

Ю.В.Холин

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В
РАСТВОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КРЕМНЕЗЕМОВ:**

*содержательные модели,
математические методы и
их приложения*

Харьков
Фолио
2000

ББК 24.46
X 71
УДК 541.121/123+541.49: 51

Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

ISBN 966-03-0792-6

Монография посвящена развитию количественного физико-химического анализа как важнейшего метода исследования равновесий комплексообразования. Обсуждены теоретические основы, вычислительные аспекты, планирование и интерпретация результатов эксперимента. Описаны современные методы анализа данных, позволяющие повысить достоверность выводов о составе и устойчивости комплексов в сложных системах, а также средства экспертизы и систематизации результатов количественного физико-химического анализа. Рассмотрены протолитические равновесия и равновесия комплексообразования на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных органическими основаниями, кислотами и амфолитами.

Книга предназначена для специалистов в области физической химии, теории анализа данных и хемометрии, химии поверхности и координационной химии, может быть использована преподавателями и студентами вузов.

Ил. 94, табл. 75, библиогр. 515 назв.

Рецензенты:

В.И.Лебедь, доктор химических наук (физическая химия), профессор
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, заведующий кафедрой
физической химии

В.А.Тертых, доктор химических наук (физическая химия), профессор
Институт химии поверхности НАН Украины

Ю.Я.Фиалков, доктор химических наук (физическая химия), профессор
Национальный технический университет «Киевский политехнический институт»,
профессор кафедры физической химии

В.К.Яцимирский, доктор химических наук (физическая химия), профессор
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, заведующий кафедрой
физической химии

*Рекомендовано к печати Ученым Советом
Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина*

X $\frac{170800000 - 074}{2000}$ Без объявл.

ISBN 966-03-0792-6

© Холин Ю.В., 2000

ОТ АВТОРА

Построение модели сложной равновесной системы напоминает распутывание детективной загадки: по неполным, часто зашумленным данным нужно достоверно реконструировать происходившие события. И если Шерлок Холмс мог воспользоваться лишь лупой да измерительной линейкой, то современные сыщики располагают обширным арсеналом технических средств. Так и у исследователей сложных равновесных систем появились новые орудия, недоступные нашим предшественникам. Важнейшее из них – это компьютерно ориентированные методы, изменяющие не просто вычислительную схему, но саму методологию обработки результатов измерений. В данной монографии автор постарался показать, сколь кардинально меняются подходы к моделированию равновесных систем благодаря внедрению методов теории анализа данных, включая робастное оценивание, перекрестную оценку достоверности и регуляризацию некорректно поставленных задач.

Основное внимание уделено в книге теории и практике моделирования равновесий на поверхности комплексообразующих химически модифицированных кремнезёмов (КХМК). Исследование этих процессов – одна из задач нового перспективного научного направления, названного академиком С.В. Волковым «гетерогенной-гетерофазной координационной химией». Перенос на КХМК методик, традиционных для гомогенных систем, потребовал решения многочисленных теоретических, методологических и вычислительных проблем. В результате обоснованы способы количественного описания протолитических равновесий и равновесий комплексообразования на поверхности КХМК и получен обширный массив данных о константах равновесия реакций с участием привитых лигандов. Систематизация и обобщение полученной информации позволяет судить об особенностях реакций на поверхности КХМК по сравнению с подобными реакциями в растворах.

Автор надеется, что представленные в книге результаты будут полезны как специалистам по теории моделирования равновесных систем, так и химикам, изучающим процессы на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. Мне также хотелось бы, чтобы новые подходы к построению и доказательству моделей комплексообразования шире внедрялись в практику исследований. Надеюсь, помещенное в приложение подробное описание программы CLINP 2.1 будет этому способствовать.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность рецензентам проф. В.И. Лебедю, проф. В.А. Тертых, проф. Ю.Я. Фиалкову и проф. В.К. Яцимирскому за многостороннюю и обнадеживающую поддержку, ценные советы и помощь. Я глубоко благодарен моему учителю проф. А.А. Бугаевскому, внесшему решающий вклад в формирование моего научного мировоззрения. Я признателен своему другу проф. В.Н. Зайцеву, первым познакомившему меня с миром химически модифицированных кремнезёмов, за многолетнее плодотворное сотрудничество. Не могу не поблагодарить своих друзей и учеников к.х.н. С.А. Мерного и к.х.н. Д.С. Коняева за действенную поддержку в решении проблем, обсуждаемых в монографии. Я высоко ценю помощь к.х.н. О.А. Жикола, внимательно прочитавшего рукопись и сделавшего множество полезных замечаний. Я искренне признателен всем коллегам по химическому факультету Харьковского университета и вне его, вдохновлявшим и поддерживавшим мою работу. Нелишне заметить, что ее успешному выполнению способствовала финансовая поддержка Международной Соросовской научно-образовательной программы (гранты АРУ 063110, АРУ 073114, YSU 083061) и международной ассоциации ИНТАС (грант 94-252). Я глубоко признателен А.В. Красовицкому, генеральному директору издательства «Фолио», за научное сотрудничество и помощь в издании монографии.

С благодарностью приму все замечания и отклики.

Ю. Холин

Список основных обозначений

| | | | |
|-------------------|---|--------------------|--|
| АМХ | аминометилхинолин | H | матрица Гессе |
| АДФК | аминодифосфоновая кислота | I | ионная сила раствора |
| АС | адсорбционный слой | I | единичная матрица |
| АФК | аминофосфоновая кислота | J | матрица Якоби |
| АЦЛ | ацетонитрил | K | константа равновесия |
| АЦН | ацетон | s | среднее квадратическое (стандартное) отклонение |
| БФГА | N-бензоил-N-фенилгидроксиламин | s_r | относительное среднее квадратическое (стандартное) отклонение |
| ДМС | диметилсульфоксид | s_0^2 | остаточная дисперсия |
| ДМФ | диметилформамид | \tilde{s}_0^2 | дисперсия кросс-валидации |
| ДЭС | двойной электрический слой | t | общая концентрация компонента |
| ЗДМ | закон действия масс | V | объем раствора |
| КФХА | количественный физико-химический анализ | W | матрица статистических весов |
| КХМК | комплексобразующий химически модифицированный кремнезем | w_k, w_{lk} | статистические веса |
| МЕТ | метанол | α_{li} | фактор интенсивности |
| ПК | пропандиол-1,2-карбонат (пропиленкарбонат) | β | константа устойчивости |
| СПЦ | статистический полидентатный центр | β_{ni} | i -я общая константа протонизации |
| ФПЦ | фиксированный полидентатный центр | β_{qm} | константа устойчивости комплекса $M_m Q_q$ |
| biru | 2,2'-дипиридил | β^T | термодинамическая константа равновесия |
| Dien | диэтилентриамин | $\chi_f^2(\alpha)$ | 100 α -процентная точка распределения χ^2 для f степеней свободы |
| En | этилендиамин | γ_2 | эксцесс распределения |
| H ₂ Ox | щавелевая кислота | Δ | невязка $A^{\text{вычислено}} - A^{\text{эксперимент}}$ |
| phen | 1,10-фенантролин | $\bar{\Delta}$ | среднее значение взвешенных невязок |
| A, A_{lk}, A_k | величина измеряемого свойства равновесной системы | $\tilde{\Delta}$ | среднее значение модулей взвешенных невязок |
| \tilde{A} | коэффициент асимметрии распределения | $\mathcal{S}([M])$ | $1 - f([M])$ |
| a | масса навески сорбента, г | Λ | число аналитических позиций |
| B_j | j -й независимый компонент | λ | длина шага в алгоритмах нелинейной минимизации |
| c | концентрация | λ_l | l -я аналитическая позиция |
| C | матрица равновесных концентраций | $\tilde{\mu}_l$ | l -й центральный момент распределения |
| D | коэффициент распределения | ν_{ij} | стехиометрический коэффициент |
| D | ковариационная матрица | θ | вектор неизвестных параметров |
| $D_{\text{диф}}$ | коэффициент диффузии | $\sigma_j^{(q)}$ | константа устойчивости закрепленного комплекса $M_j Q_q$ в модели ФПЦ |
| E | математическое ожидание (среднее значение) случайной величины | τ | время |
| E | матрица факторов интенсивности | Ω | число реагентов с неизвестными α_{li} |
| $f([M])$ | степень образования комплексов MQ (заполнения поверхности сорбатом) | $\Omega(p)$ | стабилизатор, функционал $p(K)$ |
| g | вектор градиента | ξ_k, ξ_{lk} | взвешенные невязки |

ВВЕДЕНИЕ

0.1. Что такое количественный физико-химический анализ?

Почти каждый химик время от времени сталкивается с необходимостью изучить равновесия в растворах, сорбционные или экстракционные равновесия и определить стехиометрический состав, физико-химические и термодинамические характеристики образующихся комплексов. Как правило, эти сведения интересуют химика не сами по себе, а нужны ему для выбора оптимальных условий анализа, маскирования, концентрирования или разделения реагентов либо как основа для поиска корреляций «состав – устойчивость». Термодинамическими характеристиками исследуемых процессов чаще всего выступают константы равновесия.

Есть два принципиально отличных способа, пригодных для определения состава и констант устойчивости комплексов. Один состоит в идентификации всех реагентов, присутствующих в исследуемой системе, и определении равновесной концентрации каждого из них. Для равновесий комплексообразования в растворах классическим примером такого подхода служит работа Н.Бьеррума, которому удалось по отдельности выделить из равновесной системы каждый из шести комплексов $[\text{Cr}(\text{SCN})_i]^{(3-i)+}$, $i = 1, 2, \dots, 6$, и измерить их выход [1]. После этого расчет констант устойчивости не представлял каких-либо затруднений. Ученые, применявшие такой подход, в дальнейшем вооружились современными физическими методами исследования: ЯМР, масс-спектроскопией и др. и смогли идентифицировать многочисленные комплексы в смесях сложного состава [2, 3]. Беда, однако, в том, что далеко не для всякой системы удается идентифицировать все реагенты и, тем более, измерить их равновесные концентрации. Кроме того, применение сложных в аппаратурном оформлении методов исследования требует немалых материальных затрат. Поэтому большее распространение нашел другой способ определения состава и устойчивости комплексов – количественный физико-химический анализ (КФХА), сравнительно недорогое и вполне универсальное средство исследования.

Утверждают [4], что физико-химический анализ изобретен Архимедом. В практику определения стехиометрического состава веществ в равновесных системах этот метод внедрен Д.И. Менделеевым. Впоследствии физико-химический анализ получил всестороннее развитие в трудах Н.С. Курнакова и его школы. Число сортов и стехиометрический состав реагентов определяют, анализируя некоторое свойство (плотность, электропроводность, показатель преломления и др.) равновесной системы в зависимости от ее начального состава [5]. Раздел физико-химического анализа, в котором одновременно со стехиометрическим составом реагентов находят и их термодинамические характеристики, получил название количественного физико-химического анализа. Хотя применение КФХА началось около 100 лет назад, в отдельную научную дисциплину он выделился сравнительно недавно благодаря усилиям Ю.Я. Фиалкова [5, 6]. Большая заслуга в становлении метода, его развитии применительно к исследованию комплексообразования в растворах принадлежит украинским химикам – акад. А.К. Бабко, акад. К.Б. Яцимирскому, проф. Н.П. Комарю.

Результат исследования методом КФХА равновесий в растворах, сорбционных и экстракционных системах – построение по зависимости «состав – свойство» содержательной физико-химической модели системы [7], т.е. определение числа сортов, стехиометрического состава, констант устойчивости и факторов интенсивности [8] реагентов [9]. Первичные данные КФХА – зависимости состав–свойство – можно представить как

$$A_{lk} = \zeta(\lambda_l, n^*_k). \quad (0.1)$$

где A – измеряемое свойство равновесной системы, k – номер исследуемой смеси, $1 \leq k \leq N$, N – число изученных смесей, λ – аналитическая позиция (например, длина волны поглощаемого света для метода многоволновой спектрофотометрии), l – номер аналитической позиции, $1 \leq l \leq \Lambda$, Λ – общее число аналитических позиций (каналов

одновременного измерения свойств равновесной системы), n_{*k} – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси, ζ – некоторая функция, параметры которой являются подгоночными параметрами модели.

0.2. Возможности и нерешенные проблемы КФХА

У читателя могут возникнуть вопросы: достоин ли КФХА того, чтобы вновь и вновь обращаться к его основам и вычислительным схемам? И неужели у метода со столетней историей остались какие-то неясные аспекты? И на первый, и на второй вопросы у меня есть только один ответ – ДА!

Информация, предоставляемая КФХА о составе и устойчивости комплексных соединений в различных средах, незаменима. Общую схему применения КФХА для исследования некоторого класса реагентов можно представить следующим образом:

а) для различных наборов условий (температура, растворитель, вид и концентрация фонового электролита и т.п.) **экспериментально** получить первичные данные КФХА;

б) для каждого из наборов контролируемых условий **определить параметры** модели (0.1), имеющие физический смысл (например, стехиометрический состав, константы устойчивости и факторы интенсивности комплексов, скажем, молярные коэффициенты поглощения);

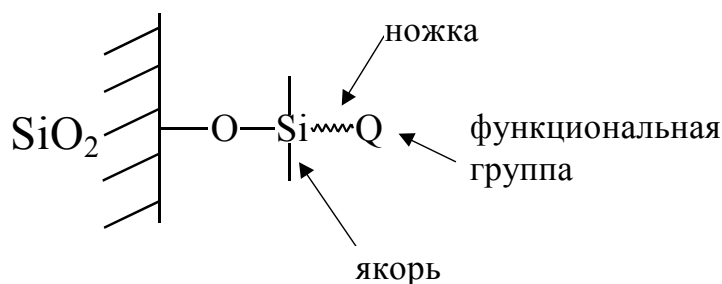
в) провести **систематизацию** и экспертизу полученных данных, создать и наполнить информацией соответствующие **базы данных**;

г) на основе содержательного и хемометрического анализа данных выделить важнейшие **факторы**, влияющие на состав и устойчивость комплексов; построить корреляционные **зависимости**, позволяющие предсказывать свойства новых объектов.

О работоспособности этой схемы свидетельствует опыт исследования равновесий в растворах. По результатам КФХА в авторитетные справочники (см., например, [10–12]) вошли значения ~ 100000 констант устойчивости. Теперь справочные издания дополнены базами данных о свойствах веществ и материалов. Так, разработаны базы данных и информационно-поисковые системы ДИАНИК [13], компьютерная версия Critical Stability Constants (более 70000 констант устойчивости) [14], база ВИНТИ «Координационные соединения и комплексообразование» [15], базы данных по свойствам отдельных классов химических соединений [16]. Содержащаяся в справочниках и базах информация составляет основу для математического моделирования и оптимизации условий разнообразных процессов с участием комплексных соединений. Не менее важно, что анализ обширных массивов данных позволил выделить факторы, которые влияют на устойчивость комплексов в растворах, и найти корреляционные уравнения, позволяющие предсказывать константы устойчивости [17–21]. Интерпретация этих уравнений на основе теоретических моделей [18, 22] позволяет глубже понять свойства координационных соединений. Требуя значительно меньших затрат ресурсов, чем физические методы исследования, КФХА, тем не менее, способен приводить к далеко идущим теоретическим обобщениям и выводам.

Успехи, достигнутые при исследовании равновесий в растворах, экстракционных равновесий, процессов в системах раствор – осадок и т.п. делают перенос описанной схемы на новые типы объектов весьма соблазнительным. Вместе с тем, большие возможности КФХА неразрывно связаны с масштабом проблем, возникающих при его использовании.

Рассмотрим характер этих трудностей на примере одного из объектов, перспективных для изучения методом КФХА, – комплексообразующих химически модифицированных кремнезёмов, нового класса материалов с химически измененной природой поверхности. КХМК представляют собой аморфные кремнезёмы, на поверхности которых ковалентно закреплены функциональные группы (молекулы, ионы), склонные к прочному связыванию ионов водорода и ионов металлов [23–30]:



КХМК привлекают интерес как сорбенты для концентрирования, разделения и безреагентного определения ионов металлов, неподвижные фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии [31–44]; основа для создания гетерогенных металлокомплексных катализаторов [45–48] и др. Модификацией кремнезема, исследованием свойств химически модифицированных кремнезёмов и разработкой способов их практического применения занимаются многочисленные научные коллективы в разных странах. На Украине систематическое исследование химически модифицированных кремнезёмов было начато в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского (акад. А.А. Чуйко, проф. И.Е. Неймарк, акад. К.Б. Яцимирский, проф. А.П. Филиппов), а в настоящее время прогресс в данной области определяется также успешной работой ученых в Институте химии поверхности (проф. В.А. Тертых, проф. Л.А. Белякова), Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко (акад. В.В. Скопенко, д.х.н. В.Н. Зайцев, д.х.н. А.К. Трофимчук, проф. В.К. Яцимирский, проф. В.В. Сухан, доц. В.Л. Бударин, доц. О.А. Запорожец), Физико-химическом институте им. А.В. Богатского (чл.-корр. НАН Украины Г.Л. Камалов) и других научных центрах страны.

Благодаря многолетней работе отечественных и зарубежных исследователей, достигнуты значительные результаты в исследовании условий формирования определенных типов топографии и структуры привитого слоя, реакционной способности реагентов на поверхности кремнезема, механизмов реакций модифицирования поверхности и сборки на поверхности [23–30, 49–54]. Определенный прогресс достигнут в моделировании свойств КХМК на микроуровне [55–64]. Вместе с тем, полная микроскопическая теория, способная количественно прогнозировать свойства КХМК на стадии их синтеза, еще не создана. Главная трудность состоит в том, что аддитивные схемы, представляющие свойства КХМК как сумму свойств кремнезема-носителя и привитого соединения, неприменимы [29]: закрепленные лиганды взаимодействуют с немодифицированными (остаточными) силанольными группами поверхности и друг с другом; подвижность лигандов вдоль и по нормали к поверхности ограничена; хемосорбция ионов связана как с химическими взаимодействиями на поверхности КХМК, так и с природой растворителя, величиной электростатического потенциала поверхности, состоянием противоионов в приповерхностном слое и т.д. Перед созданием микроскопической теории, призванной предсказывать состав и термодинамическую устойчивость комплексов на поверхности КХМК, следует на феноменологическом уровне выявить и количественно охарактеризовать факторы, изменяющие комплексообразующие свойства реагентов при их фиксации на поверхности кремнезема. Роль КФХА в решении этой задачи особенно велика по той причине, что закрепленные реагенты гораздо сложнее поддаются изучению физическими структурно чувствительными методами, нежели «обычные» низкомолекулярные комплексные соединения [27].

Потенциал КФХА как мощного инструмента исследования закрепленных лигандов и комплексов остается, однако, нераскрытым, пока в традиционные методики не внесены изменения, учитывающие специфику новых объектов исследования. Влекомые относительной простотой эксперимента в методе КФХА, возможностью количественно оценивать устойчивость закрепленных комплексов, химики стали применять КФХА, не дожидаясь решения концептуальных проблем. При этом без ответа оставались принципиальные вопросы. Например, подвергался сомнению сам физический смысл констант устойчивости комплексов, закрепленных на поверхности кремнезема [65]. Проблема

отнодь не надуманна. Действительно, химически модифицированные кремнеземы – объекты, относящиеся к надмолекулярному (в понимании В.Б. Алесковского [66, 67]) уровню организации вещества. Надмолекулы КХМК участвуют в реакциях как целое и, следовательно, физический смысл имеют лишь те константы равновесия, которые это обстоятельство учитывают. С другой стороны, исследование комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземов немислимо без проведения адсорбционных экспериментов. А, между тем, современную термодинамическую теорию адсорбции нельзя считать завершенной¹, что затрудняет интерпретацию равновесий сорбции на поверхности модифицированных кремнеземов. Таким образом, первая группа трудностей, возникающих при распространении КФХА на новый класс объектов, носит теоретический характер. Ее решение предусматривает разработку физико-химических моделей, специально предназначенных для анализа данных по комплексообразованию на поверхности КХМК.

Пути адаптации КФХА к новой области применения наметили пионерские работы А.П. Филиппова [68, 69] и Г.В. Кудрявцева [70–72]. За последние полтора десятилетия создан набор физико-химических моделей и накоплен опыт их использования. Настоящая монография развивает результаты предыдущего исследования [73] и систематически излагает как термодинамические основы применения КФХА к изучению комплексообразующих кремнеземов, так и единую систему содержательных моделей для интерпретации первичных данных КФХА.

С немалыми сложностями связано численное оценивание физико-химических и термодинамических параметров закрепленных комплексов – продуктов взаимодействия привитых групп с компонентами растворов. В ходе наших исследований пришлось проанализировать, как получают первичные экспериментальные данные КФХА – зависимости состав – свойство (гл. 2). Вследствие химической неоднородности КХМК, низкой концентрации привитых реагентов, сравнительно низкой скорости достижения сорбционными системами равновесного состояния весьма вероятно засорение экспериментальных данных промахами и систематическими погрешностями [30, 73]. При этом проведение многочисленных повторных измерений, способных выявить промахи, не стало обычной практикой при исследовании КХМК. Имеет место проблемная ситуация: чтобы исследовать факторы, влияющие на состав и устойчивость закрепленных комплексов, мы нуждаемся в надежных оценках физико-химических параметров и, в то же время, не обладаем информацией, достаточной для исключения промахов из данных, проверки гипотез о распределении экспериментальных погрешностей и обоснования статистических процедур проверки адекватности моделей.

Для разрешения проблемной ситуации необходимо привлечь математические методы анализа данных [74–77] и создать способы апостериорной (по результатам экспериментов) диагностики моделей. Разработанные нами приемы анализа первичных данных КФХА, обеспечивающие максимально достижимую надежность выводов о стехиометрическом составе и константах устойчивости закрепленных комплексов, описаны в настоящей монографии.

КХМК – объект не уникальный в том отношении, что аналогичные методические трудности возникают при исследовании комплексообразующих свойств любых малодоступных или дорогих веществ, таких, скажем, как модифицированные фуллерены, высокочистые препараты фульво- и гуминовых кислот или соединения благородных металлов. Более того, многолетняя работа по моделированию равновесий в растворах привела автора к печальному заключению: даже для вполне традиционных систем характерна засоренность массивов данных (не в последнюю очередь по той причине, что экспериментаторы редко заботятся о проведении более чем двух, максимум трех, повторных измерений). Слабым утешением служит вывод П. Хьюбера [78], согласно ко-

¹ Так, дискуссия Ю.А. Кокотова с А.А. Лопаткиным и А.В. Верновым (*Журн. физ. химии*. 1995. Т. 69. No 12. С. 2249-2252; С. 2253-2256) показала, сколь различно понимают эти авторитетные исследователи концептуальные основы сорбционных экспериментов.

тому высокая засоренность присуща не только данным КФХА, но и любым экспериментальным массивам, всегда на 5–10 % состоящим из аномальных выбросов.

Традиционные вычислительные методы обработки зависимостей состав – свойство не учитывают возможное наличие аномальных выбросов в данных. Плохо приспособлены они и для борьбы с математически некорректной природой [79–83] задачи расчета параметров. Следствие некорректности – множественность наборов искомых параметров ($\theta_1, \dots, \theta_z$), позволяющих расчетным путем воспроизвести экспериментальные величины A в пределах погрешности их измерения [83]. Результатом использования приемов обработки, неадекватных имеющимся данным, стало появление в справочной литературе недостоверных констант устойчивости. Так, согласно оценке М. Бека [84], вследствие неправильной идентификации стехиометрического состава комплексов и ошибок при расчете констант устойчивости данные, приводимые в одном из лучших справочников [11], на 1/3 недостоверны.

Таким образом, уже на начальной стадии общей схемы применения КФХА – на этапе определения параметров модели – возникают серьезные затруднения. И если преодоление одних трудностей, таких, как согласование структуры модели со спецификой объекта исследования и общими принципами термодинамики, имеет значение лишь для химии комплексообразующих кремнеземов и родственных разделов физической химии поверхности¹, то другие проблемы (обработка зашумленных данных, решение математически некорректных задач, оценка адекватности и надежности модели и т.п.) являются общими для метода КФХА в целом. Поэтому можно ожидать, что наши результаты, полученные, преимущественно, при исследовании хемосорбционных равновесий, будут иметь более общий интерес и повысят обоснованность процедур КФХА.

В схеме использования КФХА обязательна стадия сбора и систематизации его результатов. В случае КХМК анализу подлежат, в частности, сведения о стехиометрическом составе и константах устойчивости комплексов, закрепленных на поверхности кремнезема, что связано с экспертизой и согласованием информации, полученной из различных источников. При этом вновь необходимы методы анализа данных, оценивающие их однородность, выявляющие выпадающие численные оценки свойств материалов, а также восполняющие имеющиеся пропуски в данных. И, наконец, настает черед регрессионного, корреляционного и кластерного анализа. На основе их применения достигается количественное описание и прогнозирование комплекса физико-химических и сорбционных свойств КХМК и выбор оптимальных условий использования этих материалов.

В соответствии с описанным пониманием возможностей КФХА и иерархией существующих проблем и построено изложение в книге. В первой части речь идет о планировании эксперимента, во второй – о теоретических аспектах моделирования равновесий (о выборе такой структуры моделей, которая не противоречит термодинамике и достаточно адекватно учитывает особенности исследуемых объектов). Рассмотрены модели равновесий в растворах и на поверхности КХМК. В третьей части проанализирован накопленный за последние десятилетия опыт расчета параметров равновесий и проверки адекватности моделей, предложены новые методы анализа данных, решения математически некорректных задач и многообразные хемометрические средства, повышающие надежность результатов моделирования. В четвертой части описаны методы, которые пришлось разработать для экспертизы и систематизации результатов КФХА. Это как формальные математические методы, так и содержательные модели, имеющие определенное физико-химическое основание. Наконец, в пятой части монографии представлены результаты приложения КФХА к исследованию основных классов КХМК – кремнеземам, химически модифицированным аминами, азотсодержащим гетероциклами, кислотами и амфолитами.

¹ К числу объектов, на которые распространен КФХА в последнее время, принадлежат природные высокомолекулярные полидисперсные лиганды – гуминовые и фульвокислоты [1–95], синтетические и модифицированные угли [96, 97], модифицированные фуллерены [98], комплексообразующие волокна [99, 100]; на новый уровень поднялось моделирование свойств комплексообразующих ионитов [101, 102].

Из проблем, рассмотренных в книге, наиболее подробно в литературе обсуждались оценка энергетической неоднородности сорбентов и расчет констант устойчивости комплексов (часть III). Несмотря на многолетние усилия, указанные проблемы не получили окончательного разрешения. Автор попытался критически проанализировать имеющийся опыт и указать, в чем видит преимущества своих подходов по сравнению с ранее известными. В остальных разделах, ссылаясь на основополагающие и пионерские работы, автор считал целесообразным наиболее подробно изложить собственные результаты.

В книге приведены значения многих констант равновесия. Автор долго не мог решить, как характеризовать их погрешность: абсолютно точных способов нет, а от привычных индивидуальных доверительных интервалов мало пользы, если по результатам измерений совокупно рассчитывали набор параметров. Полагая, что все способы компактного представления погрешностей дают не более чем их полуколичественную оценку, при высоких коэффициентах корреляции параметров автор приводит совместные 90 %-ные доверительные интервалы Бонферони (например, 15.0 ± 0.3); в большинстве случаев погрешность характеризуют средние квадратические (стандартные) отклонения, приводимые в скобках после значений параметров (например, $7.67 (0.04)$); наконец, в редких случаях точность определения охарактеризована просто числом записанных значащих цифр.

Литература

1. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1965. – 564 с.
2. Суворов А.В. Модельные представления при описании равновесных систем // Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск: *Наука*, 1982. – С. 100-107.
3. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: *Химия*, 1970. – 248 с.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. – М.: *Химия*, 1973. – 688 с.
5. Аносов В.Я., Озерова Н.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – Москва: *Наука*, 1976. – 504 с.
6. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы. – Киев: *Техніка*, 1969. – 219 с.
7. Кафаров В.В., Выгон В.Г., Григорьян С.Г. Некоторые особенности описания равновесия в системах жидкость–жидкость, обусловленные неполной идентификацией состава в растворах // Математические вопросы химической термодинамики. – Новосибирск: *Наука*, 1984. – С. 31-39.
8. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. – Казань: *Изд-во Казанского ун-та*, 1988. – 192 с.
9. Kholin Yu.V. Quantitative physico-chemical analysis of chemisorption on complexing silicas // *Functional Materials*. – 1995. – V. 2, No 1. – P. 23-32.
10. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. V.1-6. – New York-London: *Plenum Press*, 1974-1993.
11. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metal Ion Complexes. – London: *Chem. Soc.*, 1964. – No 17. – 754 p.; 1971. – No 25. – 865 p.
12. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. – Новосибирск: *Наука*, 1983. – 266 с.
13. ДИАНИК ГЕОХИ АН СССР – диалоговый научно-информационный комплекс решения задач химической термодинамики / Шапкин А.И., Дорофеева В.А., Гаранин А.В. и др. // V Всесоюз. школа «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Расширенные тезисы докладов. Ч. III. – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. – С. 154-158.
14. Stability Constants Database (Издание комиссии V.6 ИЮПАК): <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>

15. База данных ВИНТИ «Координационные соединения и комплексообразование» и ее роль в фундаментальных и прикладных исследованиях и разработках / Стуклова М.В., Кочанова Н.Н., Еремеев О.А. и др. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений No 1. – М., 1998. – С. 294.
16. Влияние растворителя на комплексообразование краун-эфиров / Соловьев В.П., Страхова Н.Е., Раевский О.А. и др. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений No 1. – М., 1998. – С. 288.
17. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. / Под. ред. Н.А. Костроминой. – М.: *Высшая школа*, 1990. – 432 с.
18. Кумок В.Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворе. – Томск: *Изд-во Томского ун-та*, 1977. – 229 с.
19. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: *Химия*, 1990. – 240 с.
20. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1971. – 232 с.
21. Комплексообразование в неводных растворах. / Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. – М.: *Наука*, 1989. – 256 с.
22. Кумок В.Н. Оценка начальных приближений для термодинамических характеристик реакций при исследовании химических равновесий // Математические вопросы исследования химических равновесий. / Щербатова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.К. и др. – Томск: *Изд-во Томского ун-та*, 1978. – С. 111-130.
23. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: *Наукова думка*, 1991. – 264 с.
24. Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species / J.F. Biernat, P. Konieczko, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw // *Separation and Purification Methods*. – New York: *Marcel Decker*. – 1994. – V. **23**. – No 2. – P. 77-348.
25. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface (Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 93). – Amsterdam: *Elsevier*, 1995. – 556 p.
26. Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Фолио*, 1997. – 240 с.
27. Тертых В.А., Белякова Л.А. Особенности химического модифицирования кремнезема органическими соединениями // *Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*. – 1989. – Т. **34**. – No 3. – С. 395-405.
28. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. / Ed. by A. Dabrowski and V.A. Tertykh. – Amsterdam, e.a.: *Elsevier*, 1996. – 944 p.
29. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ // *Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*. – 1989. – Т. **34**. – No 3. – С. 291-297.
30. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: *Химия*, 1986. – 248 с.
31. Wasiak W., Urbaniak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups // *J. of Chromatography A*. – 1997. – V. **757**, No 1-2. – P. 137-143.
32. Kocjan R. Silica-gel modified with zincon as sorbent for preconcentration or elimination of trace-metals // *Analyst*. – 1994. – V. **119**, No 8. – P. 1863-1865.
33. Иванов В.М., Горбунова Г.Н., Кудрявцев Г.В. Сорбция палладия и платины химически модифицированными кремнеземами // *Журн. аналит. химии*. – 1984. – Т. **39**, No 3. – С. 504-509.
34. Oshima K., Watanabe H., Haragushi K. Preconcentration of trace metal ions by complexation with ethylenediaminetriacetate-bonded silica gel // *Anal. Sci.* – 1986. – V. **2**. – P. 131-135.
35. Вертинская Т.Э., Кудрявцев Г.В., Тихомирова Т.И. Синтез, свойства и аналитическое использование кремнезема с химически привитой гидроксамовой кислотой // *Журн. аналит. химии*. – 1985. – Т. **40**. – С. 1387-1393.
36. Яцимирский К.Б., Белякова Л.А., Кравченко О.В. Устойчивость, спектры и строение комплексов Pd(II) и Pt(II) с дитиооксамидом, иммобилизованным на поверхности SiO₂ // *Укр. хим. журн.* – 1999. – Т. **65**, No 8. – С. 77-83.

37. Комплексообразование Pd(II) и Pt(II) с дитиооксамидом, иммобилизованным на поверхности SiO₂ / Кравченко О.В., Яцимирский К.Б., Белякова Л.А. и др. // *Теор. и эксп. химия.* – 1998. – Т. **34**, No 6. – С. 366-370.
38. Кудрявцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей // *Успехи химии.* – 1989. – Т. **58**, No 4. – С. 684-709.
39. Kosjan R., Gabracka M. Silica gel modified with methylthymol blue for separation and preconcentration of trace amounts of heavy metals from some salts // *Separation Sci. and Technol.* – 1994. – V. **29**, No 6. – P. 799-807.
40. Weaver M.R., Harris J.M. In situ fluorescence studies of aluminium ion complexation by 8-hydroxyquinoline covalently bonded to silica // *Anal. Chem.* – 1989. – V. **61**. – P. 1001-1010.
41. Development of a chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel for preconcentration and voltametric determination of mercury(II) / Aleixo L.M., de Fatima B. Souza M., Godinho O.E.S., e.a. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1993. – V. **271**. – P. 143-148.
42. Брыкина Т.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // *Журн. аналит. химии.* – 1988. – Т. **43**, No 9. – С. 1547-1560.
43. Брыкина Т.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // *Журн. аналит. химии.* – 1995. – Т. **50**, No 5. – С. 484-491.
44. Попов А.А., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое и сорбционно-люминесцентное определение микрокомпонентов в газах // Проблемы аналитической химии. Т. X. Концентрирование следов органических соединений. – М.: Наука, 1990. – С. 143-156.
45. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 303 с.
46. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.: Химия, 1991. – 304 с.
47. Катализ комплексом платины с ацетилацетоном, закрепленным на кремнеземе, реакции окисления водорода / Олексенко Л.П., Белякова Л.А., Яцимирский В.К. и др. // *Теор. и эксп. химия.* – 1998. – Т. **34**, No 3. – С. 170-175.
48. Белякова Л.А., Линков В.М., Колотуша Т.П. Каталитические свойства кремнезёмов, модифицированных комплексами кобальта с 1,3-диазолами // *Укр. хим. журн.* – 1998. – Т. **64**, No 12. – С. 106-111.
49. Golub A.A., Zubenko B.V. γ -APTES modified silica gels: the structure of the surface layer // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **179**. – No 2. – P. 482-487.
50. Leyden D.E., Kendall D.S., Waddell T.G. Carbon-13 cross polarization with magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of organosilanes bonded to silica surfaces // *Anal. Chim. Acta.* – 1981. – V. **89**, No 2. – P.207-212.
51. Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance / G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel // *Anal. Chem.* – 1988. – V. **60**. – P.1776-1786.
52. Shimoda S., Saito Y. Hydrogen bonding in silica-bonded amino groups as probed by carbon-13 spin-lattice relaxation times // *J. Colloid Interface Sci.* – 1982.- V. **89**, No 1. – P. 293-295.
53. Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. Структура привитого слоя модифицированных кремнезёмов // *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева* – 1989. – Т. **34**, No 3. – С. 308-316.
54. Аминокремнезём с решеточным распределением закрепленных групп / Зайцев В.Н., Скопенко В.В., Холин Ю.В. и др. // *Журн. общ. химии.* – 1995. – Т. **65**, No 4. – С. 529-537.
55. Ягов В.В., Лопаткин А.А. Решеточная модель адсорбции ионов привитыми лигандами // *Журн. физ. химии.* – 1988. – Т. **62**, No 8. – С. 2222-2224.
56. Ягов В.В., Лопаткин А.А. Решеточная модель адсорбции ионов привитыми лигандами. II. Адсорбция меди (II) на γ -аминопропилкремнеземе // *Журн. физ. химии.* – 1989. – Т. **63**, No 7. – С. 1909-1912.
57. Ion sorption on modified silica surface / G.V. Kudryavtsev, D.V. Milchenko, V.V. Yagov, A.A. Lopatkin // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. **140**, No 1. – P. 114-122.
58. Жмудь Б.В. Влияние электростатических взаимодействий на границе раздела сорбент-раствор на кислотно-основные свойства иммобилизованных функциональных групп // *Укр. хим. журн.* – 1994. – Т. **60**, No 2. – С. 156-162.
59. Zhmud B.V., Pechenyi A.B. Acid-base properties and electrokinetic behavior of amine-containing organopolysiloxane matrices // *J. Colloid and Inerf. Sci.* – 1995. – V. **175**, No 1. – P. 71-78.

