загального вкладу в адитивний аналітичний сигнал). Створено загальні методи розрахунку рівноваг у системах з частково заданим рівноважним складом як основу розрахунків умов маскування. Методи включають розрахунок узагальнених буферних властивостей систем з частково заданим рівноважним складом.

9. Розроблено новий проекційний метод розрахунку рівноважного складу розчинів, екстракційних й іонообмінних систем. Метод мало чутливий до вибору початкового наближення рівноважних концентрацій.

10. Для швидкого і точного розрахунку рівноваг у системах довільної складності розроблено метод ручного розрахунку, заснований на почерговому зсуві хімічних реакцій. Запроваджуючи цей метод поряд з графічними, створено єдину нову методичну базу викладання теоретичних основ рівноваг в учбовому процесі.

11. Сформульовано алгоритм побудови концентраційно-логіриф-

мічних діаграм, який можна застосовувати для реагентів як з постійною, так і зі змінною ядерністю.

12. Розроблено простий графічний метод оцінки похибок і вибору умов індикації для різних видів титрування.

13. Розроблено чисельно стійкі алгоритми і комплекс програм для ЕОМ, що забезпечують розрахунок рівноважного складу розчинів, узагальнених буферних властивостей і побудову моделей рівноважних систем.

14. Для розрахунку рівноваг у розчинах відібрано і модифіковано наперспективніші методи - Брінклі, Круїза, Уайта. Виявлено оптимальні галузі їх застосування, переваги і недоліки.

#### ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ

1. Математические вопросы исследования химических равновесий. - Томск: Изд-во Томск. ун-та. - 1978. - Г.1 и 4.
2. Бугаевский А.А. Расчет химических равновесий в растворе. - Харьков: Вища школа. - 1980. - 135 с.
3. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций // Математика в химической термодинамике. - Новосибирск: 1980. - С. 20-36.
4. Кружлов В.О., Бугаевский А.А. Развитие метода Бринкли для решения прямых и обратных задач равновесной химии // Там же. - С. 36-47.
5. Бугаевский А.А. Планирование эксперимента при исследовании равновесий в растворах // Там же. - С.164-176.
6. Бугаевский А.А. Основы математического описания и расчет состава равновесных химических систем // Физика молекул. - 1981. - Т. 25, вып. 10. - С.97-134.
7. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. К определению состава и устойчивости полиядерных комплексов в растворах // Проблемы современной химии координационных соединений. - 1989, Вып.9. - Изд-во Ленинградск. ун-та. - С.52-65.
8. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria // *Analyt. Chim. Acta.* - 1991. - V.249. - P. 353-365.
9. Бугаевский А.А. Аналогии буферной емкости в протонных равновесиях // Журн. физ. хим. - 1969. - Т. 43, вып. 7. - С. 1859-

10. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в сложных системах. 3. Применение координат реакций для вычисления равновесного состава систем любого типа // Журн. аналит.хим.- 1970.- Т. 25.- Вып.3.- С.405-411.
11. Мулина Т.П., Рудная Л.Е., Бугаевский А.А. Расчет равновесий в сложных системах. 4. Оценка буферных свойств системы // Там же.- Вып. 4.- С.642-647.
12. Бугаевский А.А., Мулина Т.П., Рудная Л.Е. Расчет равновесий в сложных системах. 5. Начальная концентрация вещества, обеспечивающая заданную его равновесную концентрацию // Там же.- Вып. 12.- С. 2261-2266.
13. Рудная Л.Е., Бугаевский А.А., Мулина Т.П. Расчет равновесий в сложных системах. 6. Расчет равновесной концентраций вещества при специальном условии, заданном для другого вещества // Там же.-1971.- Т. 26, Вып.1.- С. 5-11.
14. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на ЭЦВМ // Там же.- Вып. 2.- С. 205-210.
15. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в сложных системах. 7. Выбор начального приближения // Там же.- Вып.12.- С. 2277-2283.
16. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. Расчет равновесного состава экстракционных систем и связанных с ним величин на ЭЦВМ // Там же.- 1972.- Т. 27, Вып.2.- С. 225-229.
17. Бугаевский А.А., Рудная Л.Е., Мулина Т.П. Расчет равновесий в сложных системах. 8. Влияние ошибок в начальных концентрациях на точность результатов расчета равновесного состава // Там же.- Вып.9.- С. 1675-1679.
18. Мулина Т.П., Бугаевский А.А., Рудная Л.Е. Расчет равновесий в сложных системах. 9. Передача ошибок от констант закона действия масс к равновесным концентрациям // Там же.- С. 1680-1686.
19. Мулина Т.П., Рудная Л.Е., Бугаевский А.А. Изменение буферных свойств при введении новой реакции // Вестник Харьковского ун-та, 1974, сер. хим., вып. 5, С. 70-73.
20. Нгуен ван Бао, Бугаевский А.А., Мулина Т.П. и др. Буферность при независимых переменных, включающих равновесную

концентрация или растворимость // Там же. - с.65-70.

21. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Использование метода Бринкли для расчета концентрации реактива // Зав. лаб. - 1975. - Т. 41, С.343-345.

22. Мулина Т.П., Бугаевский А.А. Общий метод вычисления неизвестной константы комплексообразования из измерений растворимости или равновесной концентрации в сложных системах // Журн. неорг. хим. - 1975. - Т. 20, - Вып.5. - С. 1155-1158.

23. Бугаевський О.А., Снівак І.С. Щодо розрахунку іоноосмінних і доннанівських рівноваг на електронних обчислювальних машинах (ЕОМ) // Доповіді АН УРСР - 1976, Сер. Б. - С. 137-139.

24. Bugaevsky A.A., Nikishina L.E. On the analytical method of calculating the derivatives of equilibrium concentrations // Talanta. - 1981. - vol. 28, No. 12. - P.977.

25. Бугаевский А.А. Линейно-алгебраическое описание стехиометрии равновесных систем // Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982. - С. 3-10.

26. Бугаевский А.А. Новый проекционный метод расчета равновесного состава растворов // Доклады АН СССР. - 1984. - Т. 274, No.1. - С. 94-96.

27. Бугаевський О.А., Холін Ю.В. Вибір початкового наближення для ітеративних методів розрахунку рівноважного складу хімічних систем // Доповіді АН УРСР., Сер. Б. - 1984. - No.5, С. 31-32.

28. Бугаевский А.А. Два подхода к аксиоматике стехиометрии равновесных систем // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: 1985. - С.4-9.

29. Бугаевский А.А. Буферные свойства растворов // Там же. - С. 42-49.

30. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Применение метода Уайта для расчета равновесного состава растворов // Укр.хим. журн. - 1985. - Т.51. - С. 357-361.

31. Бугаевский А.А., Пржедо В.В., Хищенко Н.А. и др. Выбор состава металлбуферных систем // Журн. аналит. хим. - 1985. - Т.40. Вып.8. - С. 1381-1386.

32. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции радиоактивного элемента между фазами // Радиохимия, 1985. - Т.27. - No.5. - С.594-597.

33. Бугаевский А.А. Исследование погрешностей симметричных титрований // Журн. аналит. хим. - 1985. - Т.40, Вып.10. - С. 1942-1948.

34. Бугаевский А.А., Холм Ю.В. К выбору метода расчета равновесного состава растворов // Журн. прикл. хим. - 1986. - Т.59, С. 2360-2364.

35. Бугаевский А.А., Холм Ю.В. Выбор адекватной модели равновесной системы // Журн. неорг. хим. - 1986. - Т.31, С. 3011- 3015.

36. Бугаевский А.А., Холм Ю.В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами. Сообщ. II. Способ повышения адекватности модели // Радиохимия. - 1987 - Т.29, - No. 1- С. 29- 32.

37. Бугаевский А.А., Логина А.П. Исследование погрешностей несимметричных титрований посредством концентрационно-логарифмических диаграмм // Журн. аналит.хим. - 1987. - Т.42. - С. 1610-1615.

38. Бугаевский А.А., Мерный С.А., Холм Ю.В. Согласование моделей комплексообразования в системах, содержащих один и несколько видов лигандов // Изв. вузов, химия и хим. технология. - 1987. - Т.30, No.11. - С. 28-31.

39. Мерный С.А., Холм Ю.В., Бугаевский А.А. Имитационное моделирование при выборе условий эксперимента по дискриминации гипотез о составе комплексных соединений в растворе // Вестн. Харьк. ун-та. Электрохимия. Ионные равновесия. - 1988. - С.38-42.

40. Логина А.П., Качевская С.А., Кравченко В.А., Бугаевский А.А. Металлобуферные системы на основе НТА и ЭДТА // Комплексоны и комплексоны. Калинин: 1988. - С. 17-22.

41. Бугаевский А.А., Дилаверани Е., Логина А.П. и др. Термодинамика взаимодействия  $4d^{10}$ -ионов с 1,10-фенантролином в водных растворах // Журн. физ. хим. - 1989. - Т.63, Вып.11. - С. 2881-2887.

42. Бугаевский А.А., Дилаверани Е., Логина А.П. и др. Гомогенные  $Ag^+$  - буферные растворы на основе тиосульфата для проверки  $Ag$ -метрических цепей // Журн. аналит. химии. - 1989. - Т.44, No.9. - С.1647-1650.

Підв. до друку 28.05.08. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір друк. Друк офсетний.  
Умовн. друк. арк. 2,0. Умовн. фарбо-відб. 0,3. Облік-вид. арк. 1,1.  
Тираж 100 прим. Зам. № 1184. Безплатно.

---

Харківське орендне поліграфічне підприємство.  
310993, Харків, вул. Свердлова, 115.

463800

AB 28.015

**AB 28.015**