60. Zhmud B.V. Charge regulation at the surface of porous solids: a comparison between the results obtained using different potential – to – charge relations // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **183**, No 1. – P. 111-117.
61. Zhmud B.V., Golub B.V. Protolytic equilibria of ligands immobilized at rigid matrix surfaces: a theoretical study // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. **167**. – P. 186-192.
62. Budarin V.L., Pecheny A.B., Zaitsev V.N. Changes in acid-base properties of functional groups due to their fixation on solid surfaces // *Functional Materials.* – 1997. – V. **4**, No 4. – P. 381-384.
63. Бударін В.Л., Печений О.Б., Зайцев В.М. Вплив особливостей будови границі розділу фаз на протолітичні рівноваги // *Укр. хім. журн.* – 1997. – Т. **63**, No 12. – С. 88-92.
64. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов / Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. и др. – Киев: *Век+*, 1999. – 240 с.
65. Трофимчук А.К. Достоверность и целесообразность определения констант устойчивости комплексов на поверхности сорбентов // *Укр. хім. журн.* – 1994. – Т. **60**, No 12. – С. 818-823.
66. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. – Л.: *Изд-во ЛГУ*, 1990. – 284 с.
67. Алесковский В.Б. О формировании химии высокоорганизованных веществ // *Журн. общ. химии.* – 1995. – Т. **65**, No 11. – С. 1918-1932.
68. Филиппов А.П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // *Теор. и эксп. химия.* – 1983. – Т. **19**, No 4. – С. 463-470.
69. Филиппов А.П. О методах расчета равновесий комплексообразования ионов металлов с ионитами // *Теор. и эксп. химия.* – 1985. – Т. **21**, No 6. – С. 693-700.
70. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями // *Журн. аналит. химии.* – 1983. – Т. **32**, No 1. – С. 22-32.
71. Кудрявцев Г.В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. I. Модель фиксированных полидентатных центров // *Журн. физ. химии.* – 1987. – Т. **61**, No 2. – С. 468-474.
72. Кудрявцев Г.В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. II. Модель статистических полидентатных центров // *Журн. физ. химии.* – 1986. – Т. **60**, No 9. – С. 2359-2363.
73. Холин Ю.В. Функционализированные материалы. Том 2. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Око*, 1997. – 138 с.
74. Тьюки Дж.У. Анализ данных, вычисления на ЭВМ и математика // *Современные проблемы математики.* – М.: *Знание*, 1977. – С. 41-64.
75. Мостеллер Ф., Тьюки Дж. Анализ данных и регрессия. Вып.1; Вып.2: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1982. – 317 с.; 239 с.
76. Адлер Ю. Наука и искусство анализа данных. Предисловие к книге Мостеллер Ф., Тьюки Дж. Анализ данных и регрессия. Вып.1. – М.: *Финансы и статистика*, 1982. – С. 5-12.
77. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. Серия: Физика, химия и технология материалов. Вып. 1. – СПб: *СПб гос. ун-т (Институт химии)*, 1997. – 300 с.
78. Хьюбер П. Робастность в статистике: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1984. – 303 с.
79. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: *Наука*, 1986. – 288 с.
80. Численные методы решения некорректных задач. / А.Н. Тихонов, А.В. Тихонов, В.В. Степанов, А.Г. Ягола. – М.: *Наука*, 1990. – 232 с.
81. Бакушинский А.Б., Гончарский А.В. Некорректные задачи. Численные методы и приложения. – М.: *Изд-во МГУ*, 1989. – 199 с.
82. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. – Киев: *Наукова думка*, 1986. – 544 с.
83. Корнилов А.Н. Неформальные причины численной неустойчивости некоторых задач аппроксимации экспериментальных данных // Неформальные математические модели в химической термодинамике. – Новосибирск: *Наука*, 1991. – С. 65-81.
84. Beck M.T. Critical evaluation of equilibrium constants in solution. Stability constants of metal complexes // *Pure & Appl. Chem.* – 1971. – V. **49**, No 1. – P. 127-135.

85. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов / Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. // Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука, 1988. – С. 112-146.
86. Варшал Г.М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах. Автореф. дис.... докт. хим. наук. – М., 1994. – 65 с.
87. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В. и др. // *Химия и технология воды*. – 1990. – Т. **12**, No 11. – С. 979-986.
88. Vermeesa A.W.P. Interactions between humic acids and their effects on metal ion speciation. Ph. D. Thesis. – Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1996.
89. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model / Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., e.a. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1996. – V. **30**, No 5. – P. 1687-1698.
90. De Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Proton binding to humic substances. 2. Chemical heterogeneity and adsorption models // *Environ. Sci. and Technol.* – 1993. – V. **27**, No 2. – P. 2015-2022.
91. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии / Гармаш А.В., Устимова И.В., Кудрявцев А.В. и др. // *Журн. аналит. химии*. – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 241-248.
92. Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model / Fukushima M., Tanaka S., Hasebe K., e.a. // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. **302**. – P. 365-373.
93. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // *Журн. аналит. химии*. – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 265-271.
94. О механизме сорбции ртути(II) гуминовыми кислотами / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, С.Д. Хушвахтова, Ю.В. Холин, О.А. Тютюнник // *Почвоведение*. – 1998. – No 9. – С. 1071-1078.
95. Комплексообразование серебра(I) с гумусовыми кислотами и геохимическая роль этого процесса / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, Н.Н.Баранова, ..., Холин Ю.В. // *Геохимия*. – 1994. – No 8-9. – С. 1287-1294.
96. Shim J.W., Ryu S.K. The adsorption of metal ions on surface treated activated carbon fiber // 23rd Biennial Conf. on Carbon «Carbon'97». – Penn. State Univ., 1997. – Poster II-1d.
97. Synthetic active carbons with immobilized complex compounds / V.V. Basova, A.V. Palchik, O.A. Varzatskiy, E.G.Oksamitnaya // 23rd Biennial Conf. on Carbon «Carbon'97». – Penn. State Univ., 1997. – Poster II-1a.
98. Тимофеева Г.И., Романова В.С., Лопанова Л.А. Молекулярные характеристики водорастворимых фуллереновых производных аминокислот и пептидов // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 1996. – No 4. – С. 879-883.
99. Кислотно-основные свойства волокнистого сорбента ТИОПАН-1. I. Природа функциональных групп и модель кислотно-основных равновесий / В.М.Зареченский, Ю.М.Хорошевский, Ю.Е. Казакевич, Ю.В.Холин // *Журн. прикл. химии*. – 1995. – Т. **68**, No 4. – С. 636-642.
100. Кислотно-основные свойства волокнистого сорбента ТИОПАН-1. II. Константы кислотно-основных равновесий / В.М. Зареченский, Ю.В.Холин, Ю.М.Хорошевский, Ю.Е.Казакевич // *Журн. прикл. химии*. – 1995. – Т. **68**, No 4. – С. 643-649.
101. Pasavento M., Biesuz R. Simultaneous determination of total and free metal ion concentration in solution by sorption on iminodiacetate resin // *Anal. Chem.* – 1995. – V. **67**, No 19. – P. 3558-3563.
102. Солдатов В.С., Сосинович З.И., Ким Тэ Ил. Влияние концентрации фонового электролита на кривые потенциометрического титрования карбоксильного ионита // *Журн. физ. химии*. – 1996. – Т. **70**, No 8. – С. 1503-1506.

ЧАСТЬ I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ КФХА

Рассмотрена последовательность действий при построении модели системы по зависимости «состав – свойство» и сформулированы требования к первичным экспериментальным данным. Особое внимание уделено правильному планированию эксперимента. Обсуждены особенности эксперимента по изучению равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов с учетом кинетики сорбции, химической неоднородности поверхности и многообразия механизмов связывания сорбата. Показано, что в дополнение к традиционным методам измерения изотерм адсорбции на поверхности КХМК для получения первичных экспериментальных данных КФХА можно пользоваться методом фронтальной жидкостной хроматографии.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ КФХА

При исследовании конкретной системы задача КФХА – определить число сортов, стехиометрический состав и константы устойчивости комплексов. Построение модели равновесной системы включает:

- Получение первичных данных КФХА – планирование [1–5] и выполнение эксперимента по измерению зависимости состав – свойство.
- Структурную идентификацию модели [6] – задание такого вида функции ζ в уравнении (0.1), связывающем начальный состав системы с измеряемыми равновесными характеристиками A , что имеющие физический смысл параметры будут подгоночными.
- Параметрическую идентификацию модели [1, 7–15] – нахождение неизвестных (подгоночных) параметров из условия «наилучшего» описания зависимости (0.1) моделью.
- Проверку адекватности модели [16] и ее пересмотр в случае неадекватности эксперименту.
- Верификацию модели или дискриминацию нескольких адекватных моделей [17–19]. Для верификации анализируют независимые экспериментальные данные и проверяют работоспособность модели. При дискриминации из нескольких адекватных моделей на основе общехимических соображений или/и результатов уточняющих экспериментов выбирают одну.

Каждый из пяти этапов КФХА имеет блочную структуру. При моделировании этапы редко проходят последовательно, часто приходится возвращаться к уже пройденным блокам, пересматривая модель, план эксперимента или оценку экспериментальных погрешностей.

Выбор модели и исследование ее достоверности – комплексная задача, решение которой требует на различных этапах привлечения методов химической термодинамики, статистической теории планирования эксперимента, теории анализа данных (в частности, робастного оценивания), решения математически некорректных задач, статистических и нестатистических методов проверки адекватности, дискриминации и верификации моделей.

ГЛАВА 2. ПРИНЦИПЫ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выбирая план эксперимента для получения первичных экспериментальных данных, следует определить диапазоны варьирования концентраций реагентов, методы регистрации свойств равновесной системы и аналитические позиции.

Как правило, план эксперимента выбирают интуитивно, на основе априорных соображений и опыта предыдущих исследований. Иной подход просто невозможен на начальной стадии исследований, когда неизвестны ни число сортов, ни стехиометрический состав, ни константы устойчивости химических форм. Статистические методы планирования оптимальных экспериментов [20] могут быть востребованы лишь на дальнейших этапах исследования, когда структура модели определена, а цель работы состоит лишь в уточнении оценок параметров. Поскольку оптимальное планирование экспериментов при известной структуре модели и заданных оценках параметров – операция вполне рутинная [1, 5], мы считаем возможным на этой проблеме не останавливаться.

При «интуитивном» планировании экспериментов следует учитывать имеющийся в этой области опыт и известные рекомендации [2, 3], позволяющие выбрать подходящий метод исследования и избежать грубых методических ошибок.

В первую очередь определяют диапазон исследуемых концентраций. Стараются подобрать минимально возможные концентрации, при которых константы ЗДМ еще поддаются точному определению. Изучая равновесия в растворах, стремятся избежать появления в исследуемых системах многоядерных частиц и перехода в микрогетерогенную область [3]. Кроме того, распространенный «метод постоянной ионной силы» (см. гл. 4.) требует, чтобы концентрация «инертного» сильного электролита в системе на порядки превышала концентрации исследуемых реагентов.

Вместе с тем, допустимые аналитические концентрации ограничены снизу. Рассмотрим, следуя [21], простейший случай: в растворе находятся реагенты A , B и C , между которыми происходит реакция



с константой равновесия β . Экспериментально задают общие (начальные) концентрации $t(A)$ и $t(B)$ и измеряют равновесную концентрацию $[A]$. Известны относительные погрешности задания общих концентраций $\delta(A)$, $\delta(B)$ и измерения равновесной концентрации $\delta([A])$. Ставится вопрос: при каких условиях константа устойчивости β определяется с наименьшей погрешностью?

Пусть ξ – координата реакции (2.1),

$$\xi = t(A) - [A]. \quad (2.2)$$

Тогда равновесная концентрация $[C] = t(A) - [A] = \xi$, а константа устойчивости

$$\beta = \frac{\xi}{\{t(A) - \xi\} \times \{t(B) - \xi\}}. \quad (2.3)$$

Пользуясь правилом переноса погрешностей, для относительной погрешности константы β получили выражение [21]:

$$\delta(\beta) = \delta(\xi) + \delta([A]) + \delta(\xi) \cdot \xi / (t(B) - \xi) + \delta(B) \cdot t(B) / (t(B) - \xi), \quad (2.4)$$

где $\delta(\xi)$ – относительная погрешность координаты реакции, находимая из (2.2) по правилу переноса погрешностей:

$$\delta(\xi) = [A] \cdot \delta([A]) / (t(A) - [A]) + t(A) \cdot \delta(A) / (t(A) - [A]). \quad (2.5)$$

Из формулы (2.5) следует, что $\delta(\xi)$ стремится к своей нижней границе $\delta(A)$ при $[A] \rightarrow 0$, а из выражения (2.4) вытекает, что $\delta(\beta) \rightarrow \min$ при $t(B)/t(A) \rightarrow \infty$ и $t(B) \rightarrow \infty$.

Эти условия недостижимы, но, учитывая, что при $t(B)/t(A) > 10$ и $t(B) > 10/\beta$ погрешность $\delta(\beta)$ почти не меняется, оптимальными условиями определения β считают [21] $t(B)/t(A) \approx 10$ и $t(B) \approx 10/\beta$, приемлемыми –

$$t(B) \approx 1/\beta, t(B) \approx t(A). \quad (2.6)$$

Пренебрежение полученными соотношениями ведет к неоптимальному планированию эксперимента и снижает точность определения параметров равновесий. Ниже приведены два характерных примера.

Проблеме рН-метрического определения констант протолитических кислот и оснований средней силы посвящена работа [1]. При рН-метрическом исследовании протонизации анионов кислот средней силы равновесная концентрация молекул кислоты¹ в разбавленных растворах мала, из-за чего константа протонизации не поддается точному расчету. В соответствии с рекомендациями [1], нужно повысить концентрацию C , добавив в систему сильную кислоту (иными словами, повысить $t(A)$ и $[A]$). Выполнение этой рекомендации не приводит, однако к успеху. Действительно, согласно (2.4), (2.5), чем меньше разность $t(A)$ и $[A]$, тем больше погрешность β . К такому же выводу можно прийти и качественно: при больших $t(A)$ практически все ионы водорода получаются из сильной кислоты, а координата реакции (2.2) – малая разность двух близких величин – определяется с большой погрешностью.

В работе [23] как о важном успехе математического моделирования сообщается о точном определении третьей и четвертой ступенчатых констант диссоциации винной кислоты H_4T ($pK_{a3} = 11.30 \pm 0.02$, $pK_{a4} = 14.80 \pm 0.10$) при рН-метрическом титровании щелочью раствора H_4T с концентрацией 0.002 моль/л (титрование проводилось до $pH \leq 11.6$, погрешность измерения $pH \pm 0.025$). Значения pK , особенно pK_{a4} , кажутся неправдоподобными. Убедимся, что выбранный метод исследования и план эксперимента не обеспечивают сколько-нибудь точного определения K_{a4} .

По условиям приготовления растворов в каждой точке кривой титрования известны начальные концентрации реагентов HT^{3-} и OH^- (B и A в прежних обозначениях), измеряются равновесные концентрации $[OH^-] = [A] = 10^{pH - \lg K_w}$ (отличим коэффициентов активности от 1 пренебрегаем). В сильно щелочном растворе винной кислоты происходит реакция



концентрационная константа равновесия которой

$$\beta = K_{a4} / K_w = \frac{[T^{4-}]}{[HT^{3-}] \cdot [OH^-]}, \quad (2.8)$$

где $K_w = 10^{-14}$ – ионное произведение воды. Учитывая, что $pK_{a4} \approx 14.8$, $\lg K_w = -14.0$, $\beta \approx 10^{-0.8} = 0.16$, из условий (2.6) получаем оценки приемлемых концентраций:

$t(OH^-) \approx t(HT^{3-}) \approx 1 / 0.16 = 6$ моль/л. Используемые в работе [23] концентрации на три порядка ниже, в силу чего **никакие математические методы не способны предоставить надежную оценку K_{a4} .**

К полученному выводу можно прийти и иначе. Максимальное достигнутое значение $pH = 11.6$, что соответствует $[OH^-] = 10^{11.6-14} = 0.004$ моль/л. При $[HT^{3-}] = 0.002$ моль/л равновесная концентрация

$$[T^{4-}] = \beta \cdot [HT^{3-}] \cdot [OH^-] = 0.16 \cdot 0.004 \cdot 0.002 = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.} \quad (2.9)$$

По экспериментальным данным $\xi = [T^{4-}]$ находят как разность $t(OH^-)$ и $[OH^-]$. Относительное стандартное отклонение концентраций $[OH^-]$ (s_r) связано со стандартным отклонением измеряемых pH ($s_{pH} = 0.025$) соотношением $s_r = \ln 10 \cdot s_{pH}$ и равняется ~ 0.06 . Тогда абсолютная погрешность определения величины $[OH^-]$ составляет $0.004 \times 0.06 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Следовательно, даже если $t(OH^-)$ известна абсолютно точно, в условиях максимального выхода формы T^{4-} значение $[T^{4-}]$ находят с ошибкой не менее

¹ В прежних обозначениях ионы H^+ – A , анионы кислоты – B , молекулы кислоты – C .

$2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в 150 раз превосходящей саму величину. Как результат, погрешность определения pK_{a4} может превосходить две логарифмические единицы.

Итак, метод рН-метрии непригоден; определить K_{a4} можно, лишь сменив метод исследования. Такая задача решена в работе [24], авторы которой исследовали спектры ЯМР ^{13}C винной кислоты в зависимости от рН растворов. Поскольку атомы углерода карбоксильных групп и метиновые атомы углерода демонстрируют различные сигналы, причем положение сигналов смещается в зависимости от состояния диссоциации H_4T , удалось надежно определить все четыре ступенчатые константы диссоциации: $pK_{a1} = 2.75$; $pK_{a2} = 4.20$; $pK_{a3} = 14.40$; $pK_{a4} = 14.90$ [24].

Можно сделать общий вывод: если равновесная концентрация, входящая в выражение для неизвестной константы равновесия, определяется как малая разность двух близких экспериментальных величин, константу равновесия с удовлетворительной точностью рассчитать не удастся.

Отслеживание таких малых разностей экономит ресурсы, затрачиваемые на исследование равновесий, и предохраняет от ошибок при расчете констант. Оно необходимо, прежде всего, при первых пробных экспериментах, когда еще есть возможность изменить регистрируемое свойство равновесной системы и метод исследования. Выбрав методику измерений, устраняющую в экспериментальных данных малые разности, мы устраняем наиболее очевидный источник недоброкачества измерений. Вместе с тем, план выполненного эксперимента по получению зависимости состав – свойство остается заведомо неоптимальным, и, возможно, не все искомые параметры по имеющимся данным можно определить достоверно. В силу этого обстоятельства важнейшей задачей моделирования следует считать не просто построение модели, воспроизводящей результаты измерений, но и ее диагностику. Результатов диагностики должно быть три: 1) решение, адекватна модель эксперименту или нет; 2) выбор тех параметров, значения которых заслуживают доверия, и определение тех, которые, скорее всего, недостоверны и 3) выработка рекомендаций по проведению дополнительных экспериментов, способных повысить достоверность ненадежных параметров.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ХЕМОСОРБЦИИ НА КХМК

В эксперименте по получению зависимостей состав – свойство нужно решить, какие свойства измерять, какие концентрации реагентов использовать и как учесть возможную длительность процессов в сорбционной системе.

3.1. Выбор концентраций сорбтива

В простейшей схеме организации эксперимента взаимодействие комплексообразующего кремнезема с низкомолекулярным сорбтивом M изучают, смешивая навески сорбента с растворами M разной концентрации и измеряя равновесные концентрации M в растворах после сорбции. Для количественного физико-химического анализа необходимо, чтобы изменение концентрации реагентов за счет процессов комплексообразования намного превосходило погрешность экспериментального определения начальных и равновесных концентраций, а реакция комплексообразования давала высокий выход продукта, но не протекала настолько полно, чтобы остаточную (равновесную) концентрацию в растворе сорбируемого реагента ($[M]$) нельзя было бы измерить с высокой точностью¹.

С другой стороны, если оказывается, что во всех изученных смесях равновесная концентрация $[M]$ близка к начальной $t(M)$, то в выражении для адсорбции M

¹ Заметим, что условие *неполноты* связывания M отличает методику КФХА от процедур сорбционного концентрирования, преследующих цель возможно более полно извлечь M из растворов.

$$g(M) = \frac{\{t(M) - [M]\} \cdot V}{a}, \quad (3.1)$$

где $t(M)$ – начальная (общая) концентрация M в растворе, моль/л; a – масса навески сорбента, г; V – объем раствора, л, появляются малые разности $t(M) - [M]$. Тогда значения $g(M)$ будут содержать недопустимо большие ошибки, и вместо $[M]$ следует определять непосредственно $g(M)$. Трудоемкость эксперимента при этом возрастает, поскольку для измерения $g(M)$ необходима десорбция M с дальнейшим измерением его количества вещества. Может показаться, что теряется и точность измерений: каждая экспериментальная операция приводит к накоплению погрешностей, и относительная ошибка измерения $g(M)$ вполне может превосходить погрешность измерения $[M]$. И все же, если мы хотим сколько-нибудь точно оценить константу равновесия процесса хемосорбции, иного пути нет.

Оценим пределы варьирования $t(M)$. Пусть количество вещества закрепленных групп составляет $n(Q)$ моль, а объем раствора $M - V$ л. Выше указано, что разность $\{t(M) - [M]\}$ не должна быть слишком малой (по сравнению с $t(M)$ и $[M]$). Это условие не будет выполнено, если $t(M)$ намного превосходит отношение $n(Q)/V$ (в этом случае участие даже всех привитых групп Q в образовании комплексов MQ не приведет к существенному отличию общей концентрации $t(M)$ от равновесной $[M]$). Следовательно, максимальную общую концентрацию M определяет условие

$$t(M)^{\max} \leq x \cdot \{n(Q)/V\}, \quad (3.2)$$

где x – число порядка единицы.

Определяя нижнюю границу приемлемых $t(M)$, следует обратиться к возможным механизмам связывания M на поверхности КХМК. Сорбция M может вызвана [25, 26]:

- хемосорбцией за счет образования комплексных соединений с функциональными группами Q ;
- адсорбцией за счет взаимодействия M с остаточными силанольными группами на поверхности КХМК;
- физической адсорбцией за счет менее специфичных межмолекулярных взаимодействий.

Величина $g(M)$ определяется, в основном, адсорбцией по первому механизму, а вклад других факторов на один – три порядка меньше [26, 27]. Поэтому их влиянием, как правило, можно пренебречь. Точно так же можно не учитывать осмотическое мембранное равновесие (равновесие Доннана), поскольку КХМК не набухают в растворителях и различием давлений в фазе раствора и в адсорбционном слое можно пренебречь.

Можно принять, что вклад факторов, отличных от комплексообразования, в адсорбцию M не превышает 10 % от $g(M)$. Количество вещества сорбированного M обычно не превосходит $n(Q)$, и, значит, при $t(M)^{\min} > 0.1 \times n(Q)/V$ связывание M можно надежно интерпретировать как результат взаимодействия M с привитыми группами Q .

Таким образом, для КФХА перспективны изотермы адсорбции, измеренные при варьировании $t(M)$ в интервале

$$0.1 \cdot \{n(Q) / V\} < t(M) < 2 \cdot \{n(Q) / V\}. \quad (3.3)$$

3.2. Способы организации эксперимента и кинетика сорбции компонентов растворов на поверхности КХМК

Если образование закрепленных комплексов $M_m Q_q$ не осложнено побочными реакциями, изотермы сорбции обычно получают, задавая $t(M)$, массу навесок КХМК и регистрируя $[M]$. Равновесные содержания M в растворе определяют спектрофотометрически, титриметрически или ионометрически. В ситуациях, когда в системе помимо комплексообразования происходят протолитические реакции с участием закрепленных лигандов, свойствами, чувствительными к образованию комплексов, будут не только

[M] или g(M), но и pH раствора. В таком случае наряду с $t(M)$ следует варьировать и начальные концентрации сильной кислоты (щелочи) $t(H^+)$ в системе и включать pH в набор регистрируемых свойств. Возможные условия организации эксперимента приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Возможные условия исследования хемосорбции компонентов растворов на поверхности КХМК

| No | Постоянные характеристики | Варьируемые характеристики | Регистрируемые свойства |
|----|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1 | навески КХМК; объемы растворов | $t(M)$ | [M] или pM |
| 2 | навески КХМК; объемы растворов | $t(M)$ | g(M) |
| 3 | объемы растворов; $t(M)$ | навески КХМК | [M] или pM |
| 4 | объемы растворов; $t(M)$ | навески КХМК | g(M) |
| 5 | навески КХМК; объемы растворов | $t(M), t(H^+)$ | [M] (pM) и pH |
| 6 | навески КХМК; объемы растворов | $t(M), t(H^+)$ | pH |

Выбор того или иного метода регистрации [M], планирование эксперимента связаны со скоростью достижения хемосорбционной системой стационарного состояния. Типичные примеры зависимости от времени концентраций сорбируемых компонентов приведены на рис. 3.1. Время установления потенциала стеклянного электрода с водородной функцией составляет около 1–3 мин, а металлоселективных электродов – до 1 мин, что делает ионометрию удобным методом исследования.

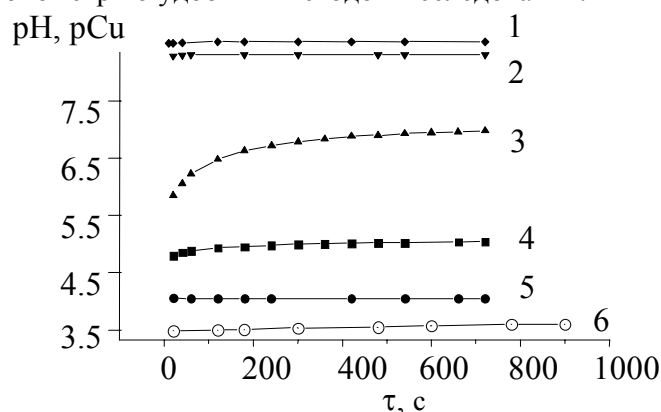


Рис. 3.1. Зависимость от времени величин pH (1 – 5) и pCu (6) при сорбции ионов H^+ и Cu^{2+} на поверхности аминокремнеземов. Цифрами обозначены кривые, соответствующие степеням заполнения поверхности ионами водорода: 1 – 0.135; 2 – 0.47; 3 – 0.68; 4 – 0.81; 5 – 0.95; 6 – 0.36; ионами меди: 6 – 0.21.

Суждения о скорости достижения сорбционными системами стационарного состояния неоднозначны, поскольку систематические экспериментальные и теоретические исследования кинетики хемосорбции на КХМК начаты лишь недавно [28–43]. Полагают, что в подавляющем большинстве случаев сорбционное равновесие на поверхности КХМК достигается за считанные минуты, если не секунды [27], и лишь в редких ситуациях для достижения равновесия требуются часы и дни [27]. Прояснить ситуацию помогло недавно выполненные исследования [28–43].

Процесс сорбции, исходя из общей теории массопереноса при ионном обмене [32], разделяют на три стадии: 1) перенос сорбтива из объема раствора к поверхности сорбента (внешняя диффузия); 2) диффузия внутри пор сорбента (внутренняя диффузия); 3) химическая реакция. Как правило, третья стадия, химическая реакция, протекает очень быстро, а общая скорость сорбционного процесса лимитируется внутренней или внешней диффузией [32]. Для количественного описания кинетики хемосорбции на КХМК предложена «модель сорбции из полубесконечного раствора» [28, 29]. Она основана на представлениях о КХМК как о поверхностно-слоистых сорбентах, что соот-

ветствует схеме строения химически модифицированных кремнезёмов. Согласно модели, для начального этапа сорбционного процесса



справедлива формула

$$c(\tau) \approx c(0) \times \left(1 - 2 \cdot b \cdot \tau^{1/2}\right), \quad (3.5)$$

где $c(\tau)$ – концентрация сорбтива в растворе в момент времени τ , c ; $c(0)$ – начальная концентрация сорбтива;

$$b = \phi \times \left(\frac{\rho \times D_{\text{диф}}}{\pi}\right)^{1/2} \times \left(1 + \tilde{\beta}\right); \quad (3.6)$$

ϕ – геометрический фактор [28, 29]; ρ – коэффициент пористости; $D_{\text{диф}}$ – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $\tilde{\beta}$ – термодинамическая константа равновесия реакции (3.4),

$$\tilde{\beta} = \beta \cdot t(Q), \quad (3.7)$$

$$\beta = a_{MQ} / a_M \cdot a_Q, \quad (3.8)$$

где a – активности реагентов; $t(Q)$ – общая концентрация привитых групп Q на поверхности КХМК. Поскольку $\tilde{\beta}$ – величина безразмерная [33], $t(Q)$ в (3.7) выражают в тех же единицах, что и a_M [33].

Экспериментальные исследования [28–43] показали, что модель описывает, по крайней мере в первом приближении, кинетику сорбции на различных КХМК столь разных реагентов, как ионы H^+ [28, 43], Cu^{2+} [30], комплексы Co(II) [29]. Характерный пример кинетической кривой, построенный в координатах модели, приведен на рис. 3.2 для сорбции ионов H^+ на поверхности аминокремнезема [43].

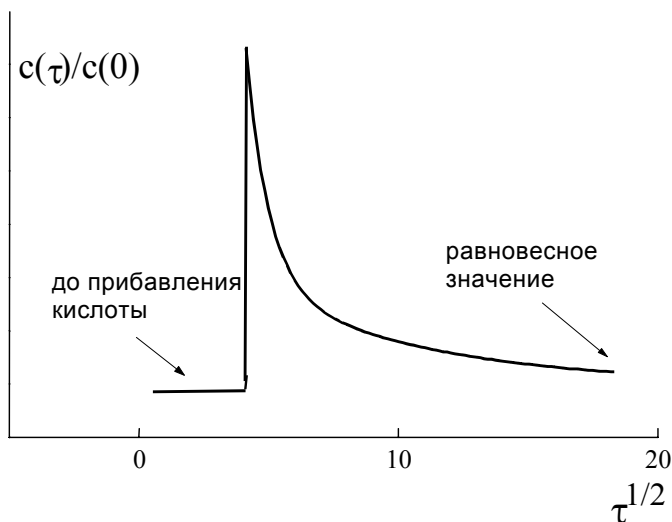


Рис. 3.2. Кинетика сорбции ионов водорода аминокремнеземом. τ – время наблюдения, c (298 К, степень протонирования аминогрупп 0.65).

Применение модели позволило установить, что хемосорбция на КХМК подчиняется общим закономерностям, установленным для кинетики сорбции на поверхности жестких матриц (оксидов и гидроксидов) [34–36]: процесс сорбции имеет двустадийный характер, наблюдается очень быстрая начальная стадия, за которой следует более медленный процесс. Уже в первые минуты после приведения в контакт образца КХМК

с раствором сорбируется более 99 % сорбтива, а для достижения равновесного состояния системе требуется значительное время. В зависимости от степени заполнения поверхности, ионной силы раствора, температуры доля «медленных центров» сорбции меняется от 0.05 до 2 %. Впрочем, даже для медленной стадии коэффициенты диффузии ионов водорода ($10^{-7} - 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) на три – четыре порядка, а ионов Cu^{2+} – на один – два порядка превышают коэффициенты диффузии ионов в органических ионообменниках [32, 37].

Таким образом, планируя измерение изотермы адсорбции компонента раствора на КХМК, следует выяснить, как быстро достигается стационарное состояние в хемосорбционной системе. Если необходимое время превышает 10 мин, эксперимент лучше проводить методом отдельных навесок. В нем точные навески КХМК приводят в контакт с растворами, содержащими М в различных концентрациях, фоновый электролит и, если необходимо, другие реагенты (кислоту, щелочь и т.п.), выдерживают в термостате необходимое время и измеряют [М]. В эксперименте по методу отдельных навесок можно принять, что масса навески КХМК, объем раствора, содержащего М, общие концентрации реагентов определены столь точно, что основным источником погрешностей служит ошибка в измерении [М].

В случаях, если равновесие устанавливается быстро, удобнее перейти к менее трудоемкой методике титрования одной навески. К точной навеске КХМК прибавляют раствор М и фонового электролита и титруют раствором кислоты, щелочи или другого реагента, регистрируя в каждой точке кривой титрования выбранное свойство равновесной системы (рН, рМ и т.д.). Основными источниками экспериментальных погрешностей становятся ошибки в измерении объема титранта и величины регистрируемого свойства.

3.3. Измерение изотерм адсорбции с помощью фронтальной жидкостной хроматографии

Высокая трудоемкость традиционных способов измерения изотерм адсорбции компонентов растворов на поверхности КХМК стимулировала поиск альтернативных способов получения первичных данных КФХА. Недавно авторы [38] изучили применимость микроколоночного варианта фронтальной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для решения этой задачи. Фронтальная жидкостная хроматография, эффективное средство исследования взаимодействий сорбент – сорбат, в настоящее время незаслуженно забыта. Между тем, она позволяет исследовать физико-химические свойства комплексообразующих кремнеземов в динамических условиях. Использование современного хроматографического оборудования предоставляет дополнительные возможности изучения сложных систем.

Поскольку ВЭЖХ – новый метод получения первичных данных КФХА, рассмотрим методику исследования [38].

Стационарной фазой служил силикагель СГ60 (удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр частиц 40-100 мкм), химически модифицированный монокалийевой солью аминодифосфоновой кислоты (АДФК). Концентрация привитых функциональных групп АДФК составляла $0.56 \text{ ммоль}/\text{г}$ сорбента, насыпная плотность $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$ $1.300 \text{ г}/\text{см}^3$, а найденная пикнометрически истинная плотность сорбента, смоченного водой, – $1.908 \text{ г}/\text{см}^3$. Подвижными фазами были водные растворы хлорида меди(II), подкисленные хлороводородной кислотой. Хроматографические измерения выполняли на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром-1А», снабженном УФ-детектором с переменной длиной волны в диапазоне 190–360 нм, при $(20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Колонку размером (64 × 2) мм заполняли сорбентом $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$ жидким суспензионным методом. При измерениях хроматограмм показания детектора А (величины относительного светопоглощения элюентов при заданной длине волны) регистрировали через равные промежутки времени, соответствующие объемам элюента 5 или 10 мкл при скорости потока 50 мкл/мин. Сорбированную на колонке медь(II) элюировали раствором хлороводородной

кислоты и определяли комплексонометрически; при элюировании одновременно записывали десорбционную хроматограмму. Для градуировки спектрофотометрического детектора при 260 нм и 200 нм использовали водные растворы CuCl_2 с концентрацией (2 – 80) ммоль/л, подкисленные хлороводородной кислотой.

Первичными результатами измерений являются фронтальные кривые насыщения (рис. 3.3), демонстрирующие обычное обострение фронта с увеличением концентрации CuCl_2 . Все полученные фронтальные кривые асимметричны.

Одна из главных проблем фронтальной ВЭЖХ – правильное определение свободного объема системы V_0 . Обычно полагают, что

$$V_0 = V_{01} + V_k, \quad (3.9)$$

где V_{01} – свободный объем колонки, заполненной сорбентом; V_k – объем капилляра, соединяющего колонку с ячейкой детектора. Величину V_{01} определяют статическим методом [39], взвешивая колонку с сорбентом, поочередно заполненную растворителями различной плотности. При значении $V_{01} = 0.150$ мл и объеме капилляра $V_k = 0.016$ мл геометрический свободный объем хроматографической системы $V_0 = 0.166$ мл, а масса сорбента в колонке

$$m_s = (L \cdot \pi \cdot r^2 - V_{01}) \times \rho_s = 0.0973 \text{ г}, \quad (3.10)$$

где L и r – длина и радиус колонки соответственно, см; ρ_s – плотность сорбента, г/см^3 . С увеличением концентрации сорбтива в элюенте величина свободного объема V_0 меняется. Об этом свидетельствуют, прежде всего, объемы элюентов, соответствующие проскоку CuCl_2 в детектор (началу подъема фронтальных кривых на рис. 3.3) (V_n , мл, табл. 3.2). Уточнить зависимость V_0 от концентрации элюента позволило измерение фронтальных кривых насыщения при 206 нм (поглощение света хлорид-ионами). Найденные по этим кривым V_n могут служить оценкой V_0 при высоких концентрациях сорбтива в элюенте.

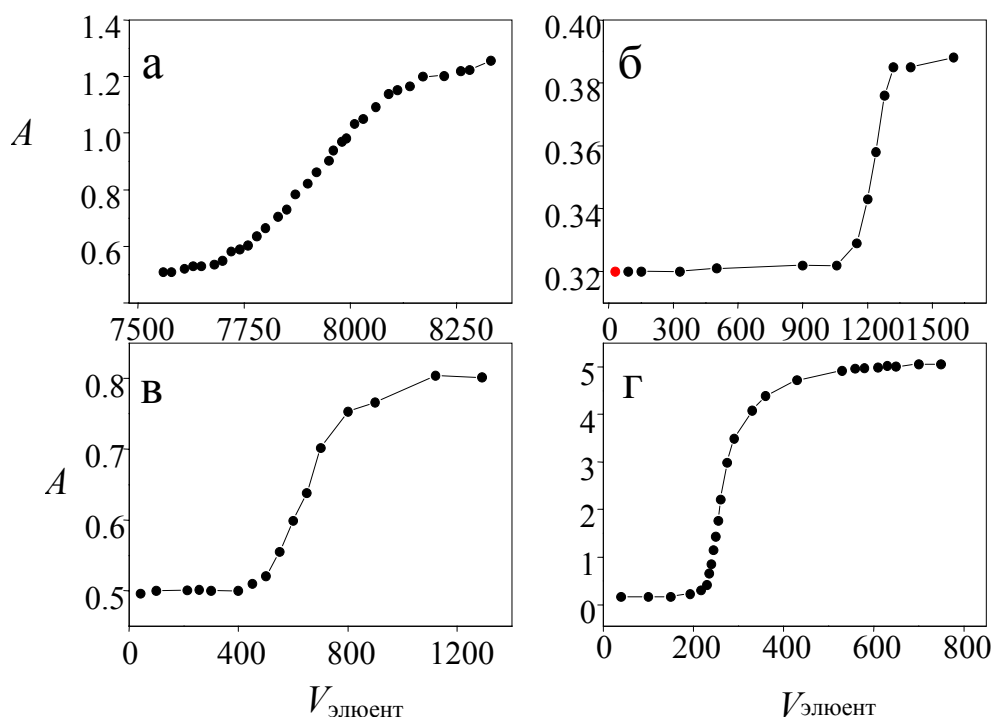


Рис. 3.3. Примеры фронтальных кривых насыщения. Буквы на кривых соответствуют c_{Cu}^0 , ммоль/л: а – 0.790; б – 3.96; в – 7.93; г – 39.6, $V_{\text{элюент}}$ – объемы элюента, мкл. Светопоглощение элюента в детекторе (A) измерено при 200 (а) или 260 нм (б–г).

Таблица 3.2. Результаты обработки фронтальных кривых насыщения

| Параметр | c_{Cu}^0 , ммоль/л | | | | |
|-----------------|-----------------------------|------|------|------|------|
| | 0.790 | 3.96 | 7.93 | 39.6 | 79.3 |
| рН элюента | 4.17 | 3.02 | 2.98 | 2.25 | 1.71 |
| $V_{1/2}$, мл | 8.13 | 1.30 | 0.66 | 0.26 | 0.21 |
| V_n , мл | 7.61 | 1.14 | 0.48 | 0.17 | 0.15 |
| $D^{(\Phi)}$ * | 156 | 22 | 10 | 2.9 | 2.3 |
| $D^{(\Phi)}$ ** | 145 | 24 | 11 | 2.7 | 2.2 |

* $D^{(\Phi)}$ определены способами I и II; ** $D^{(\Phi)}$ определены по способу III.

Метод фронтальной ВЭЖХ наиболее просто предоставляет такую характеристику изотермы адсорбции, как коэффициент распределения сорбата между фазами (D). Для сорбции меди(II)

$$D = \frac{n_{\text{Cu}}}{V_s \cdot c_{\text{Cu}}}, \quad (3.11)$$

где n_{Cu} – количество вещества сорбированной Cu(II), мкмоль; V_s – объем сорбента, мл; c_{Cu} – концентрация CuCl_2 в элюенте, ммоль/л.

Для получения D обработку фронтальных кривых насыщения можно вести несколькими способами. В способе I $D^{(\Phi)}$ вычисляют как

$$D^{(\Phi)} = (V_{1/2} - V_0) / V_s, \quad (3.12)$$

где $V_{1/2}$, мл – величина, соответствующая «центру тяжести» фронтальной кривой [40, 41] (табл. 3.2). В этом способе градуировка детектора не требуется, но каждая хроматограмма позволяет получить лишь одно значение $D^{(\Phi)}$. Это значение соответствует концентрации c_{Cu} , равной исходной концентрации CuCl_2 в элюенте c_{Cu}^0 .

В варианте II, пригодном для систем с сильным удерживанием сорбата, значение n_{Cu} определяют по разности площадей S_A и S_B , где S_A – площадь над сигмоидной фронтальной кривой насыщения (соответствует общему количеству меди(II) в хроматографической системе в условиях ее насыщения сорбатом); S_B – площадь фронтальной кривой, полученной при вымывании водой из колонки избыточного количества CuCl_2 (эта площадь соответствует количеству вещества сорбата, находящемуся в свободном объеме) (подробности см. в работе [41], с. 147, рис. III. 45).

В варианте III по хроматограмме получают набор $D^{(\Phi)}$: для каждого измеренного объема элюента V_x , мл, по градуировочным данным находят соответствующую величину c_{Cu} и рассчитывают количество вещества n_{Cu} , мкмоль:

$$n_{\text{Cu}} = 10^3 \times \left\{ c_{\text{Cu}}^0 (V_x - V_0) - \int_{V_0}^{V_x} c_{\text{Cu}} dV \right\}, \quad (3.13)$$

а затем подставляют найденное значение в формулу (3.11). Пример зависимости n_{Cu} от c_{Cu} приведен на рис. 3.4.

Именно последний вариант представляется нам предпочтительным, поскольку позволяет по одной фронтальной кривой построить всю изотерму адсорбции. При этом наилучшие результаты дает хроматографирование растворов наибольшей возможной концентрации. Примеры найденных зависимостей $D^{(\Phi)}$ от c_{Cu} представлены на рис. 3.5.

Таким образом, метод фронтальной ВЭЖХ вполне способен составить конкуренцию привычным статическим методам измерения адсорбции на КХМК. Надежность получаемых данных зависит от надежности определения хроматографических параметров, в первую очередь, свободного объема V_0 .

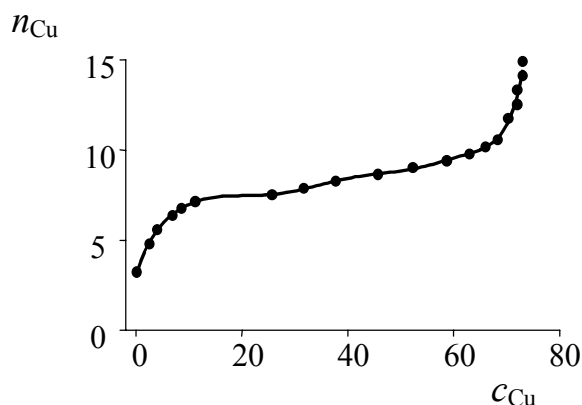


Рис. 3.4. Зависимость количества вещества сорбированной Cu(II) (n_{Cu} , мкмоль) от c_{Cu} при $c_{Cu}^0 = 79.3$ ммоль/л.

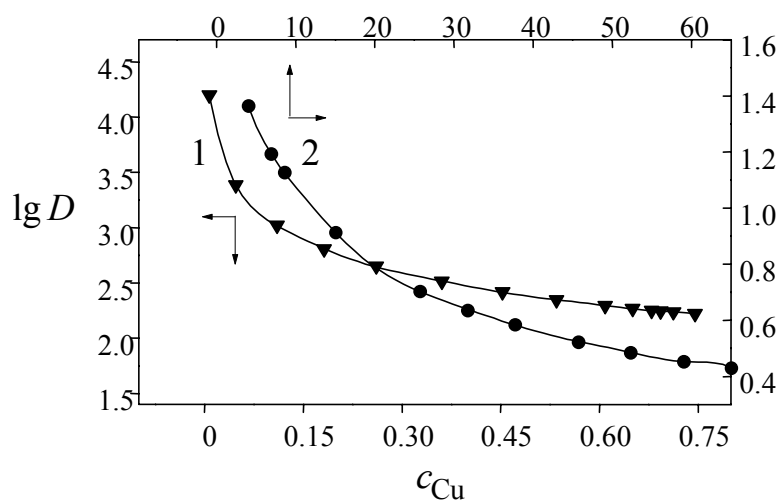


Рис. 3.5. Зависимость $\lg D^{(\Phi)}$ от c_{Cu} . Кривые соответствуют c_{Cu}^0 , ммоль/л: 1 – 0.790, 2 – 79.3.

ВЫВОДЫ

1. КФХА осуществляется пошагово, причем возможно циклическое движение с возвращением к уже выполненным действиям, пересмотром модели, проведением дополнительных измерений по уточненному плану и т.п.

2. Несмотря на заведомо неоптимальный план эксперимента по получению зависимостей состав – свойство, существуют приемы, позволяющие избежать наиболее грубых ошибок в планировании. Следует избегать ситуаций, когда равновесная концентрация, входящая в выражение для неизвестной константы равновесия, определяется как малая разность двух близких экспериментальных величин.

3. Диапазон приемлемых концентраций сорбтива при изучении хемосорбции на КХМК ограничен соотношением (3.3).

4. Кинетику сорбции на КХМК описывает «модель сорбции из полубесконечного раствора».

5. Если время достижения сорбционной системой стационарного состояния велико (>10 мин), изотермы сорбции получают с помощью метода отдельных навесок. В противном случае применим метод титрования одной навески.

6. Метод фронтальной ВЭЖХ может использоваться для получения первичных данных КФХА в динамических условиях.

Литература

1. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 192 с.
2. Nagypal I., Gergely A. Az egyensulyi allandok pH-metrias meghatarozasanak lehetosegeirol es pontossagarol // *Magyar Kemiai Folyoirat*. – 1972. – V. **78**, No 1. – P. 18-25.
3. Бугаевский А.А. Планирование эксперимента при исследовании равновесий в растворах // Математика в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 164-176.
4. Быстров Л.В., Горский В.Г., Швецова-Шиловская Т.Н. Планирование эксперимента при отыскании констант химического равновесия // V Всесоюзн. школа «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Расширенные тезисы докладов. Ч. I. – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. – С. 92-96.
5. О необходимости многофакторного планирования эксперимента при изучении комплексообразования многоосновных кислот с металлами / Николаева Л.С., Евсеев А.М., Авгитов Д.Л. и др. // V Всесоюзн. школа «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Расширенные тезисы докладов. Ч. I. – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. – С. 100-104.
6. Kholin Yu.V. Quantitative physico-chemical analysis of chemisorption on complexing silicas // *Functional Materials*. – 1995. – V. **2**, No 1. – P. 23-32.
7. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. – Казань: Изд-во КГУ, 1988. – 192 с.
8. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1983. – 360 с.
9. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
10. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. – Новосибирск: Наука, 1978. – 256 с.
11. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 564 с.
12. Шлефер Г.А. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений: Пер. с англ. – М.–Л.: Химия, 1964. – 380 с.
13. Meloun M., Havel J. Computation of solution equilibria. 1. Spectrophotometry. 1984. – 184 p. 2. Potentiometry. 1985. – 145 p. – Brno: *Univerzita J.E. Purkine – Prirodovedecka Faculta*.
14. Meloun M., Havel J., Hogfeldt E. Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry. – Chichester: *Ellis Horwood*, 1988. – 298 p.
15. Computational methods for the determination of formation constants. / Ed. by D. Legget. – New York: *Plenum Press*, 1985. – 478 p.
16. Холин Ю.В. Функционализированные материалы. Том 2. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: Око, 1997. – 138 с.
17. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Computer aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria // *Anal. Chim. Acta*. – 1991. – V. **249**. – P. 353-365.
18. Бугаевский А.А., Мерный С.А., Холин Ю.В. Планирование эксперимента при выборе условий эксперимента по дискриминации гипотез о составе комплексных соединений в растворе // Вестник Харьк. ун-та. No 319. Электрохимия. Ионные равновесия в растворах. – Харьков: Вища школа, 1988. – С. 38-42.
19. Белеванцев В.И. Методологические и практические аспекты анализа соответствия модели и эксперимента на примере сложных химических равновесий в растворе // V Всесоюзн. школа «Применение математических методов для описания и исследования физико-химических равновесий». Ч. I. – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. – С. 3-7.
20. Федоров В.В. Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов). – М.: Наука, 1971. – 312 с.
21. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Общие принципы постановки задач по исследованию равновесий // Математика в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 5-14.

22. Комарь Н.П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы // Очерки современной геохимии и аналитической химии. – М.: Наука, 1972. – С. 604-610.
23. Определение констант диссоциации спиртовых групп *dl*-винной кислоты по pH-метрическим данным методом математического моделирования / И.Е. Светлова, Е.В. Исаева, Н.А. Добрынина, Л.И. Мартыненко // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 1987. – Т. **28**, No 2. – С. 148-150.
24. Исследование диссоциации винной и лимонной кислот методом ЯМР ¹³C / Н.Н. Тананаева, Е.К. Трунова, Н.А. Костромина, Ю.Б. Шевченко // Теор. и эксп. химия. – 1990. – Т. **26**, No 6. – С. 706-710.
25. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Кислотно-основные свойства кремнезема с химически привитым к его поверхности этилендиамином // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. – 1981. – Т. **26**, No 3. – С. 345-347.
26. Айлер К. Химия кремнезема. Т. 1, 2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 1006 с.
27. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
28. Zhmud V.V., Pecheniy A.B., Golub A.A. Thermodynamic and kinetic study of protolytic and complex formation reactions at the surface of porous matrices // Functional Materials. – 1995. – V. **2**, No 1. – P. 44-49.
29. Жмудь Б.В., Печень А.Б., Калибачук В.А. Кинетика сорбции сульфопроизводных фталоцианина кобальта(II) на функционализированных органокремнеземах // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. **61**, No 3-4. – С. 11-17.
30. Севастьянова О.Б., Жмудь Б.В., Голуб О.А. Комплексы Cu(II) з семікарбазідом, іммобілізованим на поверхні силікагелю // Вісник Київського ун-ту. Хімія. – 1997. – Вип. 34. – С. 89-95.
31. Polythermal study of kinetics and equilibrium for hydrogen ion sorption on aminosilica / A.A. Samoteikin, Yu.V. Kholin, V.N. Zaitsev, N.R. Sumskeya // Functional Materials. – 2000. – V. **7**, No 1.
32. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. – Л.: Химия, 1986. – 280 с.
33. Fornstedt T., Sajonz P., Guiochon G. Thermodynamic study of an unusual chiral separation. Propranolol enantiomers on an immobilized cellulase // J. Am. Chem. Soc. – V. **119**, No 6. – P. 1254-1264.
34. Yiacoumi S., Tien C. Kinetics of Metal Adsorption from Aqueous Solutions. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. – 256 p.
35. Yiacoumi S., Tien C. Modeling adsorption of metal ions from aqueous solutions. I. Reaction-controlled cases // J. Colloid and Interface Sci. – 1995. – V. **175**. – P. 333-346.
36. Yiacoumi S., Tien C. Modeling adsorption of metal ions from aqueous solutions. II. Transport-controlled cases // J. Colloid and Interface Sci. – 1995. – V. **175**. – P. 347-357.
37. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии: Пер. с англ. – М.–Л.: Химия, 1966. – 416 с.
38. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди(II) на кремнеземе, модифицированном аминокислотной фосфоновой кислотой // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. **71**, No 5. – С. 905-910.
39. Время удерживания несорбирующегося вещества в хроматографии / Вигдергауз М.Е., Платонов И.А., Лобачев А.Л. и др. // Журн. физ. химии – 1993. – Т. **67**, No 4. – С. 857-860.
40. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов: Пер. с англ. – М.–Л.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. – 382 с.
41. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. – М.: Наука, 1972. – 376 с.

ЧАСТЬ II. СОДЕРЖАТЕЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАВНОВЕСИЙ

Во второй части выполнена структурная идентификация моделей комплексообразования. Обсуждаемая в четвертой главе модель равновесий в растворах успешно применяется и для интерпретации процессов других типов; с ней сопоставлены модели равновесий с участием реагентов, закрепленных на поверхности кремнеземов. В пятой главе рассмотрены термодинамические аспекты моделирования равновесий на поверхности КХМК, в шестой – модели, явно учитывающие возможность образования нескольких типов комплексов при сорбции компонентов растворов на поверхности КХМК. Седьмая глава посвящена моделям, описывающим энергетическую неоднородность химически модифицированных кремнеземов. По результатам анализа показано, в чем состоит приближенный характер констант устойчивости закрепленных комплексов, найдены соотношения между параметрами моделей различного типа и построена единая иерархическая система моделей для интерпретации данных КФХА.

ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Первый шаг интерпретации данных КФХА – структурная идентификация модели. *A priori* вид функции ζ в уравнении (0.1) неизвестен. Используя интерполяционные формулы или вводя коэффициенты активности, можно было бы искать формальные модели. Удовлетворительно описывая зависимости состав – свойство, они, однако, игнорируют реально присутствующие в системе химические формы и, следовательно, не дают возможности выявлять факторы, влияющие на комплексообразование.

В количественном физико-химическом анализе применяют содержательные модели. В общем случае функцию ζ в уравнении (0.1) задают неявно с помощью трех групп уравнений [1, 2]:

1. связи измеряемых свойств A с равновесным составом;
2. материального баланса;
3. закона действия масс (ЗДМ).

Первая группа уравнений определяется набором регистрируемых свойств. Эти методы можно разбить на три группы [3]. Методы первой группы обеспечивают измерение концентрации (активности) одного из реагентов. К таким методам относятся, например, ионометрия или полярография. Во вторую группу включают методы, определяющие сумму концентраций всех или нескольких присутствующих в системе химических форм. Это, например, методы криоскопии, осмометрии, тензиметрии, измерение адсорбции ионов металла сорбентом, растворимости осадка и т.п. Наконец, к третьей группе принадлежат методы, измеряющие линейные комбинации равновесных концентраций $\sum_i \alpha_i [L_i]$, причем некоторые или даже все коэффициенты α_i (факторы интенсивности) подлежат определению наряду с другими параметрами модели. Примерами могут служить методы спектрофотометрии, калориметрии, ядерной магнитной релаксации и др.

Основные экспериментальные методы исследования равновесий позволяют изменять линейные комбинации равновесных концентраций химических форм. Тогда справедливо общее выражение, связывающее величину измеряемого свойства A с равновесным составом системы:

$$A_{lk} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} [L_i]_k, \quad (4.1)$$

где L_i – реагенты, S – их число, $[L_i]_k$ – равновесная концентрация реагента L_i в k -й смеси, α_{li} – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_l .

Условия материального баланса сформулируем, используя каноническую форму записи реакций [4–7]:

$$\sum_{j=1}^Y \nu_{ij} B_j = L_i \quad (4.2)$$

где ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты, B_j – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами. Число независимых компонентов Y равно числу реагентов за вычетом числа происходящих между ними реакций (n_r): $Y = S - n_r$. Реакции записывают так, что независимые компоненты B_j друг в друга не переходят. В силу этого инвариантами состава системы являются количества вещества компонентов. Если же реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами становятся и общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л [6]:

$$t_j = \sum_{i=1}^S \nu_{ij} \cdot c(L_i) = \sum_{i=1}^S \nu_{ij} \cdot [L_i], \quad j = 1, 2, \dots, Y, \quad (4.3)$$

где $c(L_i)$ – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Таким образом, условия материального баланса задает система уравнений (4.3).

Остается записать уравнения ЗДМ или, что эквивалентно, выражения для химических потенциалов реагентов. Приходится принимать ответственное решение, связанное с тем, что в соответствующих уравнениях используются активности реагентов, а для перехода от концентраций к активностям следует знать коэффициенты активности. При этом даже если реакции происходят в разбавленных растворах, нельзя приравнять единице коэффициенты активности заряженных реагентов.

Возможны два пути решения проблемы: теоретически рассчитывать коэффициенты активности или создавать такие экспериментальные условия, когда коэффициенты активности реагентов пусть и неизвестны, но при протекании реакций не меняются. Исследователи комплексообразования предпочитают второй путь. Начиная с работ Гроссмана (1905) и Н. Бьеррума (1908), получил распространение метод постоянной ионной силы [8–11]. Равновесия комплексообразования изучают, создавая в растворе большой избыток фонового электролита. В этом случае ионная сила раствора при реакциях практически не меняется, коэффициенты активности реагентов представляют собой неизвестные, но постоянные величины, а в уравнениях ЗДМ вместо термодинамических можно использовать концентрационные константы равновесия:

$$[L_i] = \exp \left\{ \ln \beta_i + \sum_{j=1}^Y \nu_{ij} \ln [B_j] \right\}, \quad (4.4)$$

где $[B_j]$ – равновесная концентрация независимого компонента B_j , β_i – концентрационная константа устойчивости химической формы L_i ,

$$\ln \beta_i = \ln \beta_i^T + \sum_{j=1}^Y \nu_{ij} \ln \gamma_j - \ln \gamma_i \quad (4.5)$$

β_i^T – термодинамическая константа, γ_j , γ_i – коэффициенты активности. Найдя набор β_i для разных ионных сил I , аппроксимацией зависимости $\beta_i(I)$ к $I \rightarrow 0$ определяют β_i^T .

Метод постоянной ионной силы имеет ограничения и недостатки. В нем равновесия между ионами фонового электролита не рассматривают, ассоциацию исследуемых частиц с компонентами, доминирующими в растворе, не учитывают. При этом формулы реагентов «являются стенографической записью для ряда всех возможных веществ с переменным количеством растворителя и ионов среды» [12]. Такие совокупности ассоциатов реагентов с молекулами растворителя и ионами фонового электролита называют химическими формами¹. Например, в водном растворе KNO_3 химическая форма Cu^{2+} – это совокупность частиц $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NO}_3)_y\}^{(2-y)+}$, а под равновесной концентрацией $[\text{Cu}^{2+}]$ обычно подразумевают сумму:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \sum_{x,y \geq 0} [\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NO}_3)_y\}^{(2-y)+}]. \quad (4.6)$$

С изменением концентрации фонового электролита соотношение концентраций продуктов, отличающихся содержанием ионов фона и молекул растворителя, меняется. Поэтому концентрационные константы устойчивости β_i являются условными [14] и характеризуют устойчивость комплекса только в данных конкретных условиях.

Зафиксировав коэффициенты активности γ_j, γ_i на этапе определения β_i , мы не ушли от необходимости искать модели, описывающие зависимость γ_j, γ_i от концентрации фонового электролита. Несмотря на многолетние и упорные усилия многих исследователей, проблему разработки таких моделей нельзя считать окончательно решенной.

Серьезный недостаток метода постоянной ионной силы заключается в том, что он ограничивает набор физико-химических свойств, измерение которых способно предоставить информацию о комплексообразовании. Например, при исследовании равновесий в растворах исключаются из рассмотрения коллигативные свойства и электропроводность.

Таким образом, в наиболее распространенном случае структура содержательной модели задается уравнениями (4.1), (4.3), (4.4). Отдельным этапом ее структурной идентификации является задание вида зависимости $\beta_i(I)$. Модели с такой же структурой применяют для описания равновесий в растворах [8, 9, 10, 15], экстракционных равновесий [16, 17], равновесий в системе раствор–осадок [3, 18] и др.

ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПИСАНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

5.1. Гиббсовские компоненты сорбционной системы

Переходя от моделирования равновесий в растворах к структурной идентификации моделей комплексообразования на поверхности КХМК, мы не можем изменить первые две группы уравнений, задающих функцию ζ в уравнении (0.1). Модификации подлежат уравнения ЗДМ (или, что эквивалентно, выражения, задающие химические потенциалы реагентов, закрепленных на поверхности КХМК).

Комплексообразующие химически модифицированные кремнеземы – надмолекулярные объекты [19, 20]. Надмолекулы КХМК содержат определенные количества ве-

¹ Удовлетворительное определение понятия «химическая форма» дано в работе [13]. Согласно [13], химическая форма в растворе – это стехиометрически определенная (относительно независимых компонентов) имеющая заряд или нейтральная химическая индивидуальность, находящаяся в неразрывном взаимодействии со всеми остальными частями раствора как с определенной средой.

щества кремнезёма и закрепленных групп Q, в силу чего общую формулу КХМК можно представить как $\{(SiO_2)_x Q_y\}$, где x, y – стехиометрические индексы. Термодинамическими компонентами – веществами, которые можно внести в систему независимо, – являются не растворитель, сорбтив M, закрепленные лиганды Q, носитель SiO_2 , а растворитель, сорбтив M и надмолекулы комплексообразующего кремнезёма. Считая надмолекулу $\{(SiO_2)_x Q_y\}$ единым у-дентатным центром связывания, сорбцию M следует описывать как последовательное присоединение частиц M к надмолекуле КХМК с образованием продуктов $\{(SiO_2)_x Q_y M\}$, $\{(SiO_2)_x Q_y M_2\}$, $\{(SiO_2)_x Q_y M_3\}$, ..., $\{(SiO_2)_x Q_y M_n\}$, ..., $\{(SiO_2)_x Q_y M_y\}$. Процесс комплексообразования характеризуется в этом случае набором констант равновесия

$$\gamma_n = [\{(SiO_2)_x Q_y M_n\}] / [\{(SiO_2)_x Q_y\}] \cdot [M]^n, \quad (5.1)$$

где n – число низкомолекулярных частиц M, присоединенных к надмолекуле; γ_n – общая константа устойчивости $\{(SiO_2)_x Q_y M_n\}$; величины в квадратных скобках – равновесные концентрации.

Такое понимание процесса хемосорбции не запрещает конструировать модели, в которых взаимодействие «субкомпонентов» Q с низкомолекулярными частицами M приводит к образованию закрепленных комплексов $M_n Q_q$ с константами устойчивости β_{qm} . Более того, поскольку константы устойчивости γ_n для практического использования бесполезны и не поддаются экспериментальному определению при больших y и n , перспективны именно «субкомпонентные» модели. Однако право на существование имеют лишь те из них, которые для заданных y и n позволяют установить однозначное соответствие $\beta_{qm} \rightarrow \gamma_n$. В противном случае, сколь бы привлекательной модель не казалась, ее использование недопустимо.

5.2. Метод Гиббса или метод слоя конечной толщины?

Нельзя забывать, что процессы комплексообразования происходят на границе раздела жидкий раствор – твердое тело. При структурной идентификации моделей, следует пользоваться термодинамическим языком, апробированным для описания поверхностных явлений: методом Гиббса или методом слоя конечной толщины [21–26].

Адсорбция, согласно Гиббсу [21], – избыточная величина. Чтобы вычислить адсорбцию, рассматривают две системы: реальную адсорбционную и воображаемую систему сравнения. Система сравнения – обычный для термодинамики гипотетический объект, такой же, как, например, стандартное состояние растворенного вещества. Система сравнения соответствует адсорбционной системе, но в воображаемой системе фазы разделяет не реальная межфазная граница, а математическая поверхность. Температура, давление, объемы реальной и воображаемой систем одинаковы, совпадают и значения химических потенциалов реагентов в объемах фаз обеих систем. Есть, однако, два отличия системы сравнения от реальной системы. Во-первых, в системе сравнения разделяющая фазы математическая поверхность не имеет толщины, во-вторых, свойства фаз в системе сравнения остаются неизменными до поверхности раздела. Следовательно, в обеих системах отличаются локальные концентрации адсорбируемого компонента $c(z)$ в направлении оси z , перпендикулярной поверхности раздела (рис. 5.1). Поверхность раздела в системе сравнения (точка 0 на рис. 5.1) проводят так, чтобы адсорбция адсорбента была равной нулю [22]. Таким образом, согласно Гиббсу, адсорбция компонента раствора M (на 1 г адсорбента)

$$\Gamma = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} [c(z) - c_0] dz, \quad (5.2)$$

где a – масса адсорбента, г.

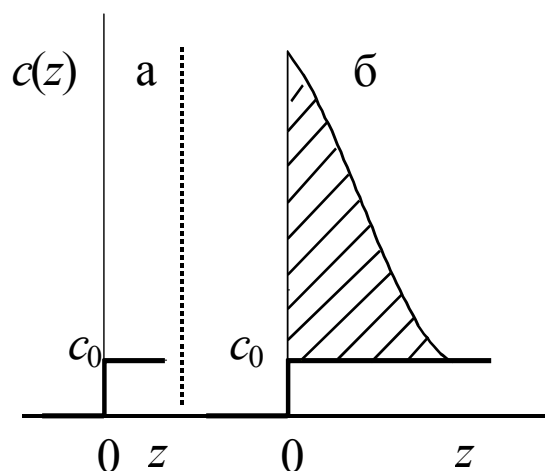


Рис. 5.1. Система сравнения (а) и реальная система (б) в методе Гиббса. Заштрихованная площадь пропорциональна адсорбции по Гиббсу.

Несомненное достоинство подхода Гиббса состоит в том, что адсорбцию вычисляют только по экспериментально измеренным величинам. Вместе с тем, избыточный характер адсорбции лишает эту величину наглядности и не исключает появления отрицательных значений Γ . Например, в системе КХМК – раствор сорбтива М адсорбция М, $\Gamma(M)$, будет, конечно, положительной величиной, тогда как адсорбция растворителя, $\Gamma(\text{Solv})$, может принимать и отрицательные значения. Избыточный характер адсорбции не позволяет оперировать абсолютными содержаниями сорбатов и характеризовать состав приповерхностного слоя концентрациями. Специалисты, связанные с экспериментальными исследованиями, неоднократно выражали недовольство этой особенностью метода Гиббса. Характерно мнение В.В. Серпинского и Т.С. Якубова: «Практически при любом современном исследовании адсорбции необходимо вводить в рассмотрение все молекулы адсорбата, в то время как в термодинамических уравнениях по Гиббсу во имя призрачной, совершенно эфемерной «строгости» надо учитывать только избыточную адсорбцию» [27].

Альтернативой методу избытков Гиббса считают метод слоя конечной толщины, или полного содержания, [23, 25, 26]. В нем адсорбцию рассматривают как полное содержание сорбата в слое конечной толщины. Принимают, что адсорбционная система состоит из трех фаз: внутреннего объема сорбента, свойства которого при адсорбции не меняются; однородной жидкой фазы и неоднородного адсорбционного слоя (слоя конечной толщины, АС). Однозначно приемлемого способа провести границы между фазами не существует. Адсорбцию X определяют как

$$X = (1/a) \int_{z_1}^{z_2} c(z) dz, \quad (5.3)$$

где $c(z)$ – концентрация М в адсорбционном слое, меняющаяся вдоль нормали (z) к поверхности КХМК, z_1, z_2 – положение границ слоя (рис. 5.2)¹. Очевидно, что значение X зависит от того, где проведены границы АС: чем дальше от поверхности отстоит внешняя граница z_2 , тем больше объем АС и X . Такая неопределенность серьезно затрудняет использование метода. Как достоинство подхода можно рассматривать такое его свойство, что величина X дает оценку абсолютных содержаний сорбата в приповерхностном слое.

Исследуя комплексобразование на поверхности КХМК, обычно навеску сорбента приводят в контакт с некоторым объемом раствора (V) с концентрацией сорбируемого компонента М, равной $t(M)$ моль/л. После установления равновесия измеряют

¹ В предельном случае используют представление о монослойном заполнении поверхности сорбатом, а границы z_1 и z_2 проводят так, что толщина АС равняется диаметру частиц сорбата.

равновесную концентрацию $[M]$ в растворе. По результатам экспериментов вычисляют адсорбцию M на комплексообразующем кремнеземе $g(M)$ (см. уравнение (3.1)). Величина g , вообще говоря, отличается и от Γ , и от X . Адсорбция $g(M)$ – избыточная величина. Но система сравнения иная, чем в классическом подходе Гиббса. Последний требует, чтобы объем раствора в системе сравнения был равен объему раствора реальной адсорбционной системы в условиях равновесия V^p [22].

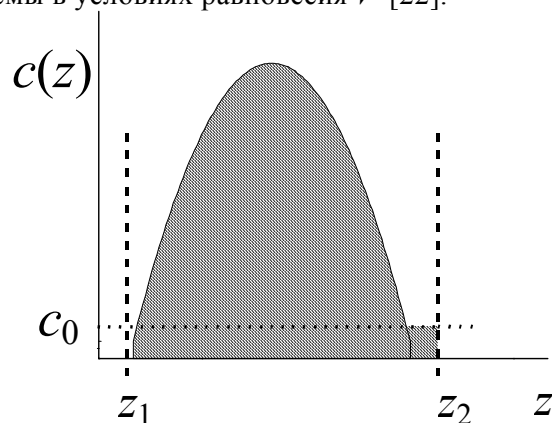


Рис. 5.2. Определение адсорбции X в методе слоя конечной толщины.

А в нашем случае система сравнения выбрана так, что объем раствора в ней равен объему *исходного* раствора в реальной системе [22]. Отсюда следует, что разница между $g(M)$ и Γ

$$g(M) - \Gamma = \frac{(V^p - V) \cdot [M]}{a}. \quad (5.4)$$

Комплексообразующие кремнезёмы – ненабухающие сорбенты, объем которых в процессе сорбции практически не меняется. КХМК применяют для адсорбции из разбавленных растворов, объем которых при реакциях также меняется незначительно. Следовательно, различие величин $g(M)$ и Γ не может быть большим.

Отличие $g(M)$ от X также невелико:

$$g(M) - X = \frac{(V^{\text{раствор}} - V) \cdot [M]}{a}, \quad (5.5)$$

где $V^{\text{раствор}}$ – равновесный объем фазы гомогенного раствора за исключением объема, вошедшего в АС. Отличие $g(M)$ от X тем меньше, чем ниже $[M]$ в растворе и чем более узка физически неоднородная межфазная граница [22].

Таким образом, можно заключить, что 1) экспериментально определяемая адсорбция $g(M)$ по физическому смыслу отличается от Гиббсовской адсорбции Γ и полного содержания X ; 2) при сорбции на КХМК из разбавленных растворов расхождения между численными значениями $g(M)$, Γ и X малы. Как результат, экспериментальную величину $g(M)$, можно, в зависимости от задач исследования, интерпретировать и как избыточную адсорбцию Γ , и как полное содержание X .

Поскольку в КФХА уже при определении состава закрепленных комплексов (например, методами насыщения или молярных отношений) приходится иметь дело с абсолютными значениями количества вещества адсорбата, измеряемую величину $g(M)$ надлежит интерпретировать как полное содержание X . Соглашаясь, что возможность лишь приближенно измерять полные содержания сорбата – недостаток метода слоя конечной толщины, мы не считаем этот недостаток настолько существенным, чтобы вовсе отказаться от использования метода. Аргументом в пользу такого решения служат важные результаты, полученные в последнее время на основе метода полного содержания при количественной оценке хемосорбционного индуцирования поверхностной ак-

тивности компонентов в металлических сплавах [28], моделировании конкурентной сорбции из многокомпонентных жидких растворов на модифицированных и немодифицированных кремнеземах [29–32] и др.

На метод полного содержания мы будем опираться, обсуждая далее физико-химические модели равновесий на поверхности КХМК. Нам понадобится и предельный вариант метода, связанный с представлениями о монослойном заполнении поверхности сорбатом. На его основе мы проанализируем различные разновидности решеточной модели адсорбции на поверхности КХМК.

В силу меньшей строгости метода слоя конечной толщины по сравнению с методом Гиббса, предпринимались попытки обосновать КФХА, не апеллируя ни к одному из упомянутых методов. Так, недавно представлены результаты обоснования КФХА с помощью одного лишь фундаментального уравнения Гиббса для адсорбции [33]. Авторы [33] справедливо указывали, что при протекании некоторой поверхностной реакции верно выражение

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sigma \cdot d\omega - H \cdot d\xi, \quad (5.6)$$

где S – энтропия системы, T – температура, P – давление, V – объем, ω – межфазное (поверхностное) натяжение, σ – площадь поверхности раздела фаз, ξ – координата реакции, H – сродство реакции [34]

$$H = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P, \omega}, \quad (5.7)$$

и на этой основе моделировали равновесия на поверхности жесткой матрицы. Однако хорошо известно [22, 25], что фундаментальное уравнение Гиббса применять для описания реальных гетерогенных систем невозможно, поскольку в нем не определены химические потенциалы реагентов μ_i . Записывая для μ_i то или иное выражение, тем самым явно или неявно выбирают модель приповерхностного слоя. И действительно, переходя от теоретических соображений к описанию конкретных систем, авторы [33] записали для μ_i выражения, основанные на методе слоя конечной толщины, чем и доказали невозможность осуществлять КФХА, не формулируя явно содержательную физико-химическую модель.

Таким образом, термодинамической основой всех содержательных моделей, привлекаемых при количественном физико-химическом анализе хемосорбции на КХМК, является метод слоя конечной толщины. Основные его ограничения связаны с неопределенностью в проведении границ адсорбционного слоя и отсутствием априорной информации о характере его неоднородности.

5.3. Особенности КХМК, требующие учета в моделях

Всякая содержательная физико-химическая модель, оперирующая с абсолютными количествами вещества или концентрациями сорбата в адсорбционном слое, будет с термодинамической точки зрения приближенной. Теоретическая верификация [35] модели должна предусматривать возможность перехода от описания сорбции на языке «субкомпонентов» Q и M к единственно правильному с точки зрения химии надмолекулярных соединений описанию с помощью истинных термодинамических компонентов $\{(SiO_2)_x Q_y\}$ и M .

Конструируя модели, приходится учитывать, что адсорбционный слой КХМК – особая фаза. В приповерхностном слое сорбента аномально велики локальные концентрации реагентов, неоднородно их распределение по поверхности КХМК и объему АС, возможны такие феномены [33, 36, 37], как, например,

- латеральное взаимодействие привитых реагентов,
- искажение координационной сферы закрепленных металлокомплексов,

- влияние электростатического потенциала поверхности, химической природы и концентрации электролитов в жидкой фазе на поверхностные реакции,
- образование не одного, а нескольких типов поверхностных комплексов.

Можно ожидать энергетической неоднородности закрепленных реагентов [38] и образования на поверхности КХМК соединений, не имеющих нативных аналогов [39].

Учет особенностей химических реакций в АС по сравнению с реакциями в гомогенных растворах приводит к тем или иным содержательным физико-химическим моделям хемосорбции.

Следует обратить внимание на принципиальную проблему, отмеченную ранее для ионообменных равновесий [38]: одну и ту же изотерму адсорбции можно одинаково хорошо описать как с помощью представлений об энергетической неоднородности малого числа химических форм в АС, так и моделями, учитывающими множественность химических форм на поверхности КХМК. Такая неоднозначность приводит к двум принципиально различным и дополняющим друг друга подходам. В одном явно учитывают энергетическую неоднородность, в другом – множественность закрепленных комплексов, причем каждый подход содержит достаточно большое число частных моделей, отличающихся сложностью, детальностью разработки и т.п.

Многообразие моделей препятствует продвижению к перспективной цели КФХА – обобщению массивов данных о составе и устойчивости закрепленных комплексов и созданию полной молекулярно-статистической модели хемосорбции на КХМК. Поэтому, обсудив особенности и проведя структурную идентификацию индивидуальных моделей, мы намереваемся представить единую иерархическую систему моделей и рекомендации по их практическому применению.

ГЛАВА 6. МОДЕЛИ, ЯВНО УЧИТЫВАЮЩИЕ МНОЖЕСТВЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ НА ПОВЕРХНОСТИ КХМК

Основными в этой группе являются модели химических реакций [2, 40, 41], фиксированных полидентатных центров (ФПЦ) [42–45] и статистических полидентатных центров (СПЦ) [46]. К ним примыкает модель эквивалентной степени сорбции [47].

6.1. Модель химических реакций

Главный постулат модели – устойчивость закрепленных комплексов определяется только их составом и не зависит от степени заполнения поверхности. Строя модель хемосорбционной системы, не используют априорных предположений о числе сортов и стехиометрическом составе продуктов реакций в адсорбционном слое; особенности закрепленных реагентов по сравнению с низкомолекулярными аналогами, их латеральные взаимодействия, энергетическая неоднородность поверхности могут проявляться в аномальном стехиометрическом составе и/или устойчивости продуктов реакций [40].

Модели с подобными характеристиками применяли для исследования протолитических и комплексообразующих свойств функциональных групп белков [48, 49]. Можно указать на близкую аналогию модели химических реакций и моделей дискретного распределения констант равновесия [50–53], развитых для описания процессов с участием природных полидисперсных макромолекулярных лигандов. В этих моделях макромолекулу рассматривали как совокупность ограниченного числа центров связывания с вполне определенными концентрациями, а взаимодействие центров между собой и с компонентами раствора описывали константами равновесия соответствующих реакций.

У специалистов по физической адсорбции также можно найти родственные идеи (см., например, [54]). В монографии [38] приведен обзор работ, в которых латеральные взаимодействия молекул сорбата описывали как квазихимические реакции. В теории физической адсорбции такой подход не получил широкого распространения, поскольку продуктам гипотетических реакций лишь с большой натяжкой можно приписать смысл

химических соединений, а существование таких образований на поверхности сорбента очень редко подтверждается независимыми методами исследования.

Иная ситуация имеет место в химии комплексообразующих кремнеземов: при связывании ионов металлов привитыми лигандами образуются вполне реальные координационные соединения, обнаруживаемые не только КФХА, но и спектральными методами. Поэтому модель химических реакций, позволяющая определять состав закрепленных комплексов и константы их устойчивости, выглядит весьма перспективной.

Элементы модели, связанные с представлениями об образовании на поверхности КХМК комплексных соединений различного состава, применялись довольно давно (см., например, [55, 56]). Но до недавнего времени отсутствовали целостная формулировка и примеры последовательного применения модели (с анализом всех допущений и упрощений). Препятствий для широкого распространения модели, по крайней мере, два. Во-первых, в отсутствие термодинамического анализа существовал разнобой в понимании физического смысла подбираемых в модели параметров. Например, говорили об «условном характере» констант устойчивости закрепленных комплексов. Но в чем условность, где границы применимости констант, оставалось непонятным. Во-вторых, если на поверхности КХМК образуются комплексы, не имеющие аналогов в растворе, то определение их состава по данным КФХА сопряжено с серьезными трудностями.

Для структурной идентификации модели используем те же три группы уравнений, что и при моделировании равновесий в растворах: связи измеряемого свойства системы с равновесным составом (4.1), материального баланса (4.3) и закона действия масс (4.4), причем изменяться в зависимости от особенностей моделируемой системы могут лишь уравнения ЗДМ.

Если на поверхности КХМК происходит реакция



где чертой над формулами отмечены реагенты в АС, то в модели химических реакций концентрационную константу устойчивости закрепленного комплекса (ЗК) $M_m Q_q$ записывают как

$$\beta_{qm} = \frac{[\overline{M_m Q_q}]}{[\overline{M}]^m \cdot [\overline{Q}]^q}. \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) по форме аналогично выражениям для констант устойчивости комплексов в растворах. Это – большое достоинство модели, гарантирующее применимость для ее параметрической идентификации всего арсенала средств, развитого для исследования равновесий в растворах или экстракционных системах.

Аналогия, однако, является формальной, поскольку для ЗК нужно указать единицы измерения концентраций закрепленных лигандов и комплексов.

В ранних работах по расчету констант устойчивости закрепленных комплексов концентрации всех реагентов относили к объему жидкой фазы и измеряли в моль/л («псевдогомогенный подход»). Никаких попыток обосновать его не предпринималось и он был подвергнут критике [42, 46]. Более обоснованным сочли «гетерогенный подход», в котором концентрации реагентов относили к массе навески или площади поверхности КХМК [42, 46]. Однако понимая адсорбцию как полное содержание сорбата в слое конечной толщины, можно прийти к выводу о нестрогом характере обоих подходов. Эта нестрогость – та цена, которую приходится платить за неопределенность в проведении границ адсорбционного слоя и за отсутствие априорной информации о его неоднородности.

Отнесение концентраций закрепленных реагентов к массе КХМК или к объему раствора эквивалентно следующему предположению: границы между фазами проведены так, что реальный АС «сжат» до монослоя, образованного закрепленными лигандами и комплексами. При этом по-прежнему жидкую фазу считают однородной и в явном виде не учитывают влияние кремнеземной подложки на комплексообразование. Фактически, концентрации закрепленных реагентов относят к площади этого модель-

ного монослоя. Величина этой площади, однако, неизвестна. Можно допустить, что она пропорциональна (возможно, равна) площади поверхности ($S_{\text{сорбент}}$) КХМК, определенной по физической адсорбции азота, фенола и т.п. Тогда количества вещества закрепленных реагентов следует относить к $S_{\text{сорбент}}$ и выражать в моль/м². Если учесть, что

$$S_{\text{сорбент}} = a \cdot S_{\text{уд}}, \quad (6.3)$$

где a – масса КХМК, г, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, м²/г, то эквивалентный способ выражения концентраций – моль/г КХМК. Формально отнесение концентраций к площади поверхности или массе КХМК соответствует описанию системы как двухфазной гетерогенной (раствор + адсорбент).

Возможно и другое допущение: площадь модельного монослоя пропорциональна объему жидкой фазы. Тогда концентрации реагентов нужно относить к объему V и выражать в моль/л. При таком способе выражения концентраций система КХМК – раствор формально рассматривается как гомогенная. Этот подход соответствует развитым Б.В. Дерягиным представлениям о дальнедействующем характере поверхностных сил [57].

Оба подхода являются приближенными и равно применимы для интерпретации хемосорбционных равновесий. Теоретические рассуждения вряд ли пригодны, чтобы установить, какое из приближений лучше соответствует действительности. Более продуктивны специальным образом спланированные эксперименты. Они показали, что «псевдогомогенный» подход несколько лучше аппроксимирует экспериментальные изотермы адсорбции [39, 40, 58].

Очень часто адсорбцию M измеряют при неизменном отношении массы навески КХМК к объему раствора. В этом случае псевдогомогенный и гетерогенный подходы абсолютно одинаково воспроизводят экспериментальные изотермы адсорбции, а между константами устойчивости закрепленных комплексов в обоих подходах существует однозначное соответствие [40]:

$$\lg \beta_{qm}^* = \lg \beta_{qm} + (q-1) \cdot \lg \frac{a}{V}, \quad (6.4)$$

где β_{qm}^* и β_{qm} – константы устойчивости $M_m Q_q$ для гетерогенного и псевдогомогенного подходов соответственно. Константа β_{qm} имеет размерность (л/моль) ^{q} , а константа β_{qm}^* – (г/моль) ^{$q-1$} × (л/моль). Если в растворе образуется комплекс аналогичного состава с концентрационной константой устойчивости χ_{qm} , то последняя имеет размерность (л/моль) ^{q} . Очевидно, что непосредственно сравнивать можно величины одинаковой размерности χ_{qm} и β_{qm} , тогда как сопоставление устойчивости закрепленного комплекса $M_m Q_q$ с устойчивостью аналога в растворе по численным значениям χ_{qm} и β_{qm}^* неправомерно.

В последнее время рассматриваются модели, допускающие непостоянство объема адсорбционного слоя. Так, в работе [59] объем АС предложено считать пропорциональным концентрации сорбтива в жидкой фазе (насколько нам известно, в химии КХМК этот подход до настоящего времени не испытан); авторы [60] установили, что для карбоксилсодержащего кремнезема наиболее вероятна модель, в которой объем АС зависит от степени диссоциации привитых карбоксильных групп.

Таким образом, в модели химических реакций форма ЗДМ остается формально такой же, как при описании комплексообразования в растворах, а модификация ЗДМ состоит в выборе способа измерения концентраций закрепленных реагентов. Приближенный характер констант устойчивости закрепленных комплексов следует из выбранного способа описания адсорбционного слоя: реальный неоднородный слой конечной толщины заменяется модельным монослоем.

6.2. Полидентатное связывание с точки зрения решеточной модели поверхности КХМК

В решеточной модели предполагается монослойная адсорбция и принимаются следующие условия [42, 45, 46]: 1) носитель представляет собой жесткую матрицу с равномерным распределением привитых лигандов по поверхности; 2) константы устойчивости закрепленных комплексов зависят только от их состава, но не от степени заполнения поверхности; 3) при связывании ионов присоединяется соответствующее количество противоионов, и электронейтральность раствора, носителя и адсорбционного слоя сохраняется.

Для того чтобы избежать трудностей, связанных с единицами измерения концентраций закрепленных лигандов и комплексов, в моделях полидентатного связывания взаимодействие компонента раствора М с несколькими (q) закрепленными группами рассматривают как реакцию М с единым полидентатным центром (Q_q):



концентрационная константа устойчивости которого

$$\sigma_1^{(q)} = \frac{[MQ_q]}{[M] \cdot [(Q_q)]}, \quad (6.6)$$

где нижний индекс у константы $\sigma_1^{(q)}$ отвечает числу присоединенных частиц М, а верхний соответствует числу закрепленных групп Q, образующих центр связывания, величины в квадратных скобках – равновесные концентрации. В выражении (6.6) размерности концентраций закрепленных реагентов сокращаются.

Обсудим построение моделей на примере бидентатного связывания, описываемого уравнением реакции



Концентрационная константа устойчивости комплекса MQ_2

$$\sigma_1^{(2)} = \frac{[MQ_2]}{[M] \cdot [(Q_2)]}. \quad (6.8)$$

Рассмотрим степени заполнения поверхности свободными лигандами Q

$$\theta_0 = [Q] / t(Q), \quad (6.9)$$

комплексами MQ_2

$$\theta_2 = [MQ_2] / t(Q) \quad (6.10)$$

и парами свободных соседних лигандов

$$\theta_{00} = [(Q_2)] / t(Q), \quad (6.11)$$

где $t(Q)$ – общая концентрация. Выражение для $\sigma_1^{(2)}$ принимает теперь вид:

$$\sigma_1^{(2)} = \theta_2 / ([M] \cdot \theta_{00}). \quad (6.12)$$

В зависимости от способа расчета θ_{00} приходят [61–63] к различным моделям полидентатного связывания.

1. В модели **фиксированных бидентатных** (в общем случае – **полидентатных**) **центров** (ФПЦ) принимают, что поверхность КХМК занята комплексами MQ_2 и центрами связывания из пар привитых групп (Q_2), а центры связывания, состоящие из отдельных групп Q, отсутствуют. В таком приближении

$$\theta_0 = 0, \theta_{00} = 0.5 (1 - \theta_2). \quad (6.13)$$

2. Если расчет θ_{00} по формуле (6.13) считают недостаточно точным, то обращаются к соотношениям, связывающим θ_{00} , θ_0 и θ_2 [61–63]. Для приближения Бете (квазихимического) [64] можно записать [63]:

$$\theta_{00} = \frac{k_2^2}{4} \times \frac{\theta_0^2}{(k_2/2 - \theta_2)}, \quad (6.14)$$

где k_2 – координационное число решетки (число ближайших соседей у выбранного привитого лиганда). В более грубом приближении Флори–Хаггинса [64], не учитывающем корреляции в группировке на поверхности пар свободных центров связывания, справедливо выражение [63]:

$$\theta_{00} = \frac{k_2}{2} \theta_0^2. \quad (6.15)$$

Приближение (6.15) приводит к модели **статистических бидентатных** (в общем случае – **полидентатных**) **центров** (СПЦ).

В этой модели выражение ЗДМ для реакции образования комплекса MQ_2 имеет вид

$$\theta_2 = \left(\frac{\sigma_1^{(2)} k_2}{2} \right) \cdot [\text{M}] \cdot \theta_0^2. \quad (6.16)$$

Возвращаясь от степеней заполнения θ_0 , θ_2 к равновесным концентрациям, получаем вместо (6.16) выражение

$$[\text{MQ}_2] = \left(\frac{\sigma_1^{(2)} k_2}{2 \cdot t(\text{Q})} \right) \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Q}]^2. \quad (6.17)$$

В общем случае связывания M q -дентатным центром (Q_q)

$$[\text{MQ}_q] = \left(\frac{\sigma_1^{(q)} k_q}{q \{t(\text{Q})\}^{q-1}} \right) \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Q}]^q, \quad (6.18)$$

где k_q – число групп из q лигандов, включая фиксированный, способных образовывать комплекс MQ_q .

Модели полидентатного связывания позволяют описать как комплексообразование, так и конкурентные протолитические реакции закрепленных реагентов.

В модели фиксированных полидентатных центров любые взаимодействия компонентов растворов с привитыми группами рассматривают как химические реакции с полидентатными центрами связывания. Если каждый центр содержит q закрепленных групп, учитывают реакции протонизации



...



где $\beta_{\text{H}i}$, $i = 1, 2, \dots, q$, – соответствующие общие концентрационные константы протонизации, и комплексообразования:



...



Параметрами модели ФПЦ, подлежащими определению по изотермам сорбции, являются размер центров связывания q , число сортов и стехиометрический состав закрепленных комплексов M_jQ_q и константы их устойчивости $\sigma_j^{(q)}$; константы β_{Hi} следует определить заранее. Чтобы вычислить β_{Hi} , нужны значения K_H – констант протонизации отдельных групп Q . В исходном варианте модели [45] расчет β_{Hi} предлагали выполнять по формуле

$$\beta_{Hi} = (K_H)^i. \quad (6.25)$$

Эта формула неточна. Правильные формулы получены в работах [65, 66]. В практически важных случаях бидентатного и тридентатного центров связывания эти формулы имеют вид соответственно

$$\beta_{H1} = 2 \cdot K_H, \beta_{H2} = (K_H)^2, \quad (6.26)$$

$$\beta_{H1} = 3 \cdot K_H, \beta_{H2} = 3 \cdot (K_H)^2, \beta_{H3} = (K_H)^3. \quad (6.27)$$

А.К. Трофимчук предложил модель эквивалентной степени сорбции [47, 67], в которой, подобно модели ФПЦ, сорбцию M рассматривал как результат взаимодействия M с q -дентными центрами связывания (Q_q), но вместо констант равновесия использовал эквивалентную степень сорбции

$$\alpha_3 = [MQ_q] / t^*(M) = \frac{t^*(M) - [MQ_q]}{t^*(M)}, \quad (6.28)$$

где равновесная концентрация $[MQ_q]$ определена при значении общей концентрации $t^*(M) = t(Q_q)$, все концентрации отнесены к объему раствора и измеряются в моль/л. Модель применима, если на поверхности образуется единственный комплекс MQ_q , латеральные взаимодействия отсутствуют, топография поверхности равномерная. При таких предположениях образование одного вида закрепленных комплексов описывает один параметр. Какой параметр предпочесть – константу устойчивости $\sigma_1^{(q)}$ или α_3 – дело вкуса, поскольку, как показано в работе [2], между α_3 и $\sigma_1^{(q)}$ существует однозначное соответствие. Можно считать, что модель эквивалентной степени сорбции – частный случай модели ФПЦ.

В модели статистических полидентатных центров учитывают протолитические равновесия



и ступенчатое образование закрепленных комплексов MQ , MQ_2 , ..., MQ_q . Параметрами, которые следует определять по изотерме адсорбции в модели СПЦ, являются число видов комплексов, значения стехиометрических индексов в их формулах и константы ($\sigma_1^{(q)} k_q$).

Модель химических реакций, помимо ступенчатого образования комплексов MQ, MQ₂, MQ₃ и т.д., учитывает возможность и других реакций, таких, как образование на поверхности полиядерных, протонированных, разнолигандных комплексов. Поэтому эту модель можно считать обобщением модели СПЦ.

6.3. Связь моделей химических реакций, СПЦ и ФПЦ.

Описание хемосорбции на языке истинных термодинамических компонентов

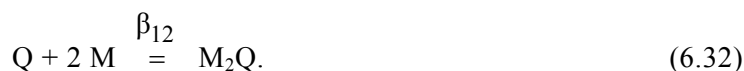
Сравним выражения ЗДМ для реакций образования комплексов MQ_q в моделях статистических полидентатных центров (6.18) и химических реакций (6.2). Формулы (6.2) и (6.18) одинаковым образом связывают равновесные концентрации [Q], [M] и [MQ_q], а отличается лишь интерпретация констант устойчивости. Между параметрами моделей существует однозначное соответствие [40]:

$$\lg \beta_{q1} = \lg (\sigma_1^{(q)} k_q) + (1 - q) \cdot \lg t(Q) - \lg q. \quad (6.30)$$

В случае модели ФПЦ найти связь ее параметров с характеристиками модели химических реакций сложнее. Для этого приходится обратиться к исходным положениям моделей. Необходимые соотношения получены в работе [68] на основе анализа различных вариантов модели химических реакций.

6.3.1. Ступенчатое присоединение реагентов М к привитым группам Q

Пусть процесс хемосорбции описывает модель с реакциями



Проведем мысленный эксперимент: с поверхности КХМК будем извлекать функциональные группы Q, определять их заполнение (группа связана с одной частицей M, двумя M, свободна) и возвращать обратно на поверхность. Вероятность в Z испытаниях обнаружим v₁ комплексов MQ, v₂ комплексов M₂Q, v₃ групп Q описывает полиномиальное распределение [69]

$$W_Z(v_1, v_2, v_3) = \frac{Z!}{v_1! v_2! v_3!} (p_{MQ})^{v_1} (p_{M_2Q})^{v_2} (p_Q)^{v_3}, \quad (6.33)$$

где p_{MQ}, p_{M₂Q}, p_Q – вероятности обнаружения в единичных испытаниях MQ, M₂Q, Q соответственно. Сумма вероятностей независимых событий

$$p_{MQ} + p_{M_2Q} + p_Q = 1. \quad (6.34)$$

Предположим, что вероятность обнаружить ту или иную частицу равна степени ее образования:

$$p_{MQ} = [MQ] / t(Q) = \beta_{11} [Q] [M] / t(Q), \quad (6.35)$$

$$p_{M_2Q} = [M_2Q] / t(Q) = \beta_{12} [Q] [M]^2 / t(Q), \quad (6.36)$$

$$p_Q = [Q] / t(Q). \quad (6.37)$$

Наконец, примем, что равновесная концентрация учитываемого в модели ФПЦ комплекса M_jQ_q пропорциональна вероятности обнаружить в q испытаниях j присоединенных частиц M. Эта вероятность определяется выражением

$$W_q(j) = \sum_{v \in \Xi} W_q(v_1, v_2, v_3), \quad (6.38)$$

где Ξ – множество целых неотрицательных чисел v_1, v_2, v_3 таких что $v_1 + v_2 + v_3 = q$; $j = v_1 + 2 \cdot v_2$. Легко видеть, что константа равновесия

$$\sigma_j^{(q)} = \frac{W_q(j)}{W_q(0) \cdot [M]^j}. \quad (6.39)$$

Подставив в формулы (6.38), (6.39) выражения для p_{MQ} , p_{M_2Q} , p_Q , получаем окончательную формулу:

$$\sigma_j^{(q)} = \sum_{v \in \Xi} \frac{q!}{v_1! v_2! v_3!} \times \beta_{11}^{v_1} \beta_{12}^{v_2}, \quad 0 < j \leq 2q. \quad (6.40)$$

Уравнение (6.40) содержит только параметры моделей, из чего можно заключить, что *модель ступенчатого присоединения частиц M к группам Q полностью эквивалентна модели ФПЦ.*

6.3.2. Ступенчатое присоединение Q к частицам M

Гораздо интереснее случай ступенчатого присоединения привитых групп Q к M. Пусть справедлива модель с реакциями



Повторяя описанный выше мысленный эксперимент, учтем, что, извлекая одну группу Q, связанную в комплекс MQ_2 , с ней вместе мы извлекаем и другую группу Q. Тогда вероятность в G испытаниях обнаружить v_1 комплексов MQ, v_2 комплексов MQ_2 и v_3 групп Q

$$W_G(v_1, v_2, v_3) = \frac{G!}{v_1! v_2! v_3!} (p_{MQ})^{v_1} (p_{MQ_2})^{v_2} (p_Q)^{v_3}, \quad (6.43)$$

причем $G = v_1 + v_2 + v_3$ при общем числе извлеченных групп $q = v_1 + 2 \cdot v_2 + v_3$. Вероятности обнаружения каждой из форм составляют:

$$p_{MQ} = [MQ] / t(Q) = \beta_{11} \cdot [Q] \cdot [M] / t(Q), \quad (6.44)$$

$$p_{MQ_2} = 2 [MQ_2] / t(Q) = 2\beta_{21} \cdot [Q]^2 \cdot [M] / t(Q), \quad (6.45)$$

$$p_{MQ} = [Q] / t(Q). \quad (6.46)$$

Учитывая, что число извлеченных частиц M $j = v_1 + v_2$, получаем выражение для констант устойчивости комплексов $M_m Q_q$ в модели ФПЦ:

$$\sigma_j^{(q)} = \sum_{v \in \Xi} \frac{G!}{v_1! v_2! v_3!} \times 2^{v_2} \beta_{11}^{v_1} \beta_{21}^{v_2} t(Q)^{v_2}, \quad 0 < j \leq q, \quad (6.47)$$

где множество Ξ задают условия: $v_1 \geq 0, v_2 \geq 0, v_3 \geq 0$; $G = v_1 + v_2 + v_3$; $j = v_1 + v_2, v_1 + 2 \cdot v_2 + v_3 = q$. В частности, для модели фиксированных бидентатных центров

$$\sigma_1^{(2)} = 2\beta_{11} + 2\beta_{21} \cdot t(Q), \quad (6.48)$$

$$\sigma_2^{(2)} = \beta_{11}^2. \quad (6.49)$$

В уравнения (6.47), (6.48) входит параметр, зависящий от условий эксперимента – общая концентрация привитых групп $t(Q)$. Может показаться, что меняя $t(Q)$, можно провести дискриминацию моделей – установить, какие из параметров – σ или β – меняются при изменении $t(Q)$, а какие – нет, т.е. являются истинными константами.

Описание равновесий в рамках «псевдогомогенного» варианта модели химических реакций действительно позволяет, меняя отношение массы навески КХМК к объему жидкой фазы, изменить $t(Q)$. Однако переход к «гетерогенному» варианту модели оставляет величину $t(Q)$ неизменной даже при варьировании отношения массы навески к объему. Если же использовать КХМК с различными концентрациями закрепленных групп, то отличия в значениях констант могут быть связаны с различием свойств реагентов на поверхности КХМК. Таким образом, **никакой адсорбционный эксперимент не позволяет обнаружить различие между моделями ФПЦ и химических реакций.**

Справедливость постулатов решеточной модели адсорбции, служивших основой для вывода соотношений (6.47) – (6.49), можно проверить. Следует одни и те же изотермы сорбции обработать по моделям ФПЦ и химических реакций, а затем сравнить значения $\sigma_j^{(q)}$, рассчитанные непосредственно по экспериментальным данным, с величинами, вычисленными по приведенным выше формулам. Мы неоднократно проделывали такие сопоставления и убедились, что согласие между $\lg \sigma_j^{(q)}$, найденными по изотермам сорбции и расчетным путем, удовлетворительное, расхождения часто лежат в пределах погрешностей определения параметров.

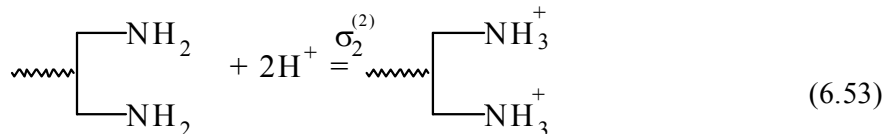
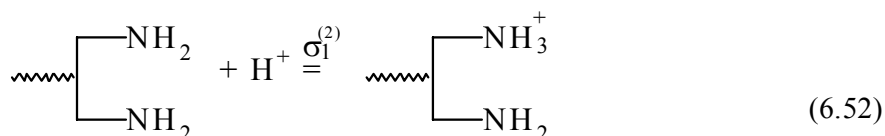
Приведем характерный пример. В работах [70, 71] при 20 °С и ионной силе раствора 0.1 моль/л изучена протонизация молекул *n*-пропиламина (Q), привитого на поверхность аэросила и силикагеля. В модели химических реакций учитывали протонирование привитых аминогрупп:



и их гомосопряжение:



Параметры модели рассчитывали, применяя «псевдогомогенный» вариант модели (концентрации всех реагентов относили к объему водной фазы). Экспериментальные данные адекватно воспроизводит также модель фиксированных бидентатных центров с реакциями



Рассчитанные по первичным экспериментальным данным и по формулам (6.48), (6.49) величины $\sigma_1^{(2)}$, $\sigma_2^{(2)}$ приведены в табл. 6.1. Легко убедиться, что константы, вычисленные двумя способами, совпадают в пределах погрешностей их определения (± 0.10).

6.3.3. Неступенчатое присоединение групп Q к частицам M

Известно, что для КХМК образование закрепленных металлокомплексов состава MQ нехарактерно, а комплексы с эквимольярным содержанием металла и лиганда чаще всего имеют состав M_2Q_2 [36]. Комплексы такого состава обнаружены, например, при исследовании сорбции из неводных сред хлоридов переходных металлов на кремнеземах, модифицированных азотсодержащими гетероциклами [41, 72, 73].

Таблица 6.1. Параметры равновесий с участием *n*-пропиламина, закрепленного на поверхности кремнезема

| Концентрация привитых лигандов, ммоль/л | Модель химических реакций | | Модель ФПЦ | | | |
|--|------------------------------|--------------------|----------------------------------|------|----------------------------------|-------|
| | lg β ₁₁ | lg β ₂₁ | lg σ ₁ ⁽²⁾ | | lg σ ₂ ⁽²⁾ | |
| | | | * | ** | * | ** |
| 0.47 | 5.34 | 7.70 | 5.68 | 5.68 | 10.67 | 10.68 |
| 0.53 | 5.83 | 8.99 | 6.50 | 6.38 | 11.67 | 11.66 |
| 1.20 | 6.31 | 9.92 | 7.18 | 7.30 | 12.61 | 12.62 |
| 1.53 | 7.34 | 11.35 | 8.82 | 8.88 | 14.70 | 14.68 |
| 2.80 | 7.58 | 10.16 | 8.17 | 8.19 | 15.15 | 15.16 |
| 2.92 | 7.81 | 10.78 | 8.60 | 8.68 | 15.62 | 15.62 |
| 3.50 | 6.82 | 9.69 | 7.64 | 7.68 | 13.72 | 13.64 |
| 3.90 | 6.50 | 9.92 | 7.77 | 7.90 | 13.28 | 13.00 |

* расчет по первичным экспериментальным данным;

** расчет по формулам (6.48), (6.49).

Считая, что символ *M* обозначает хлорид MeCl_2 , *Q* – привитый лиганд, закрепленным комплексам M_2Q_2 приписывают состав $[\text{MeQ}_2][\text{MeCl}_4]$. В модели химических реакций учитывают процессы:



Воспользовавшись тем же подходом, который описан выше в п. 6.3.1 и п. 6.3.2, для параметров модели ФПЦ получили [68] выражение:

$$\sigma_j^{(q)} = \sum_{\nu \in \Xi} \frac{G!}{\nu_1! \nu_2! \nu_3!} \times 2^{\nu_1 + \nu_2} \times \beta_{22}^{\nu_1} \times \beta_{21}^{\nu_2} \times t(\text{Q})^{\nu_1 + \nu_2}, \quad 0 < j \leq q, \quad (6.56)$$

где множество Ξ определяют условия: $\nu_1 \geq 0, \nu_2 \geq 0, \nu_3 \geq 0; G = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3;$

$j = 2 \cdot \nu_1 + \nu_2, \quad 2 \cdot \nu_1 + 2 \cdot \nu_2 + \nu_3 = q$. Для модели фиксированных бидентатных центров ($q = 2$) формула (6.56) приводит к простым выражениям

$$\sigma_1^{(2)} = 2 \cdot \beta_{21} \cdot t(\text{Q}), \quad (6.57)$$

$$\sigma_2^{(2)} = 2 \cdot \beta_{22} \cdot t(\text{Q}). \quad (6.58)$$

В работах [41, 68, 72] охарактеризована сорбция CuCl_2 и CoCl_2 кремнеземами, модифицированными 2-аминометилхинолином (2-АМХ) и 8-аминометилхинолином (8-АМХ). Параметры модели ФПЦ $\sigma_1^{(2)}$ и $\sigma_2^{(2)}$ определяли как непосредственно по изотермам сорбции, так и по формулам (6.57) и (6.58), исходя из значений β_{21} и β_{22} . Результаты вычислений двумя способами представлены в табл. 6.2 – 6.5. Различия между оценками, полученными разными способами, не превышают 0.2–0.3 логарифмической единицы при погрешности расчета $\lg \beta_{21}$ и $\lg \beta_{22}$ лежащей, как правило, в интервале 0.05–0.2.

Таблица 6.2. Логарифмы констант устойчивости комплексов Cu(II) с молекулами 2-аминометилхинолина, закрепленного на поверхности аэросила

| Растворитель | Модель химических реакций | | Модель ФПЦ | | | |
|--------------|---------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|------|
| | lg β_{21} | lg β_{22} | $\sigma_1^{(2)}$ | | $\sigma_2^{(2)}$ | |
| | | | * | ** | * | ** |
| АЦЛ | 6.4 (0.4) | 8.8 (0.3) | 3.74 (0.20) | 4.5 | 7.06 (0.15) | 6.95 |
| ПК | 5.6 (0.3) | 9.31 (0.10) | 3.71 (0.09) | 3.76 | 7.13 (0.08) | 7.47 |
| МЕТ | 6.28 (0.10) | 8.84 (0.13) | 4.73 (0.04) | 4.44 | 6.82 (0.06) | 7.00 |
| ДМФ | 5.48 (0.03) | 7.10 (0.20) | 3.70 (0.06) | 3.64 | 4.8 (0.7) | 5.2 |
| ДМС | 5.99 (0.08) | | 3.90 (0.10) | 4.15 | | |
| Вода | 5.20 (0.04) | | 3.08 (0.05) | 3.36 | | |

Здесь и далее:

* расчет по первичным экспериментальным данным;

** расчет по формулам (6.57), (6.58);

АЦН – ацетон, АЦЛ – ацетонитрил, ПК – пропиленкарбонат, МЕТ – метанол, ДМФ – диметилформамид, ДМС – диметилсульфоксид.

Таблица 6.3. Логарифмы констант устойчивости комплексов Cu(II) с молекулами 8-аминометилхинолина, закрепленного на поверхности аэросила

| Растворитель | Модель химических реакций | | Модель ФПЦ | | | |
|--------------|---------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|------|
| | lg β_{21} | lg β_{22} | $\sigma_1^{(2)}$ | | $\sigma_2^{(2)}$ | |
| | | | * | ** | * | ** |
| АЦЛ | 5.92 (0.16) | 9.12 (0.11) | 4.00 (0.08) | 4.14 | 6.79 (0.10) | 7.23 |
| ПК | 5.07 (0.12) | 8.60 (0.14) | 3.31 (0.10) | 3.29 | 6.47 (0.07) | 6.82 |
| ДМФ | 4.85 (0.03) | 5.37 (0.19) | 2.94 (0.11) | 3.07 | 4.3 (0.4) | 4.55 |
| ДМС | 4.85 (0.03) | 5.1 (0.4) | 2.73 (0.04) | 3.05 | | |
| Вода | 4.43 (0.03) | 5.63 (0.11) | 2.47 (0.04) | 2.65 | | |

Таблица 6.4. Логарифмы констант устойчивости комплексов Co(II) с молекулами 2-аминометилхинолина, закрепленного на поверхности аэросила

| Растворитель | Модель химических реакций | | Модель ФПЦ | | | |
|--------------|---------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|------|
| | lg β_{21} | lg β_{22} | $\sigma_1^{(2)}$ | | $\sigma_2^{(2)}$ | |
| | | | * | ** | * | ** |
| АЦН | | 9.38 (0.03) | 3.64 (0.03) | | 7.22 (0.04) | 7.54 |
| АЦЛ | 7.45 (0.08) | 10.35 (0.09) | 4.95 (0.20) | 5.41 | 8.23 (0.20) | 8.52 |
| МЕТ | 5.03 (0.02) | 6.29 (0.12) | 2.95 (0.03) | 3.19 | | 4.45 |
| ДМФ | 5.73 (0.02) | | 3.67 (0.06) | 3.89 | | |
| ДМС | 4.57 (0.03) | | 2.58 (0.05) | 2.73 | | |

6.3.4. Различные варианты модели химических реакций как следствие общей решеточной модели

Параметры модели фиксированных бидентатных центров $\sigma_1^{(2)}$ и $\sigma_2^{(2)}$ связаны с параметрами различных вариантов модели химических реакций: формулами (6.48), (6.49) – с вариантом ступенчатого присоединения Q к M; формулами (6.57), (6.58) – с вариантом неступенчатого присоединения. Следовательно, между этими вариантами модели химических реакций существует однозначное соответствие.

Таблица 6.5. Логарифмы констант устойчивости комплексов Co(II) с молекулами 8-аминометилхинолина, закрепленного на поверхности аэросила

| Растворитель | Модель химических реакций | | Модель ФПЦ | | | |
|--------------|---------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|------|
| | lg β_{21} | lg β_{22} | $\sigma_1^{(2)}$ | | $\sigma_2^{(2)}$ | |
| | | | * | ** | * | ** |
| АЦН | | 9.54 (0.05) | 3.92 (0.3) | | 7.52 (0.18) | 7.76 |
| АЦЛ | 5.86 (0.20) | 8.78 (0.15) | 3.93 (0.10) | 4.07 | 7.33 (0.15) | 7.00 |
| ПК | 5.0 (0.7) | 8.23 (0.20) | 3.56 (0.20) | 3.23 | 5.8 (0.4) | 6.4 |
| ДМФ | 4.82 (0.02) | | 2.79 (0.06) | 3.04 | | |
| ДМС | 3.48 (0.04) | 4.1 (0.5) | 1.64 (0.03) | 1.70 | | 2.2 |

Пусть β'_{11} и β'_{21} – константы устойчивости комплексов MQ и MQ₂ в модели ступенчатого присоединения групп Q к частицам M, а β''_{22} и β''_{21} – константы устойчивости комплексов M₂Q₂ и MQ₂ для случая неступенчатого присоединения Q. Тогда можно записать:

$$2 \cdot \beta'_{11} + 2 \cdot \beta'_{21} \cdot t(Q) = \sigma_1^{(2)} = 2 \cdot \beta''_{21} \cdot t(Q), \quad (6.59)$$

$$(\beta'_{11})^2 = \sigma_2^{(2)} = 2 \cdot \beta''_{22} \cdot t(Q), \quad (6.60)$$

откуда следует

$$\beta''_{21} = \beta'_{21} + \beta'_{11} / t(Q), \quad (6.61)$$

$$\beta''_{22} = (\beta'_{11})^2 / 2t(Q). \quad (6.62)$$

Некоторые результаты расчета lg β''_{21} и lg β''_{22} по первичным экспериментальным данным и по формулам (6.61), (6.62) приведены в табл. 6.6. Согласие между двумя вариантами расчета вполне удовлетворительное.

Таблица 6.6. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов для двух вариантов модели химических реакций

| Сорбат | Растворитель | lg β''_{22} | | lg β''_{21} | |
|---------------------------------|--------------|-------------------|-----|-------------------|------|
| | | * | ** | * | ** |
| сорбент SiO ₂ -2-AMX | | | | | |
| CuCl ₂ | ПК | 9.3 | 8.9 | 5.6 | 5.6 |
| CuCl ₂ | ДМФ | 7.1 | 7.0 | 5.48 | 5.46 |
| CuCl ₂ | МЕТ | 8.8 | 8.2 | 6.28 | 6.13 |
| CoCl ₂ | АЦЛ | 10.35 | 9.8 | 7.45 | 7.12 |
| CoCl ₂ | МЕТ | 6.3 | 5.9 | 5.03 | 5.02 |
| CoCl ₂ | ДМС | – | 5.0 | 4.57 | 4.36 |
| сорбент SiO ₂ -8-AMX | | | | | |
| CuCl ₂ | АЦЛ | 9.1 | 8.5 | 5.92 | 5.84 |
| CuCl ₂ | ПК | 8.6 | 8.2 | 5.07 | 5.32 |
| CuCl ₂ | ДМФ | 5.4 | 5.7 | 4.85 | 4.76 |

* расчет по первичным экспериментальным данным;

** расчет по формулам (6.61), (6.62).

Справедливость соотношений (6.61), (6.62) можно проверить и другим способом. Из уравнения (6.60) следует, что

$$\lg\beta'_{11} = 0.5 \times (\lg\beta''_{22} + \lg 2 + \lg t(Q)). \quad (6.63)$$

Применив линейный метод наименьших квадратов к данным табл. 6.6, результатам исследования устойчивости комплексов Со(II) и Cu(II) с привитым *n*-пропиламином [39] и комплексов Со(II) и Cu(II) с закрепленными на поверхности с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином [73], нашли уравнение

$$\lg\beta'_{11} = -(0.2 \pm 0.3) + (0.50 \pm 0.04) \times (\lg\beta''_{22} + \lg 2 + \lg t(Q)), \quad (6.64)$$

согласующееся с теоретической моделью (6.63) (рис. 6.1).

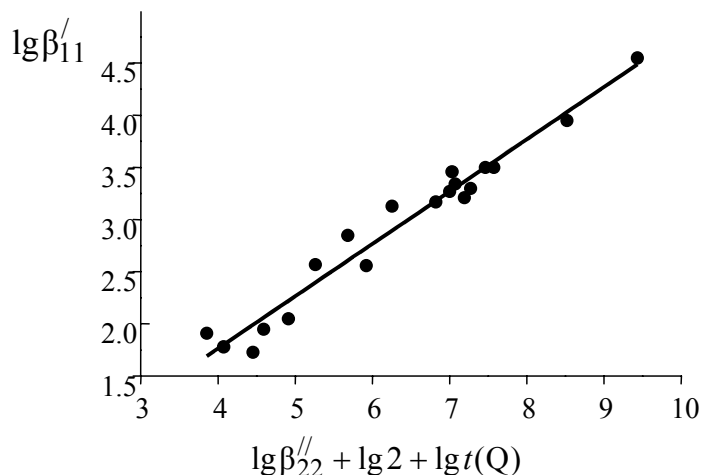


Рис. 6.1. Проверка справедливости уравнения (6.63).

Таким образом, зная параметры для одного варианта модели химических реакций, можно при необходимости рассчитать параметры для другого варианта. Важно отметить, что подобную ситуацию невозможно представить для комплексообразования в растворах. Однозначное соответствие между параметрами разных моделей, описывающих хемосорбцию на поверхности КХМК – следствие того, что все эти модели представляют собой детализацию одной общей решеточной модели.

6.3.5. К описанию надмолекулы КХМК как единого центра связывания

Таким образом, мы убедились, что модели СПЦ, ФПЦ и химических реакций можно рассматривать как варианты одной, более общей – решеточной модели.

Обоснование этих моделей с учетом надмолекулярного характера КХМК теперь очевидно. Задав в модели ФПЦ размер полидентатного центра связывания q равным числу функциональных групп Q в надмолекуле КХМК, можно подставить в формулы (6.40), (6.47), (6.56) константы равновесия, найденные в модели химических реакций или непосредственно по экспериментальным данным, или пересчетом из параметров моделей СПЦ и ФПЦ, и перейти к константам γ_n , описывающим КХМК как единый центр связывания низкомолекулярных частиц M .

Для макромолекул такой переход описан Ч. Тенфордом, рассмотревшим для полиэлектролитов связь констант γ_n с константами диссоциации отдельных функциональных групп [74]. На случай нескольких реакций подход Тенфорда распространен Л.С. Николаевой и соавт. [75, 76]. Можно догадаться, что формулы из работы [75] аналогичны полученным нами, хотя в них и не указаны значения некоторых параметров, необходимых для проведения расчетов. Существует мнение [77], что для высокомолекулярных комплексообразующих соединений есть два принципиально различных под-

хода к описанию равновесий. Один, требующий рассматривать макромолекулу как единый центр связывания, противопоставлен другому, основанному на принципе Флори для бесконечно больших цепей¹ и предусматривающему расчет констант равновесия реакций с участием отдельных функциональных групп. Авторы [77], однако, не учитывают, что отдельные функциональные группы полимера не могут быть Гиббсовскими компонентами системы, и, значит, второй подход приемлем лишь в той мере, в какой допускает переход к описанию макромолекулы как целого.

ГЛАВА 7. ЯВНЫЙ УЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КХМК

При оценке энергетической неоднородности КХМК максимально ограничивают список учитываемых химических форм и описывают изотермы сорбции, допуская энергетическую неоднородность стехиометрически идентичных форм («биографическая неоднородность» [78]) или/и изменение констант устойчивости форм по мере заполнения поверхности сорбатом («эволюционная неоднородность»). Как мы убедимся, эти типы неоднородности в адсорбционных экспериментах неразличимы.

Примем, что взаимодействие компонента раствора М с закрепленной группой Q передает уравнение реакции



где MQ – закрепленный комплекс. Определим некоторые величины, необходимые для дальнейшего обсуждения.

1. Степень заполнения поверхности сорбатом (степень связывания привитых групп; степень образования комплексов MQ)

$$f([M]) = [MQ]/t(Q) = \frac{t(M) - [M]}{t(Q)}. \quad (7.2)$$

В уравнении (7.2) и далее общая концентрация $t(Q)$ отнесена к объему раствора и измерена в моль/л. Величина $f([M])$ пропорциональна адсорбции $g(M)$:

$$f([M]) = g(M) \cdot \frac{a}{V \cdot t(Q)}. \quad (7.3)$$

2. Концентрационная константа равновесия реакции (7.1)

$$K = \frac{[MQ]}{[M] \cdot [Q]}. \quad (7.4)$$

Примем также, что эксперимент выполнен так, что в каждой точке изотермы сорбции известны $f([M])$ и $pM = -\lg [M]$, по которым можно рассчитать значения

$$\lg K = \lg \frac{f([M])}{1 - f([M])} + pM. \quad (7.5)$$

7.1. Модель непрерывного распределения констант равновесия

7.1.1. Структурная идентификация модели

Биографическую неоднородность КХМК могут вызывать различия в топографии закрепленных реагентов, неодинаковая сольватация привитых групп и комплексов, неоднородность размеров пор сорбентов и т.п. Модель непрерывного распределения кон-

¹ Реакционная способность хелатирующих фрагментов не зависит от их расположения в цепи или в низкомолекулярном аналоге [77].

стант равновесия [79, 80] на феноменологическом уровне учитывает действие всех факторов и предназначена для численного оценивания биографической энергетической неоднородности КХМК. Под энергетической неоднородностью понимаем различие стандартных химических потенциалов привитых на поверхность реагентов, имеющих одинаковый стехиометрический состав.

Рассмотрим реакцию (7.1). Константа ее равновесия

$$K = \exp\left(-\frac{\mu_{MQ}^0 - \mu_M^0 - \mu_Q^0}{RT}\right), \quad (7.6)$$

где μ^0 – соответствующие стандартные химические потенциалы. Согласно определению биографической энергетической неоднородности, стандартные химические потенциалы привитых групп Q и закрепленных комплексов MQ не являются точечными значениями. Напротив, стандартные состояния Q и MQ описывают множества величин $\{\mu_Q^0\}$ и $\{\mu_{MQ}^0\}$. Следовательно, и константу равновесия реакции (7.1) представляет множество значений $\{K_i\}$. Введем функцию распределения групп по константам равновесия $p(K)$. Эта функция показывает, какую часть закрепленных групп от их общего числа характеризует то или иное значение K . По физическому смыслу $p(K)$ – плотность вероятности K .

Для структурной идентификации модели следует связать $p(K)$ с экспериментальными величинами $t(M)$, $t(Q)$ и $[M]$. Из последних по формуле (7.2) находят $f([M])$ – степень образования комплексов MQ. В дальнейшем считаем заданной таблично функцию $f([M])$ (таблица содержит наборы пар значений $[M]$ и $f([M])$), причем и $[M]$, и $f([M])$ содержат погрешности.

Обозначим $t(Q_i)$ общую концентрацию групп Q_i с константой K_i :

$$t(Q_i) = [Q_i] + [MQ_i] = [Q_i] + K_i \cdot [Q_i] \cdot [M] \quad (7.7)$$

Доля групп Q_i

$$p(K_i) = t(Q_i) / t(Q) = t(Q_i) / \sum_i t(Q_i). \quad (7.8)$$

Равновесная концентрация $[MQ]$ – это сумма концентраций всех форм $[MQ_i]$, а степень образования комплексов MQ

$$f([M]) = \sum_i K_i \cdot [Q_i] \cdot [M] / t(Q). \quad (7.9)$$

Подставив в формулу (7.9) выражения для

$$[Q_i] = \frac{t(Q_i)}{1 + K_i[M]}, \quad (7.10)$$

имеем:

$$f([M]) = \left(\sum_i K_i [M] \frac{t(Q_i)}{1 + K_i[M]} \right) / t(Q) = \sum_i p(K_i) \frac{K_i [M]}{1 + K_i [M]} \quad (7.11)$$

Согласно (7.11), $f([M])$ – функция единственного экспериментального параметра – равновесной концентрации $[M]$.

Поскольку закрепленных групп много и свойства их близки, перейдем от дискретной функции распределения к непрерывной. Выполнив в (7.11) предельный переход от суммы к интегралу, получаем:

$$f([M]) = \int_0^{\infty} p(K) \cdot Y(K, [M]) dK, \quad (7.12)$$

где ядро интегрального уравнения

$$Y(K, [M]) = \frac{K[M]}{1 + K[M]}, \quad (7.13)$$

Поскольку $p(K)$ – плотность вероятности, должны выполняться условия неотрицательности

$$p(K) \geq 0 \quad (7.14)$$

и нормировки

$$\int_0^{\infty} p(K) dK = 1. \quad (7.15)$$

Для расчета $p(K)$ необходимо решить интегральное уравнение (7.12) – Фредгольма I рода [81, 82]. Уравнение (7.12) математически идентично уравнению, предложенному Ленгмюром для описания физической адсорбции на энергетически неоднородной поверхности [82, 83]. Уравнения, подобные (7.12), используют для характеристики протолитических и комплексообразующих свойств гумусовых кислот и связывания малых молекул белками [84–99].

Заметим, что термин «энергетическая неоднородность» понимают по-разному. При описании физической сорбции из газовых и жидких растворов считают, что связывание сорбата различными центрами поверхности характеризуют разные *теплоты* адсорбции, а энтропия сорбции для всех центров постоянна [83, 100]. Изучая хемосорбцию из растворов или моделируя взаимодействие молекул и ионов с функциональными группами растворимых высокомолекулярных соединений (фульвокислот, белков и т.п.), оценивают, как правило, функцию распределения центров связывания по константам равновесия, т.е. постулат о постоянстве энтропии не вводят [84, 85, 101].

Кроме уравнения (7.12), возможен еще один способ структурной идентификации модели. Перейдем от дифференциальной функции распределения $p(K)$ к интегральной

$$P(K) = \int_0^K p(x) dx. \quad (7.16)$$

О функции $P(K)$ известно, что она неубывающая:

$$dP(K) / dK = p(K) \geq 0 \quad (7.17)$$

и ограниченная:

$$0 \leq P(K) \leq 1. \quad (7.18)$$

Проинтегрировав (7.12) по частям и использовав очевидные асимптотики, получаем [38, 79, 80] новое интегральное уравнение, решением которого служит $P(K)$:

$$\vartheta([M]) = 1 - f([M]) = \int_0^{\infty} P(K) \frac{[M]}{(1 + K \cdot [M])^2} dK. \quad (7.19)$$

Кроме самих дифференциальной и интегральной функций распределения, для интерпретации результатов расчетов полезны моменты распределения:

$$\text{математическое ожидание } K^1 \quad E = \int_0^{\infty} K \cdot p(K) dK, \quad (7.20)$$

$$\text{дисперсия} \quad \tilde{\mu}_2 = \int_0^{\infty} (K - E)^2 \cdot p(K) dK, \quad (7.21)$$

¹ Среднее значение

$$\text{третий центральный момент}^1 \tilde{\mu}_3 = \int_0^{\infty} (K - E)^3 \cdot p(K) dK . \quad (7.22)$$

Поскольку интервал изменения K и $[M]$ может достигать нескольких порядков, удобнее от K и $[M]$ перейти к их логарифмам. Тогда уравнения (7.12), (7.19) переходят [80] в выражения

$$f(\ln [M]) = \int_{-\infty}^{\infty} p(\ln K) \times \frac{\exp(-\ln [M] - \ln K)}{1 + \exp(-\ln [M] - \ln K)} d \ln K , \quad (7.23)$$

$$\vartheta(\ln [M]) = 1 - f(\ln [M]) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\ln K) \times \frac{\exp(-\ln [M] - \ln K)}{\{1 + \exp(-\ln [M] - \ln K)\}^2} d \ln K . \quad (7.24)$$

Если бы зависимость $f(\ln [M])$ была задана аналитически, интегральные преобразования [81, 102] легко предоставили бы оценку $p(\ln K)$. Применив к (7.23) прямое и обратное преобразование Фурье, М.И. Темкин и В. Левич показали [103], что для заданной аналитически и допускающей продолжение в комплексную плоскость функции $f(\ln [M])$ функцию распределения $p(\ln K)$ можно получить в виде

$$p(\ln K) = \frac{1}{2\pi i} \left[f(e^{\ln [M] + i\pi}) - f(e^{\ln [M] - i\pi}) \right]_{\ln [M] = -\ln K} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[f(e^{\ln [M] + i\pi}) \right]_{\ln [M] = -\ln K} . \quad (7.25)$$

Уравнение (7.25) ограничивается функциями $f(\ln [M])$, не имеющих особых точек в полосе $-\pi < \text{Im}(\ln [M]) < \pi$. Впоследствии этот результат воспроизвел Р. Сипс [104]. О.М.Тодес и соавт. [100] разложили выражение (7.25) в ряд Тейлора и получили равноценную формулу, более удобную для практического использования:

$$p(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x} - \frac{\pi^2}{3!} \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} + \frac{\pi^4}{5!} \frac{\partial^5 f(x)}{\partial x^5} - \frac{\pi^6}{7!} \frac{\partial^7 f(x)}{\partial x^7} \pm \dots \Big|_{x = \ln [M] = -\ln K} . \quad (7.26)$$

Экспериментальные зависимости $f(\ln [M])$ заданы таблично, а не аналитически, в силу чего непосредственный расчет реальных распределений $p(\ln K)$ по формулам (7.25), (7.26) невозможен. Вместе с тем, на их основе выполнены поучительные модельные вычисления [105, 106].

Выражения, аналогичные формулам (7.25), (7.26), можно получить и для функций $\vartheta(\ln [M])$ и $P(\ln K)$. Выведем их операторным методом [80]. Для этого сначала преобразуем уравнение (7.24) в дифференциальное. Проведем следующие замены переменных: $s = \ln K$; $ds = dK/K$; $p(K) = p(s)/K$; $x = -\ln [M]$ и получим

$$\vartheta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} p(s) \cdot F(s-x) ds, \quad (7.27)$$

где

$$F(s-x) = 1 / \{1 + \exp(s-x)\}. \quad (7.28)$$

Проинтегрируем выражение (7.28) по частям:

$$\vartheta(x) = P(s) \cdot F(s-x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} P(s) \cdot F'_s(s-x) ds = \int_{-\infty}^{\infty} P(s) \cdot F'_s(s-x) ds, \quad (7.29)$$

где штрих – символ дифференцирования. Обозначим $y = s - x$; $s = y + x$; $ds = dy$ и из формул (7.27), (7.28) получим:

¹ Для симметричных распределений $\tilde{\mu}_3 = 0$.

$$F'_y(y) = -\exp(y)/[1 + \exp(y)]^2, \quad (7.30)$$

$$\vartheta(x) = -\int_{-\infty}^{\infty} P(y+x) \cdot F'_y(y) dy. \quad (7.31)$$

Введем оператор дифференцирования $\delta = d/dx$ и разложим интегральную функцию распределения $P(y+x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки x^1 :

$$P(y+x) = P(x) + y \cdot \delta P(x) + \frac{y^2}{2!} \cdot \delta^2 P(x) + \dots \quad (7.32)$$

Применив разложение экспоненты в ряд Маклорена, перепишем формулу (7.32) в виде:

$$P(y+x) = \exp(y\delta) \cdot P(x). \quad (7.33)$$

Подставив в (7.31) выражения (7.30) и (7.32), получаем интегральное уравнение:

$$\vartheta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(y\delta) \cdot \exp(y)}{(1 + \exp(y))^2} \cdot P(x) dy. \quad (7.34)$$

Проинтегрируем его, обозначив $\eta = \exp(y)$; $d\eta = \exp(y) \cdot dy$:

$$\vartheta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta^2}{(1+\eta)^2} P(x) = \pi\delta(\operatorname{cosec}(\pi\delta)) \cdot P(x) \Big|_{x=\ln K = -\ln[M]}. \quad (7.35)$$

В формуле (7.35) x – это $\ln K$ в случае $P(x)$ и $-\ln [M]$ в случае $\vartheta(x)$. Перейдя в выражении (7.35) к ряду функции cosec , получаем дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned} \vartheta(x) &= \left(1 + \frac{\pi^2}{3!} \delta^2 - \frac{7\pi^4}{3 \cdot 5!} \delta^4 \pm \dots \right) \cdot P(x) = \\ &= P(x) + \frac{\pi^2}{3!} \times \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} - \frac{7\pi^4}{3 \cdot 5!} \times \frac{\partial^4 P(x)}{\partial x^4} \pm \dots \Big|_{x=\ln K = -\ln[M]}. \end{aligned} \quad (7.36)$$

Если $\vartheta(x)$ – аналитическая функция, уравнение (7.36) решается операторным методом²:

$$\begin{aligned} P(x) = \frac{\sin(\pi\delta)}{\pi\delta} \vartheta(x) &= \vartheta(x) - \frac{\pi^2}{3!} \times \frac{\partial^2 \vartheta(x)}{\partial x^2} + \frac{\pi^4}{5!} \times \frac{\partial^4 \vartheta(x)}{\partial x^4} - \\ &- \frac{\pi^6}{7!} \times \frac{\partial^6 \vartheta(x)}{\partial x^6} \pm \dots \Big|_{x=\ln K = -\ln[M]} \end{aligned} \quad (7.37)$$

Формулы (7.36) и (7.37), дающие решение прямой и обратной задачи оценки энергетической неоднородности при условии, что можно вычислить соответствующие производные, понадобятся нам в п. 7.3 для исследования связи между моделями непрерывного распределения констант и электростатической и в гл. 8 при построении численно устойчивых алгоритмов расчета $p(\ln K)$.

¹ Разлагая $P(y+x)$ в ряд Тейлора, мы считаем функцию $P(x)$ аналитической.

² Впервые формулу (7.36) получили О.М. Годес и соавт. [100], применив преобразование Лапласа к аналитически заданной функции $\vartheta(\ln [M])$.

7.1.2. Описание КХМК как единого надмолекулярного объекта в модели непрерывного распределения констант равновесия

Для обоснования модели непрерывного распределения нужно показать, что функции $p(K)$ и $P(K)$ допускают переход к константам равновесия γ_n , описывающим КХМК $\{\text{SiO}_2\}_x\text{Q}_y\}$ как единый y -дентатный центр связывания.

Воспользуемся известным результатом [65, 66], что кривая титрования раствора y -основных кислоты или основания идентична кривой титрования эквимольной смеси y одноосновных кислот (оснований), если константы протонирования сопряженных одноосновных оснований (K_i) и общие константы протонирования y -основного основания (γ_n) связаны соотношениями

$$\gamma_n = \sum_{v_i \in \Xi} K_1^{v_1} \times K_2^{v_2} \times K_i^{v_i} \times \dots \times K_y^{v_y}, \quad n = 1, 2, \dots, y, \quad (7.38)$$

где множество Ξ задается условиями

$$v_i \leq 1; v_i \geq 0; \sum_{i=1}^y v_i = n, \quad i = 1, 2, \dots, y. \quad (7.39)$$

Например, для $y = 3$

$$\gamma_1 = K_1 + K_2 + K_3, \quad (7.40)$$

$$\gamma_2 = K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_3 + K_2 \cdot K_3, \quad (7.41)$$

$$\gamma_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3. \quad (7.42)$$

Аппроксимируем непрерывную интегральную функцию распределения $P(K)$ y -ступенчатой функцией (рис. 7.1). При больших y погрешность аппроксимации $P(K)$ ничтожно мала. Теперь по формулам (7.38) можно перейти от набора констант K_i к набору констант γ_n , которые столь же хорошо, как K_i , опишут экспериментальную изотерму адсорбции, но характеризуют комплексобразующий кремнезем $\{\text{SiO}_2\}_x\text{Q}_y\}$ как единый y -дентатный центр связывания.

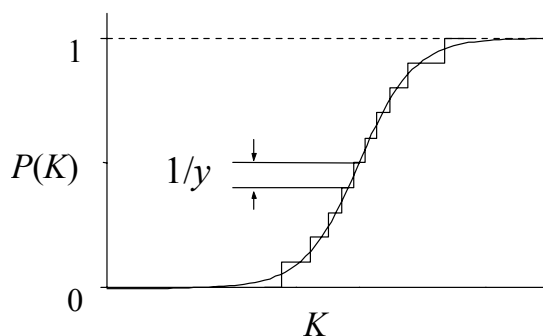
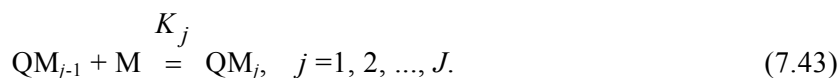


Рис. 7.1. Представление интегральной функции распределения $P(K)$ y -ступенчатой функцией.

7.1.3. Распространение модели на случай ступенчатого присоединения сорбтива М к группам Q

Модель непрерывного распределения констант была приспособлена [79] и для описания системы ступенчатых равновесий



Как указано выше, систему с J -ступенчатыми равновесиями можно описывать и как систему J одноступенчатых равновесий

$$Q_j^* + M \stackrel{F_j}{=} Q_j^* M, \quad j = 1, 2, \dots, J, \quad (7.44)$$

где Q_j^* – j -й комплексообразователь (условная частица). Формулы (7.38) связывают F_j и K_j [66]. Известно также, что при больших различиях (три и более порядков) в K_j параметры F_j практически от них не отличаются [65, 66].

Таким образом, если каждая привитая группа Q способна присоединить не одну, а J частиц M , расчет $f([M])$ следует вести по формуле

$$f([M]) = \{t(M) - [M]\} / \sum_{j=1}^J t(Q_j^*), \quad (7.45)$$

где $\sum_{i=1}^J t(Q_i^*) = J \cdot t(Q)$. Обработка вычисленных таким способом зависимостей $f([M])$

приведет к функции распределения $p(F)$. Если у $p(F)$ окажется J достаточно далеких друг от друга максимумов, то ее вполне резонно интерпретировать как $p(K)$, плотность вероятности ступенчатых констант равновесия.

Модель непрерывного распределения констант равновесия позволяет, в принципе, описывать конкурентную сорбцию нескольких реагентов M_l , $l = 1, 2, \dots, L$, на энергетически неоднородной поверхности. В этом случае эксперимент должен предоставлять информацию о заполнении поверхности каждым из сорбтивов M_l как функции равновесных концентраций всех реагентов M_l в растворе, а расчету подлежит L -мерная функция распределения $p(K_1, K_2, \dots, K_L)$. Однако если для оценки функции $p(K)$ при однокомпонентной сорбции нужно N экспериментальных точек, то для расчета с такой же точностью многомерной функции распределения необходимо располагать, как минимум, N^L измерениями. Вот почему и до сего дня даже для двухкомпонентной сорбции необходимые экспериментальные данные не получены. Надеюсь обойтись меньшим объемом экспериментальных данных, в ряде работ [38, 101, 106, 107] рассматривали или независимую сорбцию реагентов M_l , или сорбцию полностью коррелированную. В первом случае многомерную функцию распределения представляют в виде

$$p(K_1, K_2, \dots, K_L) = \prod_{l=1}^L p(K_l). \quad (7.46)$$

Во втором – принимают, что функции распределения разных компонентов имеют одинаковый вид (конгруэнтны), между параметрами функций существует однозначная связь, и вместо L -мерной функции распределения ищут одномерную. Пусть, например, в случае двухкомпонентной сорбции центр связывания Q_j присоединяет сорбтив M_1 с некоторой константой равновесия K_{j1} , компонент M_2 – с константой K_{j2} . Гипотеза конгруэнтности означает, что между K_{j1} и K_{j2} существуют однозначные функциональные связи: $K_{j1} = \tilde{f}(K_{j2})$, $K_{j2} = \tilde{g}(K_{j1})$, т.е. при сорбции M_1 на центре Q_j , характеризуемом константой K_{j1} , сорбция M_2 будет с единичной вероятностью характеризоваться константой K_{j2} . В таком случае функцию распределения можно записать [38] как

$$p(K_1, K_2) = p_1(K_1) \cdot \delta[K_2 - \tilde{g}(K_1)] = p_2(K_2) \cdot \delta[K_1 - \tilde{f}(K_2)], \quad (7.47)$$

где δ – дельта-функция. К сожалению, вопрос о применимости упрощающих предположений при расчете многомерных функций распределения остается открытым из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

7.2. Электростатическая модель

7.2.1. Возникновение эволюционной неоднородности

Электростатическую модель широко используют для описания ионной сорбции на поверхности жестких матриц. В случае сорбции на КХМК модель применима, если реагенты заряжены, например, группы Q электронейтральны, а сорбтив M и закрепленный комплекс MQ несут заряд. Постулируется, что вследствие связывания заряженных частиц закрепленными группами на поверхности КХМК создается заряженный адсорбционный монослой, а в прилегающем объеме раствора формируется двойной электрический слой (ДЭС). Упрощенная схема строения ДЭС по [108] представлена на рис. 7.2.

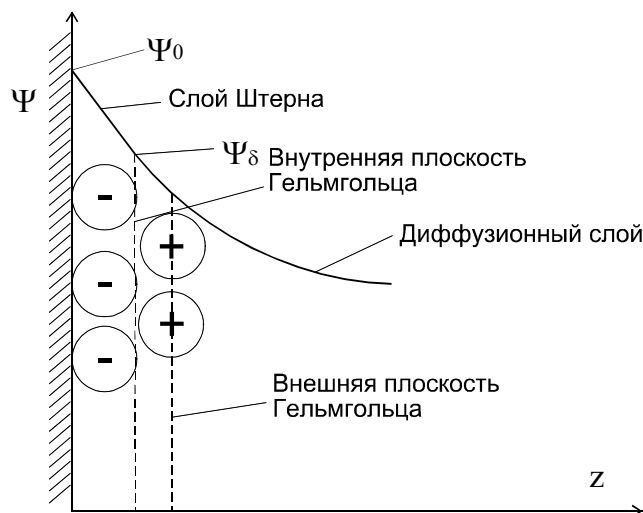


Рис. 7.2. Схема строения двойного электрического слоя.

На заряды ионов в растворе действует электростатический потенциал поверхности, вследствие чего ДЭС является неоднородным. Согласно закону Больцмана, распределение концентраций противоионов и коионов в диффузной части ДЭС по нормали к поверхности описывает уравнение [101, 109, 110]

$$c(z) = c_0 \cdot \exp\left(\mp \phi \pm \frac{F\Psi(z)}{RT}\right), \quad (7.48)$$

где c_0 – концентрация электролита вне ДЭС, ϕ – заряды ионов в атомных единицах, $\Psi(z)$ – потенциал на расстоянии z от поверхности, F – число Фарадея.

Электростатическая модель описывает хемосорбцию ионов M на одноименно заряженной поверхности. Считают, что изменение энергии Гиббса при сорбции 1 моль M состоит из двух слагаемых:

$$\Delta G = -2.3RT \cdot \lg K = \Delta G_{\text{хим}} + \Delta G_{\text{эл}}, \quad (7.49)$$

где $\Delta G_{\text{хим}}$ – вклад, обусловленный химическим взаимодействием,

$$\Delta G_{\text{хим}} = \mu_{\text{MQ}}^0 - \mu_{\text{M}}^0 - \mu_{\text{Q}}^0 = -2.3RT \cdot \lg K_0, \quad (7.50)$$

K_0 – «характеристическая» константа равновесия, $\Delta G_{\text{эл}}$ – работа переноса 1 моль M из раствора на заряженную поверхность. С ростом степени заполнения поверхности заряженными комплексами растет сила электростатического отталкивания M от поверхности. Как результат, при связывании каждой следующей частицы M требуются все большая работа против сил электростатического поля $\Delta G_{\text{эл}}$. Это на феноменологическом уровне проявляется в том, что рассчитываемая в каждой экспериментальной точке константа равновесия K с ростом $f([M])$ должна снижаться.

Неоднородность распределения ко- и противоионов по нормали к поверхности z отсутствовала до начала реакции (7.1) и нарастает по мере заполнения поверхности за-

ряженными комплексами. Следовательно, электростатическая модель описывает **эволюционную неоднородность**.

Для структурной идентификации электростатической модели следует задать вид зависимости $K(f)$, для чего, в свою очередь, нужно рассчитать $\Delta G_{эл}$. Для оценки $\Delta G_{эл}$ используют более или менее усложненные молекулярные модели ДЭС [101, 109, 111]. Рассмотрим сначала примитивный (простейший) вариант модели, в котором расчет $\Delta G_{эл}$ выполняется достаточно просто.

7.2.2. Структурная идентификация простейшего варианта электростатической модели

Простейший вариант модели известен и применяется достаточно давно (см., например, [37, 112, 113]). Вместе с тем, все предпосылки, составляющие его основу, явно не формулировали. Уравнения, применяемые для обработки изотерм сорбции, можно получить,

- предположив, что реакция хемосорбции ведет к образованию единственного продукта MQ;
- заменив неоднородное дискретное распределения зарядов на поверхности непрерывным однородным;
- считая ионы в растворе точечными зарядами,
- рассматривая ДЭС как плоский заряженный конденсатор¹,
- постулируя постоянство диэлектрической проницаемости в ДЭС.

Тогда, согласно [109, 111],

$$\Delta G_{эл} = \phi \cdot F \cdot \Psi_0, \quad (7.51)$$

$$\Psi_0 = \frac{d \cdot \sigma_{пов}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon}, \quad (7.52)$$

где d – толщина ДЭС, $\sigma_{пов}$ – поверхностная плотность заряда,

$$\sigma_{пов} = \frac{f([M]) \cdot V \cdot t(Q)}{S_{уд}}, \quad (7.53)$$

$S_{уд}$ – удельная поверхность КХМК, m^2/Γ , ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 – электростатическая постоянная. Окончательно для $\Delta G_{эл}$ получаем:

$$\Delta G_{эл} = f([M]) \times \frac{\phi \cdot F \cdot V \cdot t(Q) \cdot d}{S_{уд} \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}. \quad (7.54)$$

Если параметры d , ϵ , V и $S_{уд}$ сохраняются неизменными при заполнении поверхности сорбатом, то положительный множитель после $f([M])$ в формуле (7.54) постоянен,

$$\Delta G_{эл} = 2.3RT \cdot b \cdot f([M]). \quad (7.55)$$

Тогда, очевидно,

$$\lg K = -\frac{\Delta G_{хим} + \Delta G_{эл}}{2.3RT} = \lg K_0 - b \cdot f([M]). \quad (7.56)$$

Подставив в формулу (7.5) выражение (7.56), получаем уравнение, задающее структуру простейшего варианта электростатической модели и позволяющее при известных $\lg K_0$ и b найти f как функцию рМ:

$$\lg K_0 - b \cdot f([M]) - \lg \frac{f([M])}{1 - f([M])} = \text{рМ}. \quad (7.57)$$

¹ Это эквивалентно модели ДЭС Гуи-Чепмена, не учитывающей слой Штерна.

Уравнение (7.57) задает функцию $f([M])$ неявно: расчет $f([M])$ для заданных значений $\lg K_0$, b и pM выполняется численно. Обработывая зависимость $f([M])$, следует

- 1) в каждой экспериментальной точке по формуле (7.5) рассчитать $\lg K$;
- 2) построить зависимость $\lg K$ от $f([M])$. Если зависимость линейна, то можно сделать вывод о применимости модели; свободный член зависимости дает оценку $\lg K_0$.

Переход от параметров $\lg K_0$ и b к константам γ_n , характеризующим КХМК как целое, тривиален: для этого достаточно дискретные γ_n аппроксимировать функцией

$$\gamma\{f([M])\} = K_0 \cdot 10^{-b \cdot f([M])}. \quad (7.58)$$

7.2.3. Усовершенствованные варианты модели

Простейший вариант электростатической модели неоднократно подвергался критике. Отмечали недостоверность его исходных предпосылок: диэлектрическая проницаемость растворителя может вблизи заряженной поверхности меняться на порядок; ионы нельзя рассматривать как точечные заряды и т.п. [111]. Но главный просчет модели видят [114] в ее внутренней противоречивости, соединении несовместимых элементов: с одной стороны, принимают, что реагенты M жестко фиксируются на поверхности, с другой – рассматривают электростатическое поле, создаваемое усредненным, «размазанным» зарядом свободно перемещающихся по поверхности ионов.

Развитие электростатической модели шло по пути преодоления ограничений и упрощений, использованных в ее простейшем варианте.

В ряде работ [101, 115–119] не использовали предположения о равномерном распределении заряда по поверхности и рассматривали неоднородное поле дискретных зарядов. Такой подход невероятно усложняет применение модели, поскольку вместо потенциала или заряда, равномерно усредненных по поверхности, в граничных условиях возникают микропотенциалы или микрозаряды в местах нахождения ионов на самой поверхности или в плотном слое, либо функции распределения потенциала или плотности заряда по поверхности (дискретные или непрерывные). Как показали расчеты на основе линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана [57, 115, 119], влияние поверхностной неоднородности заряда проявляется на сравнительно небольших расстояниях, порядка периода решетки, в узлах которой расположены поверхностные заряды. Вместе с тем, пренебрежение реальной неоднородностью поверхностного заряда чревато существенными погрешностями [119]. К сожалению, априорная информация, необходимая для учета дискретного распределения зарядов, для комплексобразующих кремнеземов пока недоступна.

В модели распределения зарядов (Charge Distribution MUltiply SIte Complexation, CD MUSIC) [101, 117, 118] принимают, что заряженные поверхностные комплексы имеют определенный размер, и в рамках многослойных (трех- или четырехслойных) моделей ДЭС [116, 120, 121] рассматривают пространственное распределение зарядов в приповерхностном слое. При этом считают, что заряд сорбата распределен как по поверхности, так и по объему. Модель допускает учет эффектов биографической (лоскутковой) неоднородности поверхности – наличие центров связывания с различными характеристическими константами K_0 . Трудность применения такой концептуально развитой модели состоит в том, что, помимо K_0 , она нуждается в значениях еще нескольких подгоночных параметров [118], которым для сорбции на поверхности оксидов и гидроксидов приписаны определенные значения, но для КХМК эти параметры неизвестны.

В недавних работах [1–126] пересмотрели еще один постулат – постоянство диэлектрической проницаемости растворителя вблизи заряженной поверхности и приняли для зависимости $\varepsilon(z)$ приближение Буса-Кирквуда [124]:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon|_{z=\infty} \times [1 - \omega \cdot (\text{grad } \Psi)^2], \quad (7.59)$$

где z – расстояние от поверхности, ω – постоянная Буса порядка $10^{-17} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-2}$. Результаты моделирования показали, что учет пространственной дисперсии ε , значительно услож-

няя математическую сторону вопроса, не приводит к каким-либо качественным изменениям [124].

Наиболее распространенные модификации электростатической модели связаны с учетом в модели не одной, а нескольких поверхностных химических реакций. Эти модификации получили названия моделей «charge regulation», «surface ionization», «surface complexation», «site-binding» [101, 116, 118, 127–134]. В этих моделях набор происходящих на поверхности реакций постулируют на основе априорных соображений. Электростатический потенциал оценивают, пользуясь большими или меньшими приближениями в описании ДЭС. Моделирование ионной сорбции на поверхности (гидр)оксидов существенно облегчается при использовании соответствующих программ для ЭВМ [135–139]. Учет в рассматриваемых моделях множества реакций приводит к расширению набора подгоночных параметров, что позволяет успешно аппроксимировать экспериментальные изотермы сорбции. Вместе с тем, расширение набора подгоночных параметров имеет больше недостатков, чем достоинств: модели становятся переопределенными, значения параметров высоко коррелированными, и, значит, качественные суждения о глубине протекания поверхностных реакций, о характере и степени связывания противоионов у заряженных поверхностных центров становятся весьма зыбкими [123].

По нашему мнению, наибольший интерес для физической химии комплексообразующих кремнезёмов представляют те модификации электростатической модели, которые соединяют простоту применения с реалистичным учетом основных особенностей электростатических взаимодействий в приповерхностном слое КХМК. С таких позиций наиболее привлекательной выглядит модель В.Л. Бударина и соавт. [140, 141], развитая для описания протолитических свойств кремнезёмов с привитыми на поверхность основаниями. На основе модели ДЭС Гуи-Чепмена авторы [140, 141] построили аналитические уравнения, позволяющие прогнозировать влияние ионной силы раствора и поверхностной концентрации закрепленных групп на протолитические равновесия. Согласно [141], при протонировании закрепленной группы



концентрация ионов водорода в растворе

$$[H^+] = \frac{f([H^+])}{(1 - f([H^+])) \cdot K_H^{\text{раствор}} \cdot \chi_{\text{пов}}^{-1}} \times \left[1 + \frac{B \cdot c_Q \cdot c^{-1} \cdot f([H^+])}{2} + \frac{f([H^+])^{1/2} \cdot B^{1/2} \cdot c_Q \cdot c^{-1/2} \sqrt{4 + B \cdot c_Q^2 \cdot c^{-1} \cdot f([H^+])}}{2} \right], \quad (7.61)$$

где $f([H^+])$ – степень протонизации, $K_H^{\text{раствор}}$ – константа протонизации Q в растворе, $\chi_{\text{пов}}$ – коэффициент активности поверхности, в обобщенном виде учитывающий химические изменения, происходящие с реагентами Q и HQ^+ при закреплении на поверхности кремнезема,

$$B = F^2 / (2\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot RT), \quad (7.62)$$

F – число Фарадея, c_Q – поверхностная концентрация закрепленных групп, c – молярная концентрация эквивалентов фонового электролита в растворе. Из уравнения (7.61) следует, что электростатический потенциал поверхности тем меньше меняет свойства закрепленных лигандов (по сравнению с характеристиками нативных аналогов в растворе), чем выше концентрация фонового электролита в растворе и чем ниже поверхностная концентрация привитых групп.

При обработке кривых титрования привитых групп Q по измеренным pH при известных $K_H^{\text{раствор}}$, c и c_Q можно рассчитать коэффициенты активности $\chi_{\text{пов}}$. Значительное – на порядки – отличие $\chi_{\text{пов}}$ от единицы служит признаком того, что не электростатические, а химические взаимодействия влияют на свойства привитых реагентов.

Интересно отметить, что протолитические свойства закрепленных на поверхности кремнезема алифатических аминов тем меньше отличаются от свойств аналогов в растворах, чем выше поверхностная концентрация аминогрупп [70, 142, 143]. Этот результат, противоположный выводам модели (7.61), указывает на решающую роль химической природы поверхности в изменении протолитических свойств привитых оснований. Против абсолютизации роли электростатических взаимодействий свидетельствуют и другие факты. Так, обнаружено [70], что для ряда КХМК с привитыми аминами при неполной гидратации поверхности зависимость константы протонизации привитых групп K_H от степени протонизации $f([H^+])$ проходит через максимум, чего электростатическая модель объяснить не может, а при полной гидратации поверхности K_H от $f([H^+])$ не зависит вовсе. Указанные факты заставляют вновь обратиться к анализу исходных посылок электростатической модели.

Она основана на моделях Штерна и Гуи-Чепмена: заряженный поверхностный слой (обычно монослой) соседствует с ДЭС. Такой подход вполне уместен при рассмотрении поверхности кремнезема, но наличие достаточно длинных ножек, связывающих функциональные группы с носителем, ведет к ликвидации поверхностного заряженного монослоя и увеличивает толщину приповерхностного адсорбционного слоя с особыми свойствами. Возможно, в случае КХМК более реалистична модель, трактующая этот слой как водно-органический раствор, в *объеме* которого распределены заряженные частицы. Конечно, свойства такого раствора далеки от свойств «обычных» водно-органических смесей, поскольку в нем соседствуют обычно несовместимые компоненты, такие, например, как вода и алифатический углеводород¹. Похожие соображения высказаны в работе [144]. Основываясь на том, что «движение иона металла в приповерхностном слое обязательно сопровождается движением противоиона», авторы [144] предлагали частицы сорбата считать электронейтральными.

Мы склонны полагать, что широкое применение электростатической модели в формулировке (7.57) объясняется простотой обработки изотерм адсорбции. Часто, однако, это простота кажущаяся. Нетрудно изучить протолитические равновесия, построить график зависимости $\lg K$ от $f([M])$, выделить на нем линейный участок и по нему определить параметры $\lg K_0$ и b . Но при переходе к исследованию конкурентной сорбции ионов водорода и ионов металла приходится решать более сложную задачу. Действительно, во-первых, нет гарантий, что в новых условиях сохраняются прежние значения $\lg K_0$ и b , и, во-вторых, точность параметрической идентификации модели сильно зависит от точности расчета $f([M])$, а погрешность определения $f([M])$ в случае многокомпонентной адсорбции значительно выше, чем при однокомпонентной.

Таким образом, применять электростатическую модель для описания сорбции на КХМК нужно с большой осторожностью.

При исследовании энергетической неоднородности КХМК существует альтернатива: можно воспользоваться либо электростатической моделью, либо моделью непрерывного распределения констант. На наш взгляд, вторая предпочтительней, поскольку последовательно феноменологична. Результат использования этой модели, как показано ниже в п. 7.2.4, позволит оценить и применимость примитивного варианта электростатической модели.

Хотя по качеству аппроксимации изотерм адсорбции модели биографической и эволюционной неоднородности неразличимы, в современной теории адсорбции предложены приемы апостериорной проверки применимости модели непрерывного распределения. Согласно [145], если при варьировании ионной силы раствора вид функции распределения $p(K)$ сохраняется или меняется незначительно, то особенности поведения привитых групп определяются, в основном, биографической неоднородностью сорбента, и пренебрежение электростатическими эффектами законно.

¹ Такие представления о приповерхностном слое КХМК имеет аналогию с моделью «пористого слоя» («гель-слоя»), предложенной для описания электроповерхностных свойств кварца [57]. Согласно этой модели, заряды распределены в поверхностном слое твердой фазы конечной толщины.

В последние годы развиваются модели, учитывающие несколько поверхностных реакций, биографическую и эволюционную неоднородность поверхности [101]. Наиболее общая из них, модель NICA (Non Ideal Competitive Adsorption) [101, 107], описывает и конкурентную сорбцию нескольких компонентов, и латеральные взаимодействия, и эффекты биографической неоднородности, и электростатические взаимодействия. Учет в одной модели столь многих эффектов был бы невозможен без некоторых априорных допущений. Главное из них состоит в том, что энергетическую неоднородность центров связывания Q считают характеристикой, не зависящей от свойств сорбируемых компонентов, а все эффекты неидеальности, включая электростатические, учитывают, заменяя для каждого из сорбтивов M_i локальную изотерму Ленгмюра изотермой Ленгмюра–Фрейндлиха (известна также как изотерма Хилла или уравнение Гендерсона–Гассельбаха):

$$f(K_i, [M]_l) = \frac{(K_i \cdot [M]_l)^\gamma}{1 + (K_i \cdot [M]_l)^\gamma}, \gamma \neq 1. \quad (7.62)$$

Модель NICA успешно справилась с описанием конкурентной сорбции ионов водорода и ионов металлов гумусовым веществом, но до сих пор не использовалась для исследования ионной сорбции на поверхности (гидр)оксидов или модифицированных кремнеземов. Авторы [101, 107] считают модель весьма перспективной: она проста в использовании и, благодаря широкому набору подгоночных параметров, способна удовлетворительно описывать многокомпонентную сорбцию на энергетически неоднородных поверхностях. Мы, однако, воздержимся рекомендовать модель NICA для широкого использования, поскольку положенная в ее основу изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха (Гендерсона–Гассельбаха) – лишь эмпирическое уравнение. Конечно, без тех или иных приближений и упрощений при феноменологическом моделировании поверхностных явлений не обойтись, но желательно эвристические соображения и эмпирические соотношения использовать как можно позднее – на этапе параметрической идентификации, но никак не при формулировке модели.

7.3. Связь между моделями непрерывного распределения констант и электростатической

Совершенно различные в своей основе модели могут приводить к уравнениям, которые не только неразличимы экспериментально, но даже математически идентичны.

А. Адамсон

При всем отличии теоретических предпосылок моделей, есть черта, их объединяющая: результатом параметрической идентификации моделей являются непрерывные функции $K(f)$ или $p(K)$. Найдем связь функции $p(K)$ и ее параметров E , $\tilde{\mu}_2$ и $\tilde{\mu}_3$ с параметрами K_0 и b электростатической модели. Для дальнейшего анализа удобнее от переменных K и $[M]$ перейти к их логарифмам и обсуждать свойства функций $p(\lg K)$, $f(pM)$ и $\vartheta(pM) = 1 - f(pM)$.

Если бы степень связывания $f(pM)$ была аналитической функцией $\lg K_0$ и b , можно было бы получить необходимые производные $f^{(i)}$ и вычислить $p(\lg K)$ по формуле (7.26). Однако (7.57) задает f как неявную функцию pM .

Для решения задачи пришлось искать обходной путь [145]. Учтем, что функция $\vartheta(x)$ – неубывающая и ограниченная нулем и единицей, т.е. подобна интегральной функции распределения $P(\lg K)$. Для производной $\vartheta_x^{(1)} = d\vartheta / dx$ можно ввести характеристики, аналогичные моментам функции плотности вероятности:

$$E^* = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \vartheta_x^{(1)} dx, \quad (7.63)$$

$$\tilde{\mu}_2^* = \int_{-\infty}^{\infty} (x - E^*)^2 \cdot \vartheta_x^{(1)} dx, \quad (7.64)$$

$$\tilde{\mu}_3^* = \int_{-\infty}^{\infty} (x - E^*)^3 \cdot \vartheta_x^{(1)} dx, \quad (7.65)$$

Производные $\vartheta_x^{(1)}$ получаем дифференцированием формулы (7.36). Подставив их в выражение для E^* , имеем:

$$E^* = \int_{-\infty}^{\infty} x \left\{ P_x^{(1)} + \frac{g^2}{3!} P_x^{(3)} + \frac{7g^4}{3 \cdot 5!} P_x^{(5)} + \dots \right\} dx = I_1 + \frac{g^2}{3!} I_2 + \frac{7g^4}{3 \cdot 5!} I_3 + \dots, \quad (7.66)$$

где

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot P_x^{(2n-1)} dx, \quad n = 1, 2, \dots, \infty, \quad (7.67)$$

$g = \pi / \ln 10$. Легко видеть, что интеграл

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot P_x^{(1)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot p(x) dx = E. \quad (7.68)$$

Проинтегрировав по частям остальные интегралы I_n и используя асимптотики

$$P_x^{(n)}|_{-\infty} = P_x^{(n)}|_{+\infty} = 0, \quad n > 1, \quad (7.69)$$

приходим к результату: все интегралы $I_n = 0$ при $n > 1$. Таким образом,

$$E^* = I_1 = E. \quad (7.70)$$

Аналогичным путем приходим к формулам:

$$\tilde{\mu}_2^* = \tilde{\mu}_2 + \frac{2g^2}{3!}, \quad (7.71)$$

$$\tilde{\mu}_3^* = \tilde{\mu}_3. \quad (7.72)$$

Теперь рассчитаем параметры E^* , $\tilde{\mu}_2^*$ и $\tilde{\mu}_3^*$ для изотермы, задаваемой простейшим вариантом электростатической модели (уравнение (7.57)). Заменяв $\vartheta_x^{(1)} dx$ на $d\vartheta$, перепишем уравнения (7.63) – (7.65) в виде

$$E^* = \int_0^1 x d\vartheta, \quad (7.73)$$

$$\tilde{\mu}_2^* = \int_0^1 (x - E^*)^2 d\vartheta, \quad (7.74)$$

$$\tilde{\mu}_3^* = \int_0^1 (x - E^*)^3 d\vartheta. \quad (7.75)$$

Применив для расчета x (рМ в прежних обозначениях) как функции $\lg K_0$ уравнение (7.57) и вычислив определенные интегралы, получаем:

$$E^* = \lg K_0 - b/2, \quad (7.76)$$

$$\tilde{\mu}_2^* = b(b/12 + 0.434) + \frac{2g^2}{3!}, \quad (7.77)$$

$$\tilde{\mu}_3^* = 0, \quad (7.78)$$

откуда следует:

$$E = E^* = \lg K_0 - b/2, \quad (7.79)$$

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_2^* - \frac{2g^2}{3!} = b(b/12 + 0.434), \quad (7.80)$$

$$\tilde{\mu}_3 = \tilde{\mu}_3^* = 0. \quad (7.81)$$

Таким образом, между параметрами $\lg K_0$ и b и характеристиками биографической энергетической неоднородности существует однозначное соответствие; данные, описываемые простейшим вариантом электростатической модели, всегда столь же успешно воспроизведет модель непрерывного распределения констант равновесия (обратное, очевидно, неверно).

Справедливость выведенных соотношений проверяли имитационным моделированием и при обработке реальных изотерм адсорбции [145].

При имитационном моделировании задавали параметры $\lg K_0$ и b , а рассчитанные по уравнению (7.57) величины $f(\text{рМ})$ (рис. 7.3) использовали для оценки функций распределения $p(\lg K)$ (рис. 7.4). Моменты распределения E , $\tilde{\mu}_2$ и $\tilde{\mu}_3$, найденные по формулам (7.79) – (7.81), незначимо отличались от значений, рассчитанных по формулам (7.20) – (7.22).

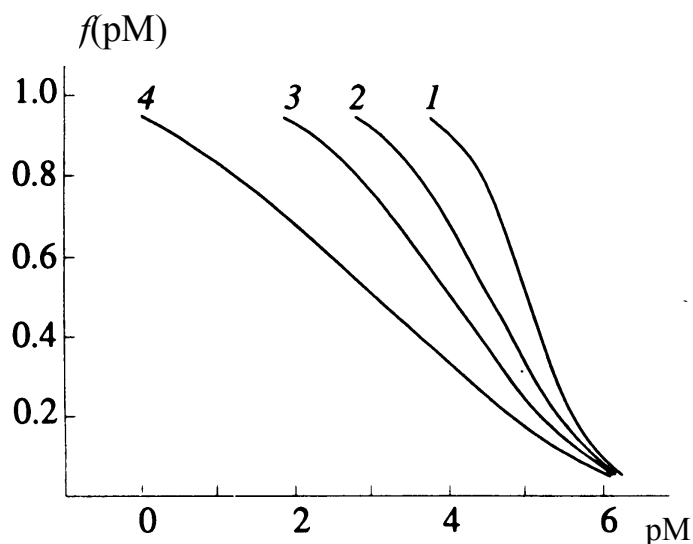


Рис. 7.3. Рассчитанная зависимость степени образования от рМ. Здесь и на рис. 7.4 для всех задано $\lg K_0 = 5$; $b = 0$ (кривая 1), $b = 1$ (2), $b = 2$ (3), $b = 3$ (4).

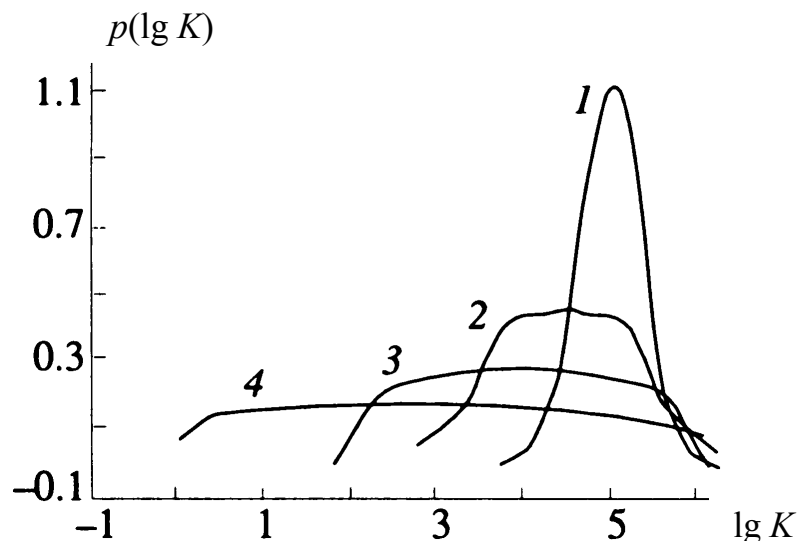


Рис. 7.4. Функции распределения $p(\lg K)$, рассчитанные по изотермам сорбции, симитированным по различным наборам $\{\lg K_0, b\}$.

Результаты рН-метрического исследования связывания ионов H^+ н-пропиламин, привитым на поверхность силикагеля, обработали по двум моделям [70]. Согласно электростатической модели, зависимость между $\lg K$ и $f([H^+])$ близка к линейной (рис. 7.5), и с коэффициентом корреляции $r = 0.96$ результаты экспериментов описывает уравнение

$$\lg K = 7.91 - 1.88 \cdot f([H^+]). \quad (7.82)$$

Модель непрерывного распределения констант (рис. 7.6) привела к следующим оценкам моментов функции распределения $p(\lg K)$: $E = 7.12$, $\tilde{\mu}_2 = 0.82$, $\tilde{\mu}_3 = 0$. Эти величины близки к рассчитанным по формулам (7.79) – (7.81) значениям $E = 6.97$, $\tilde{\mu}_2 = 1.11$, $\tilde{\mu}_3 = 0$.

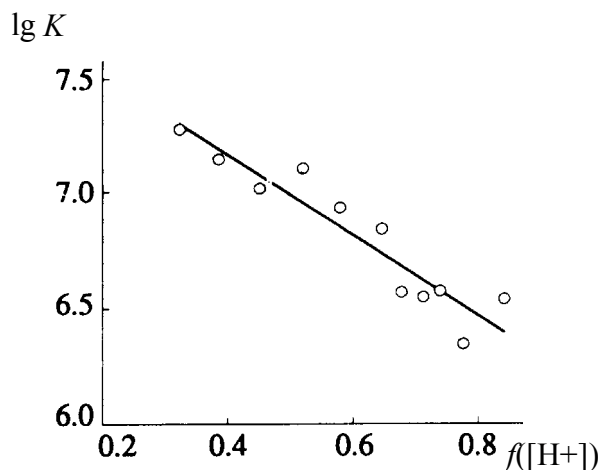


Рис. 7.5. Зависимость $\lg K$ от степени протонизации закрепленных групп $f([H^+])$. Точки – экспериментальные значения, линия – зависимость (7.82).

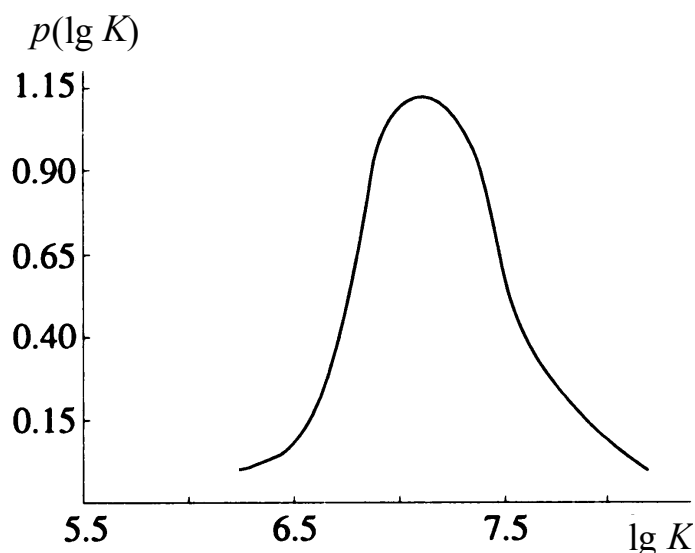


Рис. 7.6. Функция распределения закрепленных аминогрупп по логарифмам констант протонизации.

ВЫВОДЫ. ЕДИНАЯ СИСТЕМА МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ КФХА

Мы убедились, что разные модели, несмотря на различие исходных молекулярных предпосылок, способны совершенно одинаково описывать зависимости состав – свойство, а между параметрами ряда моделей существует однозначное соответствие. Из этого следует, что, зная параметры одной модели, можно по готовым формулам вычислить параметры других моделей, не выполняя лишней раз параметрическую идентификацию. Следует решить, каким моделям из множества предложенных отдать предпочтение. Основой правильного выбора служит единая иерархическая система моделей равновесий на поверхности КХМК [2, 41, 143] (рис. 7.7). Модели, рекомендуемые к практическому применению, должны быть, с одной стороны, достаточно общими, а с другой – круг описываемых ими феноменов должен быть четко очерчен. Мы полагаем, что к таковым относятся модели непрерывного распределения констант и химических реакций (или фиксированных полидентатных центров). Первая выявляет энергетическую неоднородность поверхности сорбента, вторая обеспечивает определение стехиометрического состава и констант устойчивости различных комплексов на поверхности КХМК.

Выводы

1. При исследовании комплексообразования в растворах содержательную физико-химическую модель равновесий обычно задают тремя группами уравнений: связи измеряемого свойства с равновесным составом; материального баланса и ЗДМ. Дополнительный этап структурной идентификации модели – выбор уравнения, аппроксимирующего зависимость концентрационных (смешанных) констант равновесия от состава и концентрации фонового электролита.

2. Основой использования метода КФХА для идентификации, определения стехиометрического состава и термодинамической устойчивости комплексов, закрепленных на поверхности кремнезема, является термодинамический метод описания адсорбции как полного содержания сорбата в приповерхностном слое конечной толщины (адсорбционном слое). Основные ограничения метода связаны с неопределенностью в проведении границ адсорбционного слоя и отсутствием априорной информации о характере его неоднородности.

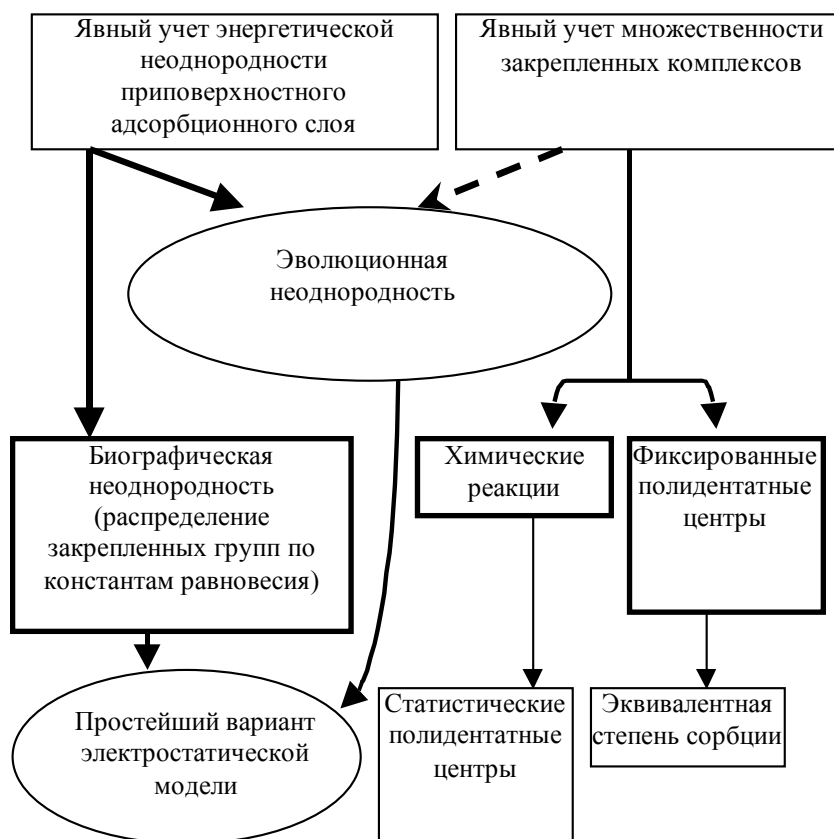


Рис. 7.7. Единая система содержательных физико-химических моделей.

3. Гиббсовским (термодинамическим) компонентом сорбционной системы является комплексообразующий кремнезем как целое. В силу этого любая содержательная модель хемосорбции пригодна для интерпретации данных КФХА только в том случае, если допускает переход к описанию КХМК как единого надмолекулярного центра связывания частиц сорбата.

4. При конструировании моделей для описания равновесий на поверхности КХМК следует учитывать возможность таких феноменов, как латеральное взаимодействие привитых соединений, искажение координационной сферы закрепленных металлокомплексов, влияние электростатического потенциала поверхности, химической природы и концентрации электролитов в жидкой фазе на поверхностные реакции, образование не одного, а нескольких типов поверхностных комплексов. Можно ожидать также проявления биографической энергетической неоднородности закрепленных реагентов и образования на поверхности КХМК соединений, не имеющих нативных аналогов.

5. Множественность закрепленных комплексов на поверхности КХМК наиболее адекватно описывают модели фиксированных и статистических полидентатных центров, а также модель химических реакций. Все эти модели – варианты более общей решеточной модели хемосорбции, и между их параметрами существует однозначное соответствие.

6. Возможны два вида энергетической неоднородности КХМК – биографическая и эволюционная. Для количественного учета первой предназначена модель непрерывного распределения констант равновесия, второй – электростатическая модель. Изотермы сорбции, описываемые простейшим вариантом электростатической модели, столь же успешно воспроизводит модель непрерывного распределения.

7. При всем многообразии моделей, можно сформировать их единую иерархическую систему, а для практического применения рекомендовать, в первую очередь, модели непрерывного распределения констант равновесия и химических реакций (или фиксированных полидентатных центров).

Литература

1. Щербакова Э.С. Методы определения констант равновесия и физико-химических параметров комплексных соединений // Математические вопросы исследования химических равновесий. / Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.К. и др. – Томск: *Изд-во Томского ун-та*, 1978. – С. 67-102.
2. Kholin Yu.V. Quantitative physico-chemical analysis of chemisorption on complexing silicas // *Functional Materials*. – 1995. – V. **2**, No 1. – P. 23-32.
3. Шлефер Г.А. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений: Пер. с англ. – М.-Л.: *Химия*, 1964. – 380 с.
4. Smith W.R. Computational aspects of chemical equilibrium in complex systems // *Theoretical chemistry: Advances and Perspectives*, V. **5**. – New York: *Academic Press*, 1980. – P. 185-259.
5. Бугаевский А.А. Основы математического описания и расчет состава равновесных химических систем // *Физика молекул*. Вып. 10. – Киев: *Наукова думка*, 1981. – С. 97-134.
6. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций // *Математика в химической термодинамике*. – Новосибирск: *Наука*, 1980. – С. 20-35.
7. Бугаевский А.А. Два подхода к аксиоматике стехиометрии равновесных систем // *Математические задачи химической термодинамики*. – Новосибирск: *Наука*, 1985. – С. 4-9.
8. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1965. – 564 с.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1983. – 360 с.
10. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. – Новосибирск: *Наука*, 1978. – 256 с.
11. Бугаевский А.А. О выборе пути исследования влияния фона инертных солей на коэффициенты активности реагентов в растворах // *Вестник Харьк. ун-та*. No 127. *Химия*. Вып. 6. – Харьков: *Вища школа*, 1975. – С. 79-82.
12. Розотти Ф. Термодинамика образования комплексов ионов металлов в растворах // *Современная химия координационных соединений*. – М.: *Изд-во иностр. лит-ры*, 1969. – С. 13-79.
13. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. О системе понятий, пригодной для постановки и описания результатов изучения сложных химических равновесий в жидком растворе // *Математические методы химической термодинамики*. – Новосибирск: *Наука*, 1982. – С. 11-20.
14. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. – Л.: *Химия*, 1984. – 184 с.
15. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1989. – 413 с.
16. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: *Изд-во МГУ*, 1988. – 192 с.
17. Meloun M., Havel J., Högfheldt E. Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry. – Chichester: *Ellis Horwood*, 1988. – 298 p.
18. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. – Новосибирск: *Наука*, 1983. – 266 с.
19. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. – Л.: *Изд-во ЛГУ*, 1990. – 284 с.
20. Алесковский В.Б. О формировании химии высокоорганизованных веществ // *Журн. общ. химии*. – 1995. – Т. **65**, No 11. – С. 1918-1932.
21. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы: Пер. с англ. – М., Л.: *Гостехиздат*, 1950. – 492 с.
22. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. – М.: *Изд-во МГУ*, 1983. – 344 с.
23. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. – Л.-М.: *Гостехиздат*, 1941. – 188 с.
24. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. – Л.: *Изд-во ЛГУ*, 1960. – 179 с.
25. Лопаткин А.А. Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях // *Физическая химия. Современные проблемы*. / под. ред. акад. Я.М. Колотыркина. – М.: *Химия*, 1987. – С. 89-127.
26. Lopatkin A.A. Two thermodynamic approaches to the description of adsorption on solid surfaces // *Pure and Appl. Chem.* – 1989. – V. **61**, No 11. – P. 1981-1985.

27. Серпинский В.В., Якубов Т.С. Адсорбция как Гиббсов избыток и как полное содержание // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – Л.: Наука, 1985. – С. 50-55.
28. Яцимирский В.К. Влияние хемосорбции газов на соотношение компонентов в поверхностном слое бинарных сплавов // Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1986. – No 8. – С. 131-137.
29. Model of mixed adsorbance centre in liquid chromatography with multy-component mobile phase / Levin M., Grizodub A., Asmolova N., e.a. // *Chromatographia*. – 1993. – V. **37**, No 9-10. – P. 1-8.
30. Рахлевская М.Н., Родзивилова И.С., Окишева Н.А. Адсорбция н. спиртов из растворов н-декана на силикагелях // *Журн. физ. химии*. – 1994. – Т. **68**, No 9. – С. 1717-1719.
31. Окишева Н.А., Рахлевская М.Н., Родзивилова И.С. Адсорбция карбоновых кислот из бинарных растворов в декане на силикагеле КСК-2 // *Журн. физ. химии*. – 1994. – Т. **68**, No 10. – С. 1912-1914.
32. Динамический метод оптимизации разделения в адсорбционной жидкостной хроматографии / Родионов В.Н., Черняев Б.В., Верповский Н.С. и др. // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. **58**, No 12. – С. 1100-1105.
33. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Кислотно-основные равновесия на поверхности жестких матриц. I. Термодинамические аспекты // *Журн. физ. химии*. – 1993. – Т. **67**, No 4. – С. 734-737.
34. де Донде Т., ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов: Пер. с англ. – М.: *Металлургия*, 1984. – 133 с.
35. Поппер К. Логика и рост научного знания: Пер. с англ. – М.: *Прогресс*, 1983. – 605 с.
36. Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Фолио*, 1997. – 240 с.
37. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: *Химия*, 1986. – 248 с.
38. Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П. Неоднородность сорбентов: (феноменологические модели). – Алма-Ата: *Наука*, 1989. – 288 с.
39. Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности / Лишко Т.П., Глущенко Л.В., Холин Ю.В. и др. // *Журн. физ. химии*. – 1991. – Т. **65**, No 11. – С. 2996-3004.
40. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования $CoCl_2$ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // *Журн. неорг. химии*. – 1990. – Т. **35**, No 6. – С. 1569-1574.
41. Холин Ю.В. Функционализированные материалы. Том 2. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Око*, 1997. – 138 с.
42. Филиппов А.П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // *Теор. и эксп. химия*. – 1983. – Т. **19**, No 4. – С. 463-470.
43. Филиппов А.П. О методах расчета равновесий комплексообразования ионов металлов с ионитами // *Теор. и эксп. химия*. – 1985. – Т. **21**, No 6. – С. 693-700.
44. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями // *Журн. аналит. химии*. – 1983. – Т. **32**, No 1. – С. 22-32.
45. Кудрявцев Г.В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. I. Модель фиксированных полидентатных центров // *Журн. физ. химии*. – 1987. – Т. **61**, No 2. – С. 468-474.
46. Кудрявцев Г.В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. II. Модель статистических полидентатных центров // *Журн. физ. химии*. – 1986. – Т. **60**, No 9. – С. 2359-2363.
47. Трофимчук А.К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов // *Укр. хим. журн.* – 1990. – Т. **56**, No 9. – С. 930-935.
48. Laskowsky M., Scheraga H. A thermodynamic consideration of protein reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – V. **76**, No 24. – P. 1567-1570.
49. Шемякина Е.В. Исследование взаимодействия аммиачных соединений меди с коллагеном в водном растворе // *Коорд. химия*. – 1987. – Т. **13**, No 10. – С. 1346-1351.

50. Tipping E., Hurley M.A. A unifying model of cation binding by humic substances // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1992. – V. **56**, No 10. – P. 3627-3641.
51. Dzombak D.A., Fish W., Moral F.M.M. Metal-humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution model // *Environ. Sci. and Technol.* – 1986. – V. **20**, No 7. – P. 669-675.
52. Models for association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co(II) by leonardite humic acid as a function of pH and NaClO₄ concentration / J.C. Westall, J.D. Jones, G.D. Turner, J.M. Zachara // *Environ. Sci. and Technol.* – 1995. – V. **29**, No 4. – P. 951-959.
53. Computational scheme for the prediction of metal ion binding by a soil fulvic acid / J. Marinsky, M.M. Reddy, J.H. Ephraim, A.S. Mathuthu // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. **302**. – P. 309-322.
54. Jaroniec M., Borowko M. Numerical studies of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces by using the model of associated adsorbate // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – V. **63**, No 2. – P. 362-368.
55. Koklu U., Tascioglu S. Copper(II), silver(I) and gold(III) adsorptions on the amino- and thiol- modified silicas // *Chim. Acta Turcica.* – 1988. – V. **16**. – P. 283-290.
56. Комплексы меди(II) и кобальта(II) с закрепленным на поверхности SiO₂ диэтилентриамином / Лишко Т.П., Сухан Т.А., Трофимчук А.К. и др. // *Коорд. химия.* – 1983. – Т. **9**, No 10. – С. 1342-1348.
57. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
58. Комплексообразование меди (II) с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема / Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев, С.А. Мерный, О.А. Варзацкий // *Журн. неорг. химии* – 1995. – Т. **40**, No 8. – С. 1325-1330.
59. A new approach to determining the volume of the adsorbed phase depending on bulk concentration / Marinin D.V., Golikov A.P., Voit A.V., e.a. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1992. – V. **152**, No 1. – P.161-169.
60. Kholin Yu.V., Shabaeva Yu.V. Equilibria in the grafted layer of silica chemically modified with propionic acid // *Functional Materials.* – 1999. – V. **6**, No 1. – P. 131-138.
61. Ягов В.В., Лопаткин А.А. Решеточная модель адсорбции ионов привитыми лигандами // *Журн. физ. химии.* – 1988. – Т. **62**, No 8. – С. 2222-2224.
62. Ягов В.В., Лопаткин А.А. Решеточная модель адсорбции ионов привитыми лигандами. II. Адсорбция меди (II) на γ -аминопропилкремнеземе // *Журн. физ. химии.* – 1989. – Т. **63**, No 7. – С. 1909-1912.
63. Ion sorption on modified silica surface / G.V. Kudryavtsev, D.V. Milchenko, V.V. Yagov, A.A. Lopatkin // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. **140**, No 1. – P. 114-122.
64. Хилл Т. Статистическая термодинамика: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 485 с.
65. Simms H.S. Dissociation of polyvalent substances // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – V. **48**, No 5. – P. 1239-1250.
66. Бугаевский А.А. Исследование уравнений, описывающих системы со ступенчатыми равновесиями. Дис. ... канд. хим. наук. – Харьков, 1965. – 259 с.
67. Трохимчук А.К. Процеси комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів та їх використання в неорганічному аналізі. Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – Київ, 1997. – 38 с.
68. Связь между моделями, описывающими сорбцию химически модифицированными кремнеземами. Модели фиксированных полидентатных центров и химических реакций / Скопенко В.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. и др. // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. **67**, No 4. – С. 728-733.
69. Михок Г., Урсяну В. Выборочный метод и статистическое оценивание: Пер. с румынск. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 245 с.
70. Кислотно-основные свойства кремнеземов, химически модифицированных аминокеттогруппами / Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А. и др. // *Укр. хим. журн.* – 1993. – Т. **59**, No 9. – С. 970-976.
71. Холин Ю.В., Шабаета Ю.В. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства и комплексообразование с медью(II) аминов, привитых на поверхность кремнезема // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – Т. **71**, No 9. – С. 1433-1439.
72. Состав и устойчивость аминокеттоинолиновых комплексов Co(II) и Cu(II), закрепленных на поверхности аэросила / В.В. Скопенко, В.Н. Зайцев, Ю.В. Холин, А.А. Бугаевский // *Журн. неорг. химии.* – 1987. – Т. **32**, No 7. – С. 1626-1631.

73. Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Комплексообразование Co(II), Ni(II), Cu(II) с 2,2'-ди-пиридиллом и 1,10-фенантролином, закрепленными на поверхности аэросила // *Журн. неорг. химии.* – 1993. – Т. **38**, No 6. – С. 1023-1028.
74. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров: Пер. с англ. – М.: *Химия*, 1966. – 772 с.
75. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Формализация модели комплексообразования для полимерных лигандов // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. **67**, No 3. – С. 508-513.
76. Николева Л.С., Кирьянов Ю.А. Расчет констант комплексообразования для полимерных лигандов // *Журн. физ. химии.* – 1997. – Т. **71**, No 4. – С. 746-748.
77. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.: *Химия*, 1991. – 304 с.
78. Taylor H.S. Theory of variable activity of catalytic surfaces // *J. Phys. Chem.* – 1926. – V. **30**, No 21. – P. 145-171.
79. Холин Ю.В., Мерный С.А. Описание равновесий с участием макромолекулярных лигандов с помощью модели непрерывного распределения констант равновесия // *Укр. хим. журн.* – 1991. – Т. **57**, No 7. – С. 688-694.
80. Холин Ю.В., Мерный С.А. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. **67**, No 11. – С. 2224-2228.
81. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. – Киев: *Наукова думка*, 1986. – 544 с.
82. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. – М.: *Химия*, 1976. – 248 с.
83. Полторац О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: *Высшая школа*, 1991. – 318 с.
84. Karush F., Sonenberg M. Interaction of homologous alkylsulfates with bovine serum albumine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. **71**, No 4. – P.1369-1376.
85. Perdue M., Lyttle C.R. Distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances // *Environ. Sci. and Technol.* – 1984. – V. **17**, No 11. – P. 654-660.
86. Characterization of ligand-binding systems by continuous affinity distribution of arbitrary shape / A.M. Thakur, P.J. Munson, D.L. Hunston, D. Rodbard // *Anal. Biochem.* – 1980. – V. **103**, No 2. – P.240-254.
87. Gamble D.S. Titration curves of fulvic acid: the analytical chemistry of weak acid polyelectrolyte // *Can. J. Chem.* – 1970. – V. **48**, No 17. – P. 2662-2669.
88. Leunberger B., Schindler P.W. Application of integral pK spectrometry to the titration curves of fulvic acid // *Anal. Chem.* – 1986. – V. **58**, No 7. – P. 1471-1474.
89. Turner D.R., Varney M.S., Whitfield M. Electrochemical studies of copper and lead complexation by fulvic acid // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1986. – V. **50**, No 2. – P. 289-297.
90. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В. и др. // *Химия и технология воды.* – 1990. – Т. **12**, No 11. – С. 979-986.
91. Perdue E.M., Reuter J.H., Parrish R.S. A statistical model of proton binding by humus // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1984. – V. **48**. – P. 1257-1263.
92. Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model / Fukushima M., Tanaka S., Hasebe K., e.a. // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. **302**. – P. 365-373.
93. Vermeesa A.W.P. Interactions between humic acids and their effects on metal ion speciation. Ph. D. Thesis. – Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1996.
94. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model / Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., e.a. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1996. – V. **30**, No 5. – P. 1687-1698.
95. De Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Proton binding to humic substances. 2. Chemical heterogeneity and adsorption models // *Environ. Sci. and Technol.* – 1993. – V. **27**, No 2. – P. 2015-2022.
96. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом pK-спектроскопии с использованием линейной регрессии / Гармаш А.В., Устимова И.В., Кудрявцев А.В. и др. // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 241-248.
97. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 265-271.

98. О механизме сорбции ртути(II) гуминовыми кислотами / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева, С.Д. Хушвахтова, Ю.В. Холин, О.А. Тютюнник // *Почвоведение*. – 1998. – No 9. – С. 1071-1078.
99. Взаимодействие ртути с гуминовыми кислотами как определяющий фактор механизма ее концентрирования в объектах окружающей среды / Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д., Холин Ю.В. и др. // *Разведка и охрана недр*. – 1998. – No 3. – С. 29-31.
100. Тодес О.М., Бондарева А.К., Хачкурузов Г.А. Теория адсорбции на неоднородных поверхностях. Определение закона распределения участков поверхности сорбента по теплотам сорбции из экспериментально наблюдаемых изотерм сорбции // Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах. – М.-Л.: *Изд-во АН СССР*, 1949. – С.263-296.
101. Koopal L.K. Ion adsorption on mineral oxide surface // *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*. / Ed. by A.Dabrowsky, V.A.Tertykh. – Amsterdam e.a.: *Elsevier*, 1996. – P. 757-796.
102. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. – М.: *Физматгиз*, 1961. – 542 с.
103. Темкин М.И., Левич М. Адсорбционное равновесие на неоднородных поверхностях // *Журн. физ. химии*. – 1946. – Т. **20**, No 12. – С. 1441-1457.
104. Sips R. On the structure of a catalyst surface // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. **16**, No 5. – P. 490-495.
105. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М.: *Наука*, 1964. – 601 с.
106. Jaroniec M., Madey R. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. – Amsterdam, e.a.: *Elsevier*, 1988. – 354 p.
107. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption on heterogeneous surfaces / L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, J.C.M. de Wit, M.F. Benedetti // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. **166**, No 1. – P. 51-60.
108. Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1979. – 568 с.
109. Джейкок М., Парфит Д.А. Химия поверхности раздела фаз: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1984. – 269 с.
110. Алексеев О.А., Овчаренко Ф.Д. Электроповерхностные явления и гидрофильность дисперсных систем. – Киев: *Наукова думка*, 1992. – 172 с.
111. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. / Джайлс Ч., Инграм Б., Ключи Дж. и др.: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1986. – 488 с.
112. Сорбция ионов переходных металлов кремнеземами с привитыми малоновой кислотой и ацетилацетоном / Д.В. Мильченко, Г.В. Кудрявцев, Д.В. Пономарев, Г.В. Лисичкин // *Журн. физ. химии*. – 1987. – Т. **61**, No 10. – С. 2823-2826.
113. Кремнезем с привитыми молекулами амидоксима как сорбент для концентрирования и разделения ванадия(V), молибдена(VI) и вольфрама(VI) / И.Б. Юферова, Г.В. Кудрявцев, Т.И. Тихомирова, В.И. Фадеева // *Журн. аналит. химии*. – 1988. – Т. **43**, No 9. – С. 1643-1647.
114. Лопаткин А.А., Гаркавенко Л.Г. Еще раз об энтропии адсорбции и подвижности адсорбированных молекул // *Журн. физ. химии*. – 1992. – Т. **66**, No 4. – С. 1139-1145.
115. Hsu J.-P., Liu B.-T. Solution of the linearized Poisson – Boltzman equation for a spheroidal surface under a general surface condition // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **183**, No 1. – P. 214-222.
116. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H. Multisite proton adsorption modeling at the solid/ solution interface of (hydr)oxides: new approach. 1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **183**, No 1. – P. 91-104.
117. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution model // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **179**, No 2. – P. 488-508.
118. Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency and cation-proton exchange // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **181**, No 1. – P. 45-59.
119. Richmond P. Electrical forces between particles with arbitrary fixed surface charge distributions in ionic solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II*. – 1974. – V. **70**, No 6. – P. 1066-1072.
120. Charnas R., Piasecki W. Four-layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface: interrelations of model parameters // *Langmuir*. – 1996. – V. **12**, No 22. – P. 5458-5465.
121. Charnas R. Four layer complexation model for ion adsorption at the energetically heterogeneous metal oxide/electrolyte interface // Third Int. Symp. «Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids» (ISSHAC III). – Torun, 1998. – P. 80-81.

122. Zhmud B.V. Charge regulation at the surface of porous solids: a comparison between the results obtained using different potential – to – charge relations // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **183**, No 1. – P. 111-117.
123. Zhmud B.V., Golub A.A. Protolytic equilibria of ligands immobilized at rigid matrix surfaces: a theoretical study // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. **167** – P. 186-192.
124. Zhmud B.V., Pechenyi A.B., Golub A.A. Thermodynamic and kinetic study of protolytic and complex formation reactions at the surface of porous matrices // *Functional Materials.* – 1995. – V. **2**, No 1. – P. 44-50.
125. Zhmud B.V., Pechenyi A.B. Acid-base properties and electrokinetic behavior of amine-containing organopolysiloxane matrices // *J. Colloid and Inerf. Sci.* – 1995. – V. **175**, No 1. – P. 71-78.
126. Жмудь Б.В. Влияние электростатических взаимодействий на границе раздела сорбент-раствор на кислотно-основные свойства иммобилизованных функциональных групп // *Укр. хим. журн.* – 1994. – Т. **60**, No 2. – С. 156-162.
127. Yates D.E., Levine S., Healy T.W. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I.* – 1974. – V. **70**, No 10. – P. 1807-1818.
128. Huang C.P., Stumm W. Specific adsorption of cations on hydrous Fe₂O₃ // *J. Colloid Interface Sci.* – 1973. – V. **43**. – P. 409-420.
129. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems // *Croat. Chim. Acta.* – 1970. – V. **42**. – P. 223-244.
130. Davis J.A., Leriche J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. **74**, No 1. – P. 32-43.
131. House W.A. The role of surface complexation in the dissolution kinetics of silica – effects of monovalent and divalent ions at 25 °C // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. **163**, No 2. – P. 379-390.
132. Lumsdon D.G., Evans L.J. Surface complexation model parameters for Goethite (α -FeOOH) // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. **164**, No 1. – P. 119-125.
133. Dzombak D.A., Morel F.M.M. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. – New York: *Wiley Interscience*, 1990. – 266 p.
134. Karakonstantis L., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. Mechanism of adsorption of tungstates on the interface of γ -alumina/electrolyte solutions // *Langmuir.* – 1992.- V. **8**, No 5. – P. 1318-1324.
135. Westall J.C. MICROEQL. I. A chemical equilibrium program in BASIC. II. Computation of adsorption equilibria in BASIC. Technical reports. Swiss Federal Institute of Technology, EAWAG. Dubendorf. Switzerland, 1973.
136. Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M. MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Civil Eng. Mess. Inst. Tech., 1976.
137. Schecher W.D., McAroy D.C. MINEQL+. User's Manual. Env. Res. Software, Hallowell, ME, 1994.
138. Faughnan J. SURFEQL. An interactive code for calculation of chemical equilibria in aqueous systems. W.K.Keer Laboratories 138-78. California Institute of Technology. Pasadene, 1981.
139. Trkov A., Ogrinc N., Kobal I. Modeling surface complexation at the colloid/electrolyte interface // *Computers & Chem.* – 1992. – V. **61**. – P. 341-343.
140. Budarin V.L., Pecheny A.B., Zaitsev V.N. Changes in acid-base properties of functional groups due to their fixation on solid surfaces // *Functional Materials.* – 1997. – V. **4**, No 4. – P. 381-384.
141. Бударін В.Л., Печений О.Б., Зайцев В.М. Вплив особливостей будови границі розділу фаз на протолітичні рівноваги // *Укр. хим. журн.* – 1997. – Т. **63**, No 12. – С. 88-92.
142. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов. II // *Журн. физ. химии.* – 1996. – Т. **70**, No 6. – С. 1101-1107.
143. Мерный С.О. Розробка, верифікація та застосування моделей, що описують рівноваги сорбції компонентів розчинів комплексоутворюючими кремнеземами. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Харків, 1997. – 20 с.
144. Structure of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with benzimidazole / Filho N.L.D., Gushikem Y., Rodrigues E., e.a. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1994. – No 9. – P. 1493-1497.
145. Contescu C., Jagiello J., Schwarz J.A. Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface // *Langmuir.* – 1993.- V. **9**, No 7. – P. 1754-1765.
146. Холин Ю.В., Мерный С.А. Связь между двумя моделями сорбции химически модифицированными кремнеземами // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. **67**, No 11. – С. 2229-2232.

ЧАСТЬ III. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ **КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО** **АНАЛИЗА. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ И ОЦЕНКА ИХ** **ДОСТОВЕРНОСТИ**

Проанализирован существующий опыт параметрической идентификации моделей комплексобразования. Для повышения достоверности выводов о составе и устойчивости комплексов к обработке зависимостей состав – свойство привлечены методы теории анализа данных и решения математически некорректных задач. Построены численно устойчивые и быстрые методы оценки энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов и робастные процедуры расчета констант устойчивости и факторов интенсивности комплексов. Основой для оценки достоверности моделей и надежности их параметров стал комплекс средств прикладной статистики и хемометрии. Обоснована общая стратегия интерпретации первичных данных КФХА и на конкретных примерах продемонстрированы ее достоинства.

Представим, что уже пройдены первые шаги КФХА – получены зависимости состав – свойство и проведена структурная идентификация модели, намеченной для их интерпретации. Теперь предстоит выполнить параметрическую идентификацию – определить подгоночные параметры модели (число сортов, термодинамические характеристики, факторы интенсивности комплексов). Искомые параметры интересны не сами по себе, а, как правило, в связи с их дальнейшим использованием в качестве справочных данных, основы для построения разнообразных корреляций, качественных суждений об особенностях комплексобразования в той или иной системе и т.п. Поэтому важно решить, стоит ли доверять рассчитанным параметрам, какова погрешность их определения.

Параметры находят, исходя из условия «наилучшей» аппроксимации измерений моделью. Какую аппроксимацию считать «наилучшей», какой критерий рассогласования модели с экспериментом использовать – полностью определяется законом распределения погрешностей. Одному критерию (например, минимуму суммы квадратов невязок между расчетом и экспериментом) отвечают одни значения параметров, другому (скажем, минимуму наибольшей невязки) – другие, притом, возможно, весьма далекие от первых.

Когда минимизацией выбранного критерия определены «наилучшие» значения параметров, следует оценить их погрешность, а также решить, адекватна ли модель, т.е. достаточно ли хорошо воспроизводит она результаты измерений. И в этом случае традиционные методы математической статистики основаны на информации о распределении погрешностей измерений.

Трудности параметрической идентификации связаны с тем фактом, что экспериментальные зависимости (0.1) (первичные данные КФХА) заданы таблично, причем и аргументы (скажем, количества вещества реагентов), и отклики – измеряемые свойства A – содержат погрешности. Имей мы полную информацию о законе распределения экспериментальных погрешностей, классический в статистике метод максимума правдоподобия благополучно привел бы нас к однозначному решению. Проблема, однако, в том, что сведения о законе распределения погрешностей дают только многократные повторные измерения во всех точках плана эксперимента, чего химики, исследующие комплексобразование, позволить себе не могут. Максимум доступной информации – оценки «типичных» погрешностей каждой из измеряемых величин.

Итак, налицо проблемная ситуация: по первичным данным КФХА необходимо получить как можно более надежные оценки физико-химических параметров, а имеющейся информации не хватает, чтобы проверить возможные гипотезы о распределении погрешностей измеряемых величин и на этой основе провести параметрическую иден-

тификацию и проверку адекватности модели методами прикладной математической статистики. Разрешение проблемной ситуации требует привлечения теории анализа данных [147–150].

Эта научная дисциплина предлагает при обработке результатов измерений использовать несколько наборов предпосылок. Варьируя гипотезы о свойствах данных (в частности, об их статистических характеристиках), о характеристиках искомого решения, сравнивая результаты расчетов, исследователь в качестве окончательного выбирает то решение, которое в наибольшей степени отвечает прикладной цели обработки.

Выбором критерия согласия модели с экспериментом трудности параметрической идентификации моделей не исчерпываются: даже для одного критерия возможно много моделей с разными наборами параметров, обеспечивающими описание экспериментальных данных в пределах их погрешностей. Таким образом, мы имеем дело с математически некорректной задачей [79]. Некорректность задачи ведет к тому, что малые возмущения исходных данных могут вызывать сколь угодно большие изменения рассчитываемых параметров [79, 152], т.е. расчеты становятся численно неустойчивыми.

В некорректных задачах выбрать одно решение из многих возможных, основываясь лишь на качестве аппроксимации эксперимента, не удастся – все модели в равной степени приемлемы. Следовательно, необходимо привлечь дополнительную информацию, не связанную с качеством описания эксперимента, т.е. вновь нужны методы анализа данных. Методы решения некорректных задач, созданные А.Н. Тихоновым и его школой [79], стали провозвестником теории анализа данных и вошли как важнейший элемент в современные схемы обработки результатов измерений.

Сама сущность анализа данных исключает общие, раз и навсегда предписанные схемы. Наоборот, способы обработки результатов измерений должны адаптироваться к имеющимся данным, стремиться к возможно более полному учету специфики задачи и цели исследования. Общие методы анализа данных в задачах КФХА можно конкретизировать и сделать более эффективными, привлекая экзогенную информацию об особенностях исследуемых объектов. И, следовательно, специалист-химик не может в своей задаче ограничиться применением стандартных математических приемов. Его цель сложнее – выработать такую стратегию, в которой естественнонаучная сущность решаемой задачи поможет выбрать нужные орудия из богатого арсенала математических средств анализа данных. Тогда анализ данных, адаптированный с учетом специфики физико-химической задачи, позволит в максимальной степени уменьшить неопределенность выводов о значениях искомого параметра. В третьей части книги изложены представления автора о том, как следует модифицировать математические средства анализа данных при параметрической идентификации моделей с учетом химической специфики решаемой задачи.

Сегодня термин «анализ данных» закреплен за любыми процедурами обработки данных, которые невозможно полностью формализовать (не допускающими алгоритмизации). Методология анализа данных, рассматривающего объект под разными углами зрения, близка к философской концепции «бутстрепа» [153], согласно которой «результаты изучения механизма явлений представлять не одной моделью, а множеством моделей» [154]. В анализе данных возрастает значение этапов содержательного анализа задачи и формулировки цели исследования: «Анализ данных изыскивает различные приемы для наиболее полного использования эндогенной информации (что вообще характерно для любых статистических методов), но вместе с тем он постоянно нацелен на максимальное использование информации внешней» [150]. К разделам анализа данных, отличающимся используемыми математическими средствами, относятся современные модификации регрессионного анализа, полуэвристические процедуры корреляционного, факторного или кластерного анализа и т.п. Области применения анализа данных постоянно расширяются. Так, в последние десятилетия он все глубже проникает в химию в виде набирающей популярность «хеометрии» («хеометрики», «chemometrics») [155]. Общепринятого определения хеометрии пока не существует. Вместе с тем, в основе большинства предложенных лежит представление о хеометрии

как о совокупности математических способов извлечения содержательной информации из химических данных:

«**Chemometrics**: the application of computational and mathematical methods to the solution of problems in chemical data analysis» (School of Chemistry at the University of Bristol);

«**Chemometrics**: the chemical discipline that uses mathematical and statistical methods to design or select optimal procedures and experiments, and to prove maximum chemical information by analyzing chemical data» (международный журнал «Chemometrics and Intelligent Laboratory systems»);

«**Chemometrics** is the chemical discipline that uses mathematical, statistical and other methods employing formal logic

1. to design or select optimal measurement procedures and experiments, and
2. to provide maximum relevant chemical information by analyzing chemical data» [156];

«**Chemometrics** is the science of relating measurements made on a chemical system or process to the state of the system via application of mathematical or statistical methods» (Pacific Northwest Laboratories).

Мы полагаем, что под хемометрией следует понимать раздел теории анализа данных, посвященный исследованию химических процессов и явлений.

ГЛАВА 8. РЕШЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИ НЕКОРРЕКТНЫХ ЗАДАЧ ПРИ АНАЛИЗЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ

8.1. Расчет функции $p(K)$ как математически некорректная задача

Обсуждение проблем параметрической идентификации начнем с модели непрерывного распределения констант равновесия. В этой модели по экспериментальной зависимости $f([M])$ необходимо найти неизвестную функцию распределения $p(K)$. Аналогичная задача – расчет распределения адсорбционных центров по энергиям связывания сорбата при физической адсорбции – была сформулирована еще И. Ленгмюром в 1918 г., и ее решению посвящены многочисленные работы (см., например, [157–185]). Для расчета $p(K)$ следует решить интегральное уравнение Фредгольма I рода

$$f([M]) = \int_0^{\infty} p(K) \cdot Y(K, [M]) dK, \quad (8.1)$$

где ядро

$$Y(K, [M]) = \frac{K[M]}{1 + K[M]}. \quad (8.2)$$

Точные способы решения, основанные на интегральных преобразованиях [152, 162–165, 167, 186], возможны лишь в том случае, если функция $f([M])$ задана аналитически. Поскольку эксперимент допускает лишь табличное задание зависимости $f([M])$, эти способы на практике неприменимы.

Основная трудность приближенного решения уравнения (8.1) связана с тем, интегральное уравнение Фредгольма I – типичный пример математически некорректной задачи (ill-posed problem) [152]. Некорректность задачи ведет к существованию многих возможных решений, одинаково хорошо (в пределах погрешностей измерения) описывающих экспериментальные зависимости $f([M])$. И более того, малые – на уровне экспериментального шума – возмущения первичных данных ($[M]$ или $f([M])$) способны

вызывать произвольно большие флуктуации рассчитываемых функций распределения $p(K)$, а также приводить к осциллирующим, лишенным физического смысла решениям $p(K)$. Очевидно общее требование к любым приближенным методам решения уравнения (8.1): предотвращать появление отрицательных или осциллирующих функций $p(K)$.

Приближенные методы решения уравнения (8.1) можно разделить на две группы.

В методах «аппроксимации ядра» заменяют непрерывное ядро интегрального уравнения приближенным разрывным. Исторически первым был метод Я.Б. Зельдовича [158], предложившего ядро (8.2) аппроксимировать уравнением:

$$Y(K, [M])^{\text{Зельдович}} = \begin{cases} K[M], & 0 < [M] < 1/K, \\ 1, & [M] > 1/K. \end{cases} \quad (8.3)$$

Заменяв этим выражением ядро (8.2) в исходном уравнении (8.1) и дважды проинтегрировав правую и левую части полученного выражения, Я.Б. Зельдович пришел к приближенной формуле

$$p(K) \approx -[M]^3 \cdot \left. \frac{df^2([M])}{(d[M])^2} \right|_{[M]=1/K}. \quad (8.4)$$

К недостаткам метода Зельдовича относят необходимость дважды проводить численное дифференцирование, что существенно снижает точность расчетов.

Важным достижением в оценке энергетической неоднородности стал предложенный С.З. Рогинским метод контролирующей полосы [159] (впоследствии в иностранной литературе этот метод назвали «приближением конденсации» [161, 162, 166]). Считая, что при каждом заданном значении $[M]$ заняты сорбционные центры, характеризующиеся константами $K > 1/[M]$, в то время как центры с $K > 1/[M]$ свободны, С.З. Рогинский аппроксимировал ядро (8.2) выражением

$$Y(K, [M])^{\text{Рогинский}} = \begin{cases} 0 & \text{при } \frac{K[M]}{1+K[M]} < 1/2, \\ 1 & \text{при } \frac{K[M]}{1+K[M]} > 1/2. \end{cases} \quad (8.5)$$

Решая интегральное уравнение (8.1) с приближенным ядром (8.5), получают функцию распределения:

$$p(\ln K) \approx \left. \frac{df([M])}{d \ln [M]} \right|_{\ln [M] = -\ln K}. \quad (8.6)$$

Метод Рогинского, более точный, чем метод Зельдовича, в течение нескольких десятилетий оставался главным средством оценки энергетической неоднородности сорбентов и стал основой многих современных алгоритмов расчета $p(K)$.

Метод Рогинского подвергали различным усовершенствованиям. Так, Д. Гэмбл и соавт. [187] особым образом трансформировали шкалу $[M]$ в шкалу K . Они искали функцию распределения $p(\ln K)$ по формуле

$$p(\ln K^*) \approx \left. \frac{df([M])}{d(\ln [M])} \right|_{\ln [M] = -\ln K^*}, \quad (8.7)$$

где значение $\ln K^*$ определяли, исходя из условия

$$\ln K^* = \ln \frac{d\{f([M])/[M]\}}{df([M])}. \quad (8.8)$$

М. Недерлоф и соавт. предложили несколько изменений к оригинальному методу Рогинского, лучшим из которых сочли «приближение логарифмической симметричной аппроксимации» (LOGA) [188]. В приближении LOGA

$$p(\ln K) \approx \left(\frac{d f([M])}{d \ln [M]} - \frac{0.189}{\omega^2} \times \frac{d^3 f([M])}{\{d \ln [M]\}^3} \right) \Big|_{\ln [M] = -\ln K}, \quad (8.9)$$

где ω – параметр, задаваемый при расчетах (наилучшая аппроксимация изотермы Ленгмюра достигается при $\omega = 0.7$ [189]).

Методы аппроксимации ядра неплохо зарекомендовали себя [162]. Вместе с тем, все они, даже наиболее совершенный подход LOGA, уширяют узкие функции распределения, не позволяя выявить их детальную структуру, и иногда указывают смещенное положение максимумов функций $p(\ln K)$. Применять эти методы для оценки энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов не хотелось бы еще и по той причине, что замена точного ядра в уравнении (8.1) приближенным ведет к неоправданному пересмотру структуры модели.

Ко второй группе относят все многообразие компьютерно ориентированных численных методов расчета $p(K)$. Их использование состоит в явном или неявном поиске компромисса между качеством аппроксимации измеренных величин f и гладкостью получаемых решений $p(K)$. Качество аппроксимации измеряют величиной критерия

$$u = \sum_{k=1}^N \left(\tilde{f}_k - f([M])_k^{\text{изм}} \right)^2, \quad (8.10)$$

где k – номер экспериментальной точки изотермы сорбции, N – их количество, \tilde{f}_k – аппроксимация моделью измеренной величины $f([M])^{\text{изм}}$ ¹. Степень гладкости находимых решений $p(K)$ определяется особенностями вычислительных процедур.

Один из апробированных подходов – аппроксимировать экспериментальные величины $f([M])^{\text{изм}}$ таким выражением $\tilde{f}([M])$, которое допускает аналитическое получение производных, а затем по формулам (7.25) или (7.26) найти искомое решение $p(K)$. Так, для аппроксимации $f([M])^{\text{изм}}$ применяются [190] уравнения изотермы Фрейндлиха

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = \rho \cdot [M]^{1/\gamma}, \quad (8.11)$$

обобщенной изотермы Фрейндлиха

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = \left(\frac{[M]}{\rho + [M]} \right)^{1/\gamma}, \quad (8.12)$$

изотермы Ротмунда–Кернфельда

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = \frac{\rho \cdot [M]^{1/\gamma}}{1 + \omega \cdot [M]^{1/\gamma}}, \quad (8.13)$$

а также экспоненциальное уравнение Яронца [191, 192]

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = \exp \left[\sum_{l=1}^L B_l \cdot (\ln [M])^l \right], \quad (8.14)$$

В последнее время использовали [193] уравнения изотерм Ивановица–Фрейндлиха

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = 1 - e^{-(\rho \cdot [M])^\gamma}, \quad (8.15)$$

Тота

¹ Основания для выбора в качестве минимизируемого критерия суммы квадратов невязок и возможные альтернативы в литературе не обсуждают, по-видимому, вследствие масштаба проблем, возникающих при минимизации и простейшего возможного критерия (8.10).

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = \frac{[M]}{(\rho + [M]^\gamma)^{1/\gamma}}, \quad (8.16)$$

UNILAN

$$f^{\text{изм}}([M]) \approx \tilde{f}([M]) = \frac{1}{2\gamma} \ln \left(\frac{\rho + [M] \cdot e^\gamma}{\rho + [M] \cdot e^{-\gamma}} \right). \quad (8.17)$$

Одним из наиболее распространенных подходов стала аппроксимация $f^{\text{изм}}([M])$ полиленгмюровской изотермой (как правило, би-ленгмюровской) [184]:

$$f([M])^{\text{изм}} \approx \tilde{f}([M]) = \sum_{j=1}^J a_j Y(K_j, [M]), \quad (8.18)$$

где $Y(K_j, [M])$ задано выражением (8.2). В уравнениях (8.11) – (8.18) ρ , ϖ , γ , B_i , a_j , K_j – подгоночные коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов при минимизации критериального функционала (8.10). Авторы работы [194], аппроксимировавшие $f([M])^{\text{изм}}$ выражением (8.18), неизвестные коэффициенты a_j , K_j определяли не из условия «наилучшей» аппроксимации $f([M])^{\text{изм}}$, а аппроксимируя производные

$$\frac{\partial f([M])^{\text{изм}}}{\partial [M]} \approx \sum_{j=1}^J a_j \frac{\partial Y(K_j, [M])}{\partial [M]}. \quad (8.19)$$

Усматривают [163] два основных недостатка подхода, связанного с аппроксимацией $f([M])^{\text{изм}}$ функциями $\tilde{f}([M])$. Во-первых, вид искомой функции распределения зависит от того, какой вид функции $\tilde{f}([M])$ выбрать, а сам этот выбор произволен. Во-вторых, функции $\tilde{f}([M])$ содержат, как правило, один–два, редко три–четыре, подгоночных параметра, в силу чего качество аппроксимации экспериментальных данных и, как результат, надежность оценивания $p(K)$, не всегда удовлетворительны. Кроме того, при описании $f([M])^{\text{изм}}$ полиленгмюровской изотермой или полиномом сложно решить, сколько слагаемых следует включить в аппроксимирующее выражение: при малом числе членов качество подгонки $f([M])^{\text{изм}}$ будет неудовлетворительным, а с увеличением числа членов растет численная неустойчивость расчетов $p(K)$.

Широкую известность получил разработанный в 70-х годах алгоритм CAEDMON (Computed Adsorptive Energy Distribution in the MONolayer) [170, 171]. В этом алгоритме аппроксимируют интеграл (8.1) суммой при равноотстоящих узлах K_j , и для каждой экспериментальной точки записывают уравнение

$$f([M]) = \left(\sum_i K_i [M] \frac{t(Q_i)}{1 + K_i [M]} \right) / t(Q) = \sum_i p(K_i) \frac{K_i [M]}{1 + K_i [M]}, \quad (8.20)$$

где $p(K_j)$ – доля центров связывания с константой K_j . При таком подходе функция распределения $p(K)$ выступает как суперпозиция δ -функций Дирака. Налагая на искомые значения $p(K_j)$ естественные условия нормировки и неотрицательности

$$\sum_{j=1}^J p(K_j) = 1, \quad p(K_j) \geq 0, \quad (8.21)$$

линейным методом наименьших квадратов (алгоритм NNLS [195]) минимизируют критерий (8.10). При больших J расчеты становятся численно неустойчивыми.

Несколько позднее в практику оценивания энергетической неоднородности проникли общие методы решения интегральных уравнений Фредгольма I рода, состоящие в дискретизации интеграла с помощью квадратур и последующем определении неизвестных коэффициентов полученной системы линейных алгебраических уравнений ме-

тодом наименьших квадратов [196–198]. Этот подход использован в алгоритмах CAESAR [162], Леуенбергера–Шиндлера [199], Братской и Голикова [200] и Гармаша и соавт. [201, 202], применивших в (8.1) для K_j , равномерно распределенных на интервале $[K_{\min}; K_{\max}]$, численное интегрирование по формуле трапеций:

$$\tilde{f}([M])_k = \sum_{j=1}^J \frac{K_j \cdot [M]_k}{1 + K_j \cdot [M]_k} \cdot p(K_j) \Delta K, \quad J < N, \quad k=1, 2, \dots, N. \quad (8.22)$$

Налагая условия (7.14), (7.15), неизвестные $p(K_j)$ находили алгоритмом NNLS [195]. При малом шаге интегрирования ΔK даже наложение на $p(K_j)$ условий неотрицательности не предотвращает получения решений в виде «пилы» большой амплитуды. При подстановке в интеграл (8.1) эта «пила» точно воспроизводит, тем не менее, $f([M])^{\text{изм}}$. Особенностью алгоритмов CAESAR и Братской и Голикова является применение метода сингулярного разложения (SVD) [195, 203, 204] матрицы условных уравнений МНК, позволяющее повысить численную устойчивость вычислений, но снижающее точность аппроксимации экспериментальных значений $f([M])^{\text{изм}}$.

Близкий подход реализован в алгоритме EM [205], также основанном на квадратной формуле (8.22). Правда, авторы [205] для расчета неизвестных $p(K_j)$ использовали не NNLS, а оригинальную итеративную схему. Алгоритм EM гарантированно сходится и обеспечивает неотрицательность искомого $p(K_j)$, а при надлежащем выборе начальных приближений $p(K_j)$, кроме того, исключает и появление осциллирующих решений. Главным препятствием для широкого внедрения алгоритма в практику является огромное число итераций (до 200 000), необходимых для его сходимости.

Еще одним способом численного расчета $p(K)$ стала подстановка в критерий (8.10) функции $p(K)$ заданного вида с неизвестными подгоночными (варьируемыми) параметрами. Так, $p(K)$ представляли как линейную комбинацию

$$p(K) = \sum_{i=1}^X b_i \cdot \varphi_i(K), \quad (8.23)$$

где $\varphi_i(K)$ – функции нормального распределения либо γ -функции, а минимизацией критерия (8.10) определяли коэффициенты b_i и параметры законов распределения [184, 185]. Такой эвристический прием – поистине шаг отчаяния в попытке преодолеть численную неустойчивость расчетов. Действительно, при малом значении X нет никаких гарантий, что выбранная аппроксимация $p(K)$ при любых значениях подгоночных параметров сможет воспроизвести $f^{\text{изм}}([M])$ в пределах их погрешностей, а с повышением X расчеты теряют численную устойчивость. Кроме того, при большом числе варьируемых параметров минимизация становится неоднозначной, поскольку критерий u может иметь несколько локальных минимумов.

Наконец, еще одна группа методов связана с выполнением численными методами прямого и обратного преобразования Фурье уравнения (8.1) [206]. Однако решения $p(K)$, находимые таким способом, крайне неустойчивы [199, 207]: высокие гармоники $p(K)$ чрезвычайно чувствительны даже к очень малым ошибкам в $f([M])^{\text{изм}}$ [152].

Полагая, что численная неустойчивость расчетов $p(K)$ вызвана зашумленностью $f^{\text{изм}}([M])$, многие авторы считали необходимым вместо экспериментальных величин $f([M])^{\text{изм}}$ в минимизируемый функционал (8.10) подставлять аппроксимацию $f([M])^{\text{изм}}$ гладкой функцией $\tilde{f}([M])$. Для аппроксимации $f([M])^{\text{изм}}$ применяли выражения (8.11) – (8.18), а также полиномы, кубические сплайны или суммы гиперболических функций [166, 184, 206, 208].

В упомянутых выше алгоритмах предположения о степени гладкости искомого решения $p(K)$ вводились неявно. Опыт многолетних расчетов показал, что при этом не удается обеспечить одновременно и воспроизведение тонкой структуры функций $p(K)$, и численную устойчивость расчетов; энергетическую неоднородность следует оценивать вычислительными методами, специально разработанными для решения математически некорректных задач. На это обстоятельство первым указал В. Хауз [178], а к на-

стоящему времени соответствующие алгоритмы все шире внедряются в практику расчета $p(K)$ (см., например, [163, 166, 182, 189, 200, 201, 209, 210]).

Теория решения некорректных задач основана на работах А.Н. Тихонова [79, 211–213]. М.М. Лаврентьев ввел понятие условной корректности (корректности по Тихонову) [214], разделив некорректные задачи на условно корректные и существенно некорректные. Задача называется условно корректной, если 1) известно, что решение существует и принадлежит некоторому множеству корректности Θ ; 2) решение единственно в классе функций, принадлежащих Θ ; 3) бесконечно малым вариациям $f([M])^{\text{изм}}$, не выводящим искомое решение $p(K)$ за пределы Θ , соответствуют бесконечно малые вариации решения $p(K)$ [152]. Наиболее характерный пример множеств корректности – это компакты, например, множества функций монотонных ограниченных сверху и снизу; выпуклых ограниченных сверху и снизу; монотонных неотрицательных; выпуклых неотрицательных и т.п. [152, 213].

Для того чтобы сделать задачу условно корректной, нужно привлечь дополнительную (априорную) информацию о принадлежности искомого решения некоему компакт. Решение условно корректной задачи на компакте является устойчивым [211], и для его поиска применимы обычные («классические») численные методы.

Задачу относят к существенно некорректным в том случае, если ее решение не принадлежит никакому компакт (на решение не удастся, исходя из физического смысла задачи, наложить очень жесткие ограничения). Условия нормировки и неотрицательности $p(K)$ (7.14), (7.15) недостаточны, чтобы решать задачу как условно корректную.

Для решения существенно некорректных задач А.Н. Тихонов разработал метод α -регуляризации [79]. В этом методе вместо (8.10) минимизируют функционал

$$u_\alpha = u + \alpha \cdot \Omega(p), \quad (8.24)$$

где $\Omega(p)$ – неотрицательный функционал $p(K)$ (стабилизатор), $\alpha \geq 0$ – параметр регуляризации.

Чаще всего стабилизатор $\Omega(p)$ назначают эвристически [152], как

$$\Omega(p) = \|p(K)\| = \int_0^\infty p^2(K) dK \quad (8.25)$$

или

$$\Omega(p) = \int_0^\infty \left\{ p^2(K) + q \cdot \left[\frac{dp(K)}{dK} \right]^2 \right\} dK, \quad q \geq 0. \quad (8.26)$$

В общем случае регуляризации n -го порядка

$$\Omega(p) = \int_0^\infty \sum_{j=0}^n q_j \cdot \left[\frac{d^j p(K)}{dK^j} \right]^2 dK, \quad (8.27)$$

причем все $q_j \geq 0$, а $q_n > 0$ [152].

При минимизации функционала u_α достигается компромисс между малостью критерия u , зависящего от величины невязок, и стабилизатора $\Omega(p)$, характеризующего гладкость функции $p(K)$. С уменьшением α улучшается качество описания $f([M])^{\text{изм}}$ и снижается величина u . Одновременно растет значение стабилизатора $\Omega(p)$, т.е. уменьшается гладкость (а с ней и устойчивость) решения. Иными словами, при решении существенно некорректной задачи чем выше численная устойчивость расчетов, тем хуже описание экспериментальных данных и ниже точность определения самой функции $p(K)$. Компромисс ищут, подбирая значение параметра регуляризации α . Для решения этой задачи применяют методы обобщенной невязки и перекрестной оценки достоверности.

Пусть стабилизатор задан выражением (8.25). Тогда обобщенную невязку (κ) вводят [152] как функцию параметра регуляризации:

$$\kappa(\alpha) = u(\alpha) - \rho(\alpha), \quad (8.28)$$

где

$$\rho(\alpha) = [\varepsilon + \xi_{\text{оператор}} \cdot \Omega(p)^{1/2}]^2 + \mu; \quad (8.29)$$

ε – погрешность, с которой известны $f([M])^{\text{изм}}$; $\xi_{\text{оператор}}$ – погрешность оператора, слагающаяся из погрешности ядра $Y(K, [M])$ и погрешности численного оценивания $p(K)$; погрешность

$$\mu = \inf_{p(K)} u \quad (8.30)$$

связана с несовместностью исходного уравнения. При $\alpha > 0$ функция $\kappa(\alpha)$ является непрерывной и монотонно неубывающей [152]. Значение параметра регуляризации α^* ищут как решение уравнения

$$\kappa(\alpha^*) = 0. \quad (8.31)$$

Это решение существует и является единственным в интервале $(0; \infty)$. В простейшем случае, когда равны нулю погрешность оператора ξ и мера несовместности уравнения μ , принимают [79, 152] такое значение α^* , при котором

$$u(\alpha^*) = \varepsilon^2. \quad (8.32)$$

Основой выбора параметра регуляризации являются сведения о погрешности измерений. Поскольку представления о величине ε всегда неоднозначны, хотелось бы заменить метод обобщенной невязки другим, более объективным способом оценивания α .

Таким качеством обладает метод «перекрестной оценки достоверности» (кросс-оценивания, кросс-валидации, cross-validation) [149, 153, 215–217]. Пусть параметр регуляризации может принимать значения в интервале $(0; \alpha_{\text{макс}})$. Для пробных значений α из этого интервала выполняют следующую процедуру. Множество N экспериментальных точек делят на два подмножества. Одно содержит $(N-1)$ точек и является основой для расчета $p(K)$, другое содержит одну точку с номером g . Отбрасывая из массива N экспериментальных точек g -ю точку, минимизируют критерий (8.24) и находят невязку кросс-оценивания

$$d_g = f_g^{\text{вычислено}} - f_g^{\text{изм}}, \quad (8.33)$$

где величину $f_g^{\text{вычислено}}$ рассчитывают, подставляя в уравнение (8.1) найденную функцию $p(K)$ и значение $[M]$ в g -й экспериментальной точке. Эти расчеты повторяют для всех N возможных разбиений множества экспериментальных точек и рассчитывают

$$\tilde{u}(\alpha) = \sum_{g=1}^N d_g^2. \quad (8.34)$$

При больших α найденное решение $p(K)$ далеко от точного, и функция $\tilde{u}(\alpha)$ велика. При малых α рассчитываемая функция $p(K)$ крайне чувствительна к экспериментальному шуму и, значит, критерий \tilde{u} также приобретает большие значения. Следовательно, у функции $\tilde{u}(\alpha)$ можно ожидать наличия, по крайней мере, одного минимума. Построив зависимость $\tilde{u}(\alpha)$, для использования в расчетах выбирают такое значение параметра регуляризации α^* , которое соответствует первому минимуму функции $\tilde{u}(\alpha)$ (рис. 8.1). Недостаток метода – лавинообразный рост объема вычислений с увеличением N .

Существуют две возможности учесть при выборе параметра регуляризации содержательную информацию о свойствах искомой функции распределения. Во-первых, можно дискретизировать интеграл (8.1) с помощью квадратурных формул, а для рас-

чета неизвестных коэффициентов использовать алгоритм NNLS, автоматически учитывающий условия неотрицательности и нормировки искомой функции $p(K)$ (7.14), (7.15).

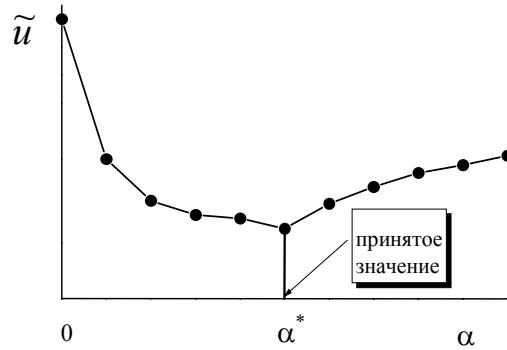


Рис. 8.1. Характерная зависимость критерия кросс-валидации \tilde{u} от параметра регуляризации α .

Во-вторых, допустимо отказаться от NNLS, найти с помощью кросс-валидации значение α^* , проверить выполнение условий (7.14), (7.15) и в случае нарушения какого-либо из них увеличить значение параметра регуляризации. Эта стратегия не использовалась до сих пор для оценки энергетической неоднородности; в то же время, ее успешно применили для решения похожей задачи – расчета непрерывного распределения констант скоростей реакций первого порядка [218].

Обнадеживающие результаты принесло использование Тихоновской α -регуляризации и кросс-валидации, не связанное, однако, с непосредственным решением уравнения (8.1). Авторы работ [189, 219, 220] аппроксимировали экспериментальные значения $f^{\text{изм}}([M])$ кубическим сплайном $\tilde{f}([M])$, минимизируя критерий

$$\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left\{ \tilde{f}_k([M]) - f_k^{\text{изм}}([M]) \right\}^2 + \alpha \int_{[M_1]}^{[M_N]} \left\{ \frac{d^n \tilde{f}([M])}{d[M]^n} \right\}^2 d[M], \quad (8.35)$$

причем значение параметра регуляризации выбирали с помощью метода «обобщенной кросс-валидации» [221], расходующего ресурсы ЭВМ экономнее, чем «обычная» кросс-валидация. От анализа условий неотрицательности и нормировки (7.14), (7.15) функции $p(K)$ пришлось отказаться, но авторы [189, 219, 220] накладывали на функцию $\tilde{f}([M])$ другие ограничения, следующие из физического смысла задачи:

$$\frac{dt(M)}{d[M]} \geq 1, \quad \frac{d^2 t(M)}{d[M]^2} \leq 0. \quad (8.36)$$

Искомую функцию $p(K)$ получали по формулам (8.7) или (8.9), дифференцируя полученный сплайн $\tilde{f}([M])$. Благодаря α -регуляризации, второе слагаемое в формуле (8.35) ограничено, и функция $\tilde{f}([M])$ сглаживается. Тем самым обеспечивается численная устойчивость расчетов функции распределения.

Итак, современные методы расчета функций распределения $p(K)$, учитывающие существенно некорректный характер решаемой задачи, обеспечивают численную устойчивость и приемлемо высокую точность оценивания получаемых решений; кросс-валидационная версия Тихоновской α -регуляризации представляется наиболее надежным средством. В то же время, информация о неотрицательности и условиях нормировки функции $p(K)$ недостаточна, чтобы перейти от существенно некорректной задачи к условно корректной (функция $p(K)$ может быть неограниченной). В этих условиях необходимо заново проанализировать саму постановку задачи.

8.2. Расчет интегральной функции распределения $P(K)$ как условно корректная задача

Напомним, что помимо дифференциальной функции распределения $p(K)$ энергетическую неоднородность сорбента может характеризовать и интегральная функция $P(K)$ (7.16). Известно, что она неубывающая и ограничена сверху и снизу (условия (7.17) и (7.18)), т.е. принадлежит компактному множеству неубывающих и ограниченных функций [163, 222]. Следовательно, решение интегрального уравнения (7.19) с учетом ограничений (7.17) и (7.18) будет численно устойчивым.

Специальных алгоритмов для расчета функций $P(K)$ не разрабатывали, но оценивание $P(K)$ входило в качестве отдельного шага в графический метод Адамсона-Линга [161] и созданные на его основе итеративные численные алгоритмы HILDA (Heterogeneity Investigated at Loughborough by Distribution Analysis) [160, 223] и Quasi-Adamson [184]. В наиболее совершенном алгоритме Quasi-Adamson экспериментальные значения $f([M])^{\text{изм}}$ аппроксимируют линейной комбинацией изотерм Ленгмюра (8.18), решая для определения подгоночных коэффициентов a_j и K_j задачу наименьших квадратов (8.10). Для воспроизведения $f([M])^{\text{изм}}$ в пределах их погрешностей обычно достаточно аппроксимировать $f([M])^{\text{изм}}$ би-ленгмюровской изотермой [184]. Далее интервал возможного изменения $\ln K$ разбивают на 400 равномерно распределенных дискретных значений $\ln K_j$ и в качестве исходной оценки дифференциальной функции распределения $p(K)$ используют приближение конденсации. Итеративное уточнение $P(K)$ состоит из следующих шагов:

а) с текущей оценкой $p(K)$ вычислить функцию $f([M])$:

$$\hat{f}^{(i)}([M]_j) \Big|_{[M]_j=K_j} = \int_0^{\infty} p^{(i)}(K) \times \frac{K[M]_j}{1+K[M]_j} dK, \quad (8.37)$$

где шляпкой отмечено рассчитываемое значение $f([M])$, i – номер итерации;

б) уточнить оценку интегральной функции распределения:

$$P^{(i)}(K_j) = P^{(i-1)}(K_j) \cdot \frac{\tilde{f}([M]_j)}{\hat{f}^{(i-1)}([M]_j)}; \quad (8.38)$$

в) найденные значения $P^{(i)}(K_j)$ аппроксимировать кубическим сплайном и дифференцировать его для вычисления $p^{(i+1)}(K_j)$. Накладывая на $p^{(i+1)}(K_j)$ условие неотрицательности, тем самым обеспечивают неубывающий характер $P(K)$.

Благодаря тому, что алгоритмы Адамсона-Линга, HILDA и Quasi-Adamson в качестве начальной оценки $P(K)$ используют приближение конденсации, условия (7.17) и (7.18) соблюдаются автоматически. В дальнейшем при итерациях гарантируется неотрицательность $p(K)$, и, следовательно, условия (7.17) и (7.18) не нарушаются. Таким образом, расчет $P(K)$ в упомянутых алгоритмах представляет собой решение условно корректной задачи и является численно устойчивым. Вычисление $p(K)$ по известным функциям $P(K)$ требует решать уже существенно некорректную задачу численного дифференцирования [224]. Поскольку указанные алгоритмы не используют каких-либо специальных средств для обеспечения численной устойчивости расчетов $p(K)$, их применение часто приводит к осциллирующим функциям $p(K)$ [163]. Методу Адамсона-Линга присущи и другие недостатки: он является итеративным, хотя можно сконструировать устойчивый и не менее точный неитеративный алгоритм. Кроме того, расчеты дифференциальной и интегральной функций распределения совершенно не связаны друг с другом. Указанные недостатки вызваны двумя обстоятельствами. Во-первых,

метод Адамсона-Линга был создан в столь отдаленное время, когда о математической некорректности задач параметрической идентификации знали математики, но отнюдь не химики. Во-вторых, при дальнейшем развитии метода не проводили различия между двумя типами математической некорректности: существенно некорректным характером задачи расчета $p(K)$ и условно корректной природой вычисления $P(K)$ на компакте.

Таким образом, имеющийся опыт оценивания энергетической неоднородности приводит к выводу о необходимости разработки алгоритмов, объединяющих расчет дифференциальной и интегральной функций распределения и учитывающих при этом разную степень некорректности задач оценивания $p(K)$ и $P(K)$.

8.3. Алгоритмы DAC1 и DAC2 оценивания энергетической неоднородности

В этом разделе опишем два алгоритма, ориентированные на полный учет априорной химической информации об искомым функциях распределения. Алгоритм DAC1 столь же успешно, как и алгоритмы HILDA и QA, находит интегральные функции распределения, но, в отличие от них, является неитеративным и, следовательно, быстрым; алгоритм CAS (DAC2) соединяет скорость расчетов с высокой точностью оценивания $p(K)$ и, особенно, $P(K)$.

8.3.1. Алгоритм DAC1

Конструируя алгоритм DAC1 (Distribution of Affinity Constants 1) [225], записали уравнение (7.24) в дискретной форме, воспользовавшись вариантом Симпсона квадратурной формулы Ньютона-Котесса [224]. При этом ядро интегрального уравнения (7.24)

$$Z(\ln[M], \ln K) = \frac{\exp(-\ln[M] - \ln K)}{\{1 + \exp(-\ln[M] - \ln K)\}^2} \quad (8.39)$$

заменяли R полиномами второй степени, разбили интервал изменения $\ln K$ на R равных подынтервалов и для каждого из них применили аппроксимацию

$$\int_{\ln K_0^r}^{\ln K_0^r + 3\Delta \ln K} Z(-\ln[M]_j, \ln K) d \ln K = S_j^r, \quad (8.40)$$

где индексом r отмечен r -й подынтервал, $1 \leq r \leq R$, $\ln K_0^r$ – левая крайняя точка r -го подынтервала, $\Delta \ln K$ – шаг дискретизации, $\ln[M]_j$ – измеренное значение $\ln[M]$ в j -й экспериментальной точке,

$$S_j^r = \frac{\Delta \ln K}{3} (Z_{0j}^r + 4Z_{1j}^r + Z_{2j}^r), \quad (8.41)$$

$$Z_{ij}^r = P(\ln K_i^r) \cdot Q_{ij}^r, \quad i = 0, 1, 2; \quad (8.42)$$

$\ln K_i^r$ – равноудаленные значения аргументов,

$$\ln K_i^r = \ln K_0^r + i \cdot \Delta \ln K, \quad i = 0, 1, 2; \quad (8.43)$$

$$Q_{ij}^r = \frac{\exp(-(\ln[M]_j + \ln K_i^r))}{(1 + \exp(-(\ln[M]_j + \ln K_i^r)))^2}. \quad (8.44)$$

В итоге получена система линейных уравнений:

$$\sum_{r=1}^R S_j^r = \vartheta(-\ln[M]_j), \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (8.45)$$

Неизвестные коэффициенты $P(\ln K_i^r)$, $i = 0, 1, 2$; $r = 1, 2, \dots, R$, вычисляли линейным методом наименьших квадратов с учетом ограничений-неравенств, соответствующих физическому смыслу задачи:

$$\begin{aligned} P(\ln K_0^1) &\geq 0, \quad P(\ln K_2^R) \leq 1, \\ P(\ln K_0^{r+1}) &\geq P(\ln K_2^r), \\ P(\ln K_i^R) &\geq P(\ln K_{i-1}^r). \end{aligned} \quad (8.46)$$

Таким образом, искомую функцию $P(\ln K)$ находили как неубывающую последовательность значений $P(\ln K_i^r)$, вычисляемых методом NNLS [195]. В алгоритме DAC1 не предусмотрено никаких специальных процедур для сглаживания экспериментальных значений $\vartheta(\ln [M])$. Дифференциальную функцию распределения $p(\ln K)$ находили численным дифференцированием $P(\ln K)$ [225].

Имитационное моделирование показало численную устойчивость решений и близость данного метода к алгоритмам HILDA и Quasi-Adamson. Однако в некоторых случаях алгоритм DAC1 неточно аппроксимировал измеренные величины $\vartheta(\ln [M])$. Дело в том, что для точной аппроксимации интеграла в уравнении (7.24) суммами в уравнении (8.40) необходимо, чтобы шаг дискретизации $\Delta \ln K$ был достаточно малым. Уменьшение $\Delta \ln K$ ведет к росту числа неизвестных $P(\ln K_i^r)$. Для такого увеличения существует предел, связанный с увеличением числа обусловленности матрицы, составленной из коэффициентов уравнений (8.45). Эти коэффициенты становятся высоко коррелированными. Методы ортогонального разложения матриц [195, 203, 204], входящие в алгоритм МНК, обнаруживают и отбрасывают избыточные коэффициенты. Как результат, не все $P(\ln K_i^r)$, необходимые для хорошей аппроксимации интеграла суммами, поддаются определению, и ошибка аппроксимации экспериментальных значений $\vartheta(\ln [M])$ превосходит ошибку измерения, а искомую функцию $P(\ln K)$ представляют лишь немногие значения $P(\ln K_i^r)$.

Существует, помимо уменьшения шага дискретизации, и другая возможность более точно аппроксимировать $\vartheta(-\ln [M])$ и оценивать $P(\ln K)$: можно увеличить степень полиномов, используемых для аппроксимации функции Z под знаком интеграла в выражении (7.24). Однако и в этом случае, подобно алгоритмам HILDA и QA, оценивание дифференциальной функции распределения не связано с вычислением $P(\ln K)$ и остается независимым этапом расчетов. Отказавшись от попыток усовершенствовать алгоритм DAC1, мы перешли к разработке алгоритма DAC2, созданного на иной идейной основе.

8.3.2. Алгоритм DAC2

Конструируя алгоритм DAC2 (CAS, Computed Affinity Spectrum) [226], мы стремились: 1) рассчитывать функцию $P(\ln K)$ на компакте; 2) одновременно с ней оценивать дифференциальную функцию распределения $p(\ln K)$; 3) описывать $P(\ln K)$ более точно, чем в алгоритме DAC1, за счет использования полиномов высокой степени вместо полиномов второй степени в алгоритме DAC1. Аппроксимируя $P(\ln K)$

одним полиномом во всем интервале возможных значений $\ln K$, тем самым мы относим $P(\ln K)$ к классу аналитических функций. У такого выбора есть один недостаток: если функция $P(\ln K)$ – ступенчатая (дифференциальная функция распределения $p(\ln K)$ не является непрерывной), описание этих функций в окрестности точек разрыва будет неточным. Чтобы оценить, насколько велико вносимое искажение, необходимо исследовать свойства построенного алгоритма с помощью имитационного моделирования.

Для расчета $P(\ln K)$ воспользуемся выражением (7.37), дающим решение интегрального уравнения (7.24). Эта формула позволяет рассчитывать $P(\ln K)$ неитеративно. Основой вычислений является дифференцирование $\mathfrak{G}(\ln [M])$, задача существенно некорректная в случае таблично заданной функции $\mathfrak{G}(\ln [M])$. Чтобы превратить ее в условно корректную, примем, что $\mathfrak{G}(x)$, подобно $P(x)$, – аналитическая функция, разложим ее в ряд в окрестности точки a , принадлежащей интервалу изменения x , и отбросим в разложении высшие члены. Тогда экспериментальная зависимость $\mathfrak{G}(x)$ аппроксимируется полиномом

$$\mathfrak{G}(x) = \sum_{i=0}^m \left(\frac{g_i}{i!} \right) (x-a)^i, \quad (8.47)$$

где m – порядок полинома, коэффициенты

$$g_i = \left(\frac{d^i \mathfrak{G}}{d x^i} \right)_{x=a}. \quad (8.48)$$

Подставив выражение (8.47) в формулу (7.37), имеем:

$$P(x) = \sum_{i=0}^m g_i D_i(x), \quad (8.49)$$

где $D_i(x)$ – известные функции x :

$$D_i(x) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{i/2} \frac{(-1)^l \pi^{(i-2l)}}{(i-2l+1)!} \cdot \frac{(x-a)^{2l}}{(2l)!}, & i \text{ четное,} \\ \sum_{l=0}^{(i-1)/2} \frac{(-1)^{(l+1)} \pi^{(i-2l-1)}}{(i-2l)!} \cdot \frac{(x-a)^{(2l+1)}}{(2l+1)!}, & i \text{ нечетное,} \\ 1, & i = 0. \end{cases} \quad (8.50)$$

Таким образом, для расчета $P(x)$ необходимо знать лишь коэффициенты g_i . Для их нахождения формируем систему линейных алгебраических уравнений:

$$\mathfrak{G}(-\ln[M]_j) = \sum_{i=0}^{m-1} g_i(a) \times \frac{-(\ln[M]_j + a)^i}{i!}, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad N > m, \quad (8.51)$$

где j – номер экспериментальной точки изотермы сорбции, N – число точек. Чтобы расчет $P(x)$ выполнить на компакте, следует привлечь априорную информацию о принадлежности $P(x)$ множеству ограниченных неубывающих функций. При этом на первую производную $P(x)$ – дифференциальную функцию распределения $p(x)$ – накладывается условие неотрицательности. Записав выражение для $p(x)$:

$$p(x) = \sum_{i=1}^{m-1} g_i G_i(x), \quad (8.52)$$

где $G_i(x) = dD_i(x)/dx$:

$$G_i(x) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{i/2} \frac{(-1)^l \pi^{(i-2l)}}{(i-2l+1)!} \cdot \tilde{c}, & i \text{ четное,} \\ \sum_{l=0}^{(i-1)/2} \frac{(-1)^{(l+1)} \pi^{(i-2l-1)}}{(i-2l)!} \cdot \frac{(2l+1)(x-a)^{(2l+1)}}{(2l+1)!}, & i \text{ нечетное,} \end{cases} \quad (8.53)$$

$$\tilde{c} = \begin{cases} 0, & l=0, \\ \frac{2l(x-a)^{2l}}{(2l)!}, & l \geq 1 \end{cases} \quad (8.54)$$

и наложив ограничения-неравенства на $P(\ln K)$ и $p(\ln K)$

$$0 \leq P_i(\ln K) = \sum_{i=0}^{m-1} g_i D_i(-\ln[M]_j) \leq 1, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (8.55)$$

$$0 \leq p_i(\ln K) = \sum_{i=1}^{m-1} g_i G_i(-\ln[M]_j), \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (8.56)$$

решаем алгоритмом NNLS [195] задачу линейного МНК (8.51) с учетом ограничений-неравенств (8.55), (8.56). Таким образом, функция $P(\ln K)$ неитеративно рассчитывается на компакте, а функция $p(\ln K)$ оценивается попутно без дополнительных вычислений.

Важным этапом алгоритма является выбор m – степени полинома, аппроксимирующего измеренные величины $\mathfrak{Y}(-\ln[M]_j)$. Если значение m слишком велико, аппроксимирующий полином опишет не только функцию $\mathfrak{Y}(-\ln[M])$, но и экспериментальный шум. В этой ситуации, не будь на искомое решение наложено ограничений (8.55), (8.56), построение полинома представляло бы собой существенно некорректную задачу со всеми вытекающими неприятными последствиями. Но учет условий (8.55), (8.56) позволяет отбросить неприемлемые решения $P(\ln K)$ даже при завышенном значении m ! Как результат, с ростом m невязки между измеренными \mathfrak{Y} и их аппроксимацией полиномом не уменьшаются безгранично. Таким образом, расчет $P(\ln K)$ на компакте предотвращает, даже при $m \rightarrow \infty$, численную неустойчивость расчетов. Более чувствительна к выбору m дифференциальная функция распределения $p(\ln K)$, поскольку ее расчет остается существенно некорректной задачей. Благодаря ограничению (8.56), запрещено появление $p(\ln K) < 0$. Вместе с тем, не исключено появление максимумов $p(\ln K)$, описывающих не реальную неоднородность сорбента, а экспериментальный шум. Чтобы исключить появление ложных максимумов, приходится обращаться к методу регуляризации. Регуляризация основана на использовании метода сингулярного разложения (SVD), являющегося составной частью алгоритма NNLS, и псевдообращении плохо обусловленных матриц [195, 203]. При решении задачи МНК (8.51) рассчитывают неотрицательные сингулярные числа κ_i матрицы, составленной из коэффициентов системы уравнений (8.51)

уравнений (8.51) $\frac{-(\ln[M]_j + a)^i}{i!}$. Сингулярные числа, меньшие $\varepsilon \cdot \kappa_{\max}$

(κ_{\max} – наибольшее сингулярное число, ε – наперед заданное малое число), приравнивают нулю, а соответствующие им линейные комбинации g_i не вычисляют. Выбор ε определяет число параметров, оцениваемых по первичным экспериментальным данным. При обработке симитированных и реальных экспериментальных данных установлено, что 1) при абсолютной погрешности определения \mathfrak{Y} 0.01 – 0.1 использование значений ε из интервала 10^{-8} – 10^{-4} приводит к практически совпадающим интегральным функциям распределения $P(\ln K)$ и близкому

качеству аппроксимации измеренных величин ϑ ; 2) возникновение ложных максимумов $p(\ln K)$ вероятно при $\varepsilon < 10^{-6}$ и погрешности ϑ , превышающей 0.05. Чтобы выявить и устранить эти максимумы, необходимо увеличить ε в 10–100 раз и повторить расчеты. Как результат, регулирование гладкости функции $p(K)$ путем варьирования ε приходится выполнять в интерактивном режиме, что связано с очевидными неудобствами для пользователя.

В новейшей версии алгоритма для выбора порядка аппроксимирующего полинома m мы воспользовались объективным и легко автоматизируемым методом кросс-валидации. Меняя m от 3 до $N-1$, вычисляли соответствующие значения кросс-валидационной суммы квадратов невязок:

$$\tilde{u}(m) = \sum_{g=1}^N d_g^2 \quad (8.57)$$

Подобно функции $\tilde{u}(\alpha)$, функция $\tilde{u}(m)$ имеет хотя бы один минимум. Для порядка аппроксимирующего полинома мы принимаем то значение m , которое соответствует первому минимуму функции $\tilde{u}(m)$.

Итак, входная информация для алгоритма состоит из

- 1) количества экспериментальных точек N ;
- 2) таблицы измеренных $-\ln[M]_j$ и $f(-\ln[M]_j)$, $j = 1, 2, \dots, N$.

Алгоритм включает следующую последовательность действий:

1. Рассчитать $\vartheta(-\ln[M]_j) = 1 - f(\ln[M]_j)$.
2. Выбрать положение точки a внутри интервала изменения $-\ln[M]$:

$$a = -(\ln[M]_{\min} + \ln[M]_{\max})/2;$$

3. Меняя m от 3 до $N-1$, выполнить следующие шаги:

- 3.1. Для текущего значения m рассчитать $D_i(-\ln[M]_j)$, $G_i(-\ln[M]_j)$ и $\frac{-(\ln[M]_j + a)^i}{i!}$.

3.1. Решить систему уравнений (8.51) с учетом неравенств (8.55), (8.56) и рассчитать коэффициенты g_i .

- 3.3. Найти значение критерия $\tilde{u}(m)$.

4. Определить значение m , соответствующее первому минимуму $\tilde{u}(m)$; принять его в качестве порядка аппроксимирующего полинома; использовать соответствующие коэффициенты g_i в последующих расчетах.

5. Для произвольных значений $\ln K$ рассчитать коэффициенты $D_i(\ln K)$, $G_i(\ln K)$ и по формулам (8.49), (8.52) получить $P(\ln K)$ и $p(\ln K)$.

Алгоритм реализован в виде программы для ЭВМ [227].

8.3.3. Исследование свойств алгоритма DAC2 имитационным моделированием

Свойства алгоритма изучены с помощью имитационного моделирования [226]. При моделировании по модельной (точно известной) функции распределения вычисляли $\vartheta(pM)$ ($pM = -\lg [M]$), вносили в них погрешности и восстанавливали функции распределения.

В качестве модельной дифференциальной функции распределения выбрали нормированную на единицу линейную комбинацию плотностей нормального и экспоненциального распределений:

$$p(x) = (p_1(x) + p_2(x))/2, \quad (8.58)$$

где

$$p_1(x) = \begin{cases} x \geq 0, & \frac{1}{d} \exp\left(-\frac{x-x_0}{d}\right), \\ x < 0, & 0 \end{cases}, \quad (8.59)$$

$$p_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu^2}} \exp\left(-\frac{(x-x_1)^2}{2\mu^2}\right), \quad (8.60)$$

при значениях параметров $x_0 = 2$, $d = 1$, $x_1 = 7$, $\mu = 1$.

Модельная функция бимодальна, что дает возможность изучить мультимодальные распределения; при этом функция нормального распределения представляет симметричные гладкие функции, а экспоненциальная – асимметричные и, одновременно, разрывные.

Величины pM в интервале $[0; 12]$ (12 или 22 значения) задавали

- а) на равномерной сетке с шагами 1 и 0.5 и
- б) как равномерно распределенные случайные величины.

По заданной модельной функции $p(\lg K)$ вычисляли $\mathfrak{P}(pM_j)$, вносили в них нормально распределенные погрешности с нулевым средним и стандартными отклонениями $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = 0.01$, $\sigma_3 = 0.05$ или $\sigma_4 = 0.1$. Для шестнадцати указанных вариантов исходных данных вычисляли $P(\lg K)$ и $p(\lg K)$ (табл. 8.1, рис. 8.2, 8.3).

Результаты моделирования свидетельствуют, что погрешность определения $P(\lg K)$ и $p(\lg K)$ практически не зависит от того, заданы ли $\mathfrak{P}(pM_j)$ на равномерной или случайной сетке pM . Вместе с тем, на погрешность сильно влияет число экспериментальных точек: при стандартном отклонении возмущающих погрешностей $\sigma_4 = 0.1$ переход от двенадцати к двадцати двум точкам уменьшает погрешность $P(\lg K)$ и $p(\lg K)$ на порядок. Результаты расчетов для $\sigma_1 = 0$ и $\sigma_2 = 0.01$ на рисунках не приведены, поскольку вычисленные функции распределения в масштабах рисунка не отличаются от модельных, за исключением окрестности точки $\lg K = 2$, где разрывная модельная функция $p(\lg K)$ аппроксимируется гладкой кривой. Для $\sigma_3 = 0.05$ и $\sigma_4 = 0.1$ отклонения вычисленной функции $P(\lg K)$ от модельной выше, хотя при $N = 22$ не превосходят 0.05. При $\sigma_4 = 0.1$ и $N = 12$ вычисленная функция распределения $p(\lg K)$ имеет мало общего с модельной: у рассчитанной функции наблюдается три максимума вместо двух.

Для сравнения приведем результаты, полученные с помощью алгоритма DAC1 (рис. 8.4). По точным $\mathfrak{P}(pM)$ он восстанавливает функцию $P(\lg K)$ вполне удовлетворительно. Вместе с тем, при возмущающих погрешностях $\sigma \geq 0.05$ получаемая интегральная функция распределения $P(\lg K)$ значительно отличается от модельной.

Можно сделать вывод: при достаточном числе экспериментальных точек алгоритм DAC2 успешно воспроизводит сложные дифференциальные и интегральные функции распределения $p(\lg K)$ и $P(\lg K)$ даже по зашумленным данным. Главные отличия нашего алгоритма от ранее известных аналогов – 1) максимально полное привлечение априорной химической информации на этапе вычисления функции $P(\lg K)$ и 2) объединение в одной вычислительной процедуре расчета интегральной и дифференциальной функций распределения.

Благодаря высокой скорости и точности вычислений, алгоритм DAC2 и соответствующая программа [227] стали в нашей работе основными средствами оценки энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов [226, 228–232], органополимерных волокнистых сорбентов [99, 100], природных гумусовых и углеродистых веществ [235–237].

Таблица 8.1. Средние квадратические отклонения (s) рассчитанных функций $\vartheta(pM)$, $P(\lg K)$ и $p(\lg K)$ при различных возмущающих погрешностях

Функция $\vartheta(pM)$:

| Возмущающая погрешность σ для $\vartheta(pM_j)$ | $s = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\hat{\vartheta}_j - \vartheta_j^{\text{задано}})^2 \right]^{1/2}$ | | | |
|--|---|----------|------------------------|----------|
| | равномерная сетка pM_j | | случайная сетка pM_j | |
| | $N = 12$ | $N = 22$ | $N = 12$ | $N = 22$ |
| 0.00 | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 0.005 |
| 0.01 | 0.004 | 0.002 | 0.005 | 0.006 |
| 0.05 | 0.030 | 0.018 | 0.023 | 0.029 |
| 0.10 | 0.068 | 0.036 | 0.091 | 0.046 |

Функция $P(\lg K)$:

| Возмущающая погрешность σ для $\vartheta(pM_j)$ | $s = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\hat{P}_j - P_j^{\text{модель}})^2 \right]^{1/2}$ | | | |
|--|---|----------|------------------------|----------|
| | равномерная сетка pM_j | | случайная сетка pM_j | |
| | $N = 12$ | $N = 22$ | $N = 12$ | $N = 22$ |
| 0.00 | 0.024 | 0.014 | 0.021 | 0.019 |
| 0.01 | 0.023 | 0.014 | 0.021 | 0.020 |
| 0.05 | 0.070 | 0.023 | 0.029 | 0.038 |
| 0.10 | 0.097 | 0.030 | 0.104 | 0.041 |

Функция $p(\lg K)$:

| Возмущающая погрешность σ для $\vartheta(pM_j)$ | $s = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\hat{p}_j - p_j^{\text{модель}})^2 \right]^{1/2}$ | | | |
|--|---|----------|------------------------|----------|
| | равномерная сетка pM_j | | случайная сетка pM_j | |
| | $N = 12$ | $N = 22$ | $N = 12$ | $N = 22$ |
| 0.00 | 0.062 | 0.084 | 0.096 | 0.074 |
| 0.01 | 0.063 | 0.065 | 0.096 | 0.073 |
| 0.05 | 0.210 | 0.084 | 0.102 | 0.074 |
| 0.10 | 0.142 | 0.084 | 0.346 | 0.065 |

Шляпкой отмечены значения функций, восстановленные по возмущенным данным.

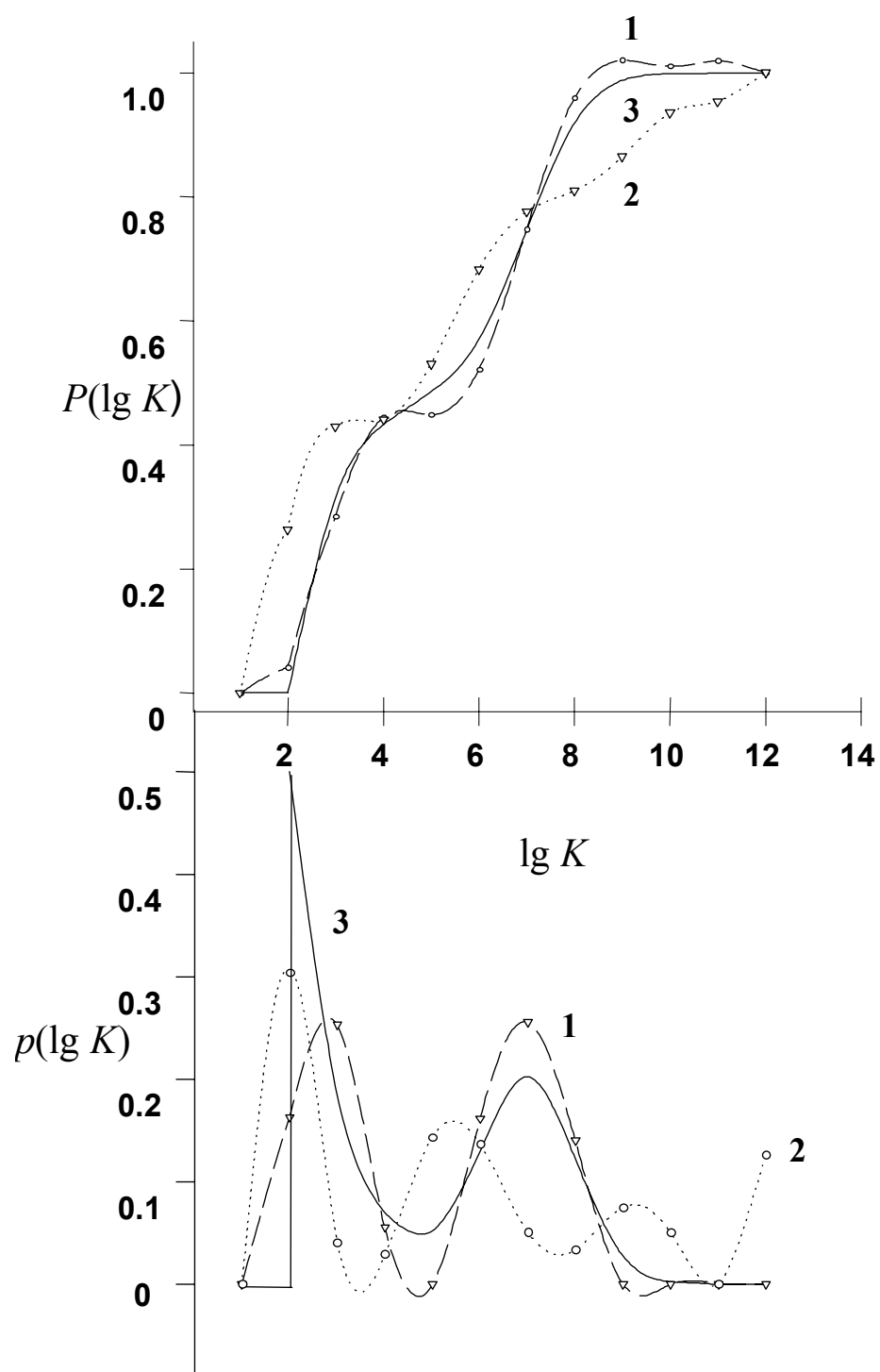


Рис. 8.2. Интегральные и дифференциальные функции распределения, рассчитанные на равномерной сетке при $N = 12$ по данным с погрешностями $\sigma_3 = 0.05$ (1), $\sigma_4 = 0.1$ (2); 3 – модельная функция распределения.

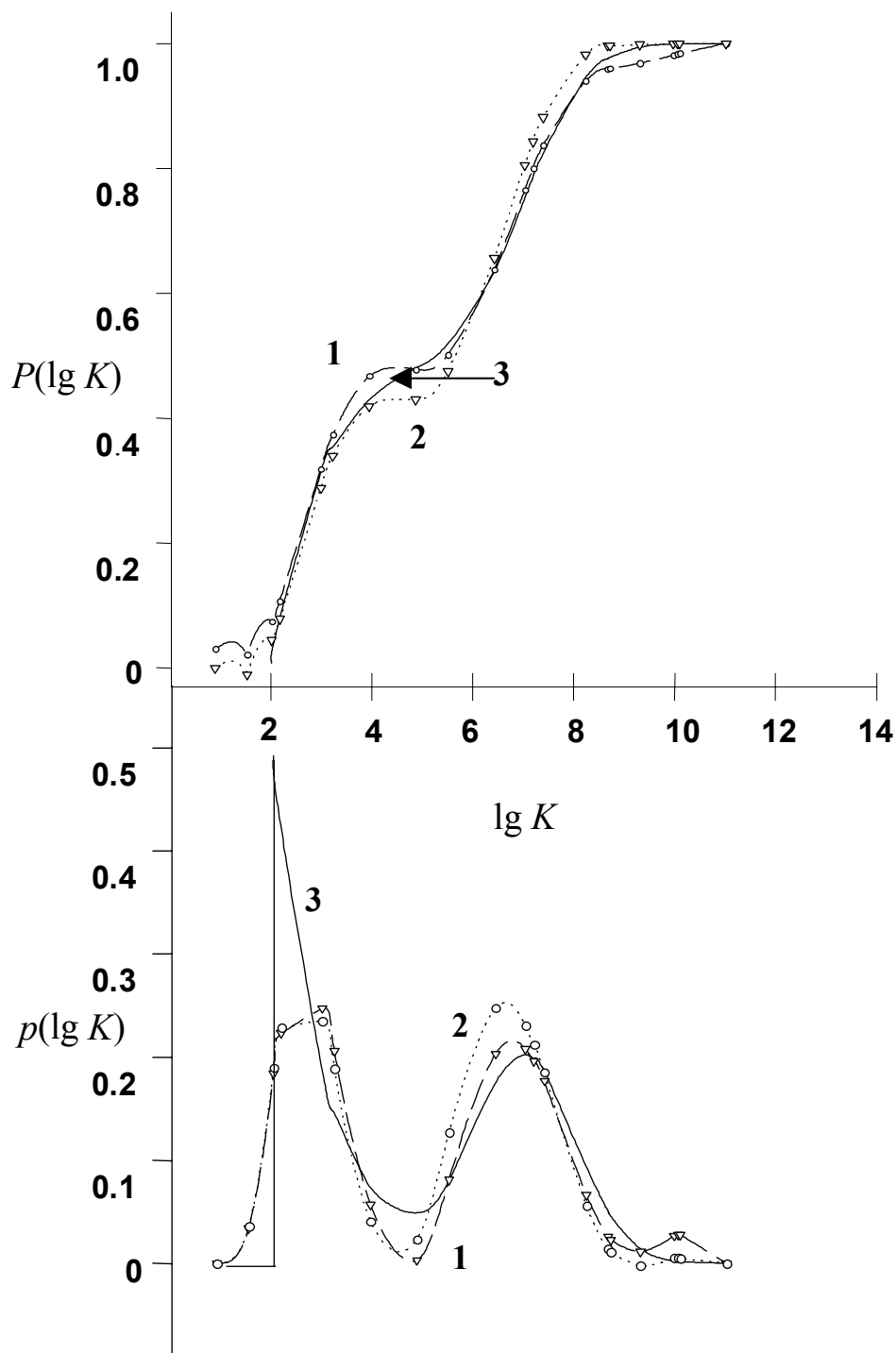


Рис. 8.3. Интегральные и дифференциальные функции распределения, рассчитанные на случайной сетке при $N = 22$ по модельным данным. 1-3 – см. рис.8.2.

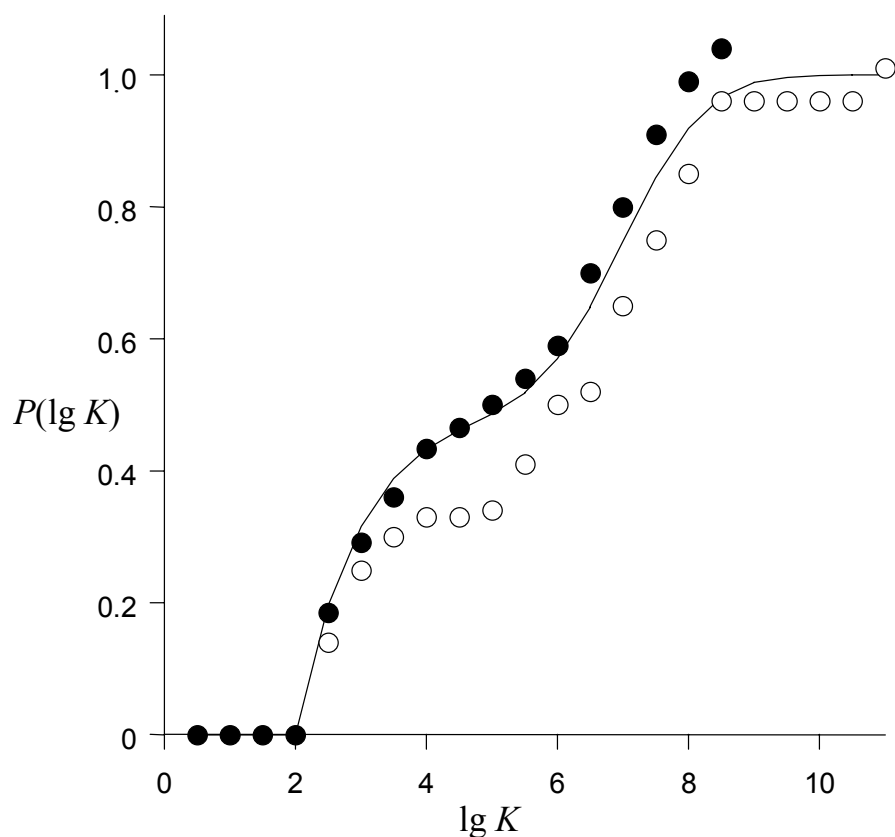


Рис. 8.4. Результаты расчета функции $P(\lg K)$ алгоритмом DAC1. Линия – модельная функция; ● – получено по точным значениям $\vartheta(pM_j)$; ○ – получено по значениям $\vartheta(pM_j)$, возмущенным погрешностью с $\sigma_3 = 0.05$.

ГЛАВА 9. МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: ОПЫТ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ И ПРОВЕРКИ АДЕКВАТНОСТИ

Решения проблем могут умирать, но сами проблемы всегда пребывают живыми.

Х. Хеффдинг

Ранее мы описали структуру «модели химических реакций», используемой для описания комплексообразования в растворах и учета множественности химических форм в привитом слое комплексообразующих кремнезёмов. Рассмотрим накопленный опыт и современные тенденции в параметрической идентификации и проверке адекватности этой модели.

Параметрическая идентификация включает два относительно самостоятельных этапа. На первом определяют дискретные переменные модели – число сортов и стехиометрический состав присутствующих в системе химических форм. На втором находят непрерывные переменные – неизвестные константы устойчивости и факторы интенсивности.

9.1. Определение дискретных переменных

9.1.1. Графические методы и вспомогательные функции

В докомпьютерную эпоху средства определения состава комплексов были весьма ограниченными, причем для каждого типа систем и экспериментального метода необходимо было разрабатывать специальные приемы [238–243]. Из ранних разработок до настоящего времени практическое значение сохранили методы молярных отношений (насыщения) и изомолярных серий (Остромысленского–Жоба) [241]; метод насыщения остается одним из наиболее популярных при определении состава комплексов на поверхности КХМК.

Исследуя взаимодействие реагентов М и Q, в этом методе фиксируют количество вещества одного компонента и регистрируют некоторое свойство равновесной системы как функцию количества вещества другого компонента. При исследовании комплексообразования в растворах измеряемым свойством чаще всего выступает светопоглощение, при изучении сорбционных равновесий – адсорбция сорбтива. Если Q – закрепленный лиганд, М – сорбтив, то по результатам измерений рассчитывают значения функции

$$f = \frac{n(M) - [M] \cdot V}{n(Q)}, \quad (9.1)$$

где $n(M)$, $n(Q)$ – количества вещества, моль; $[M]$ – равновесная концентрация М в растворе, моль/л; V – объем раствора, л, и строят график зависимости f от соотношения $n(M)/n(Q)$ (рис. 9.1). Соотношение М и Q в комплексе определяют по значению f_{\max} , соответствующему предельному заполнению поверхности адсорбатом. Само по себе значение f_{\max} не дает возможности определить состав комплексов. Так, $f_{\max} = 1$ соответствует образованию закрепленных комплексов MQ , M_2Q_2 , ..., M_iQ_i ; при $f_{\max} = 0.5$ образуются продукты MQ_2 , M_2Q_4 или, в общем случае, M_iQ_{2i} . Подтвердить вывод о величине f_{\max} можно по значению абсциссы точки пересечения прямых 1 и 2 (рис. 9.1).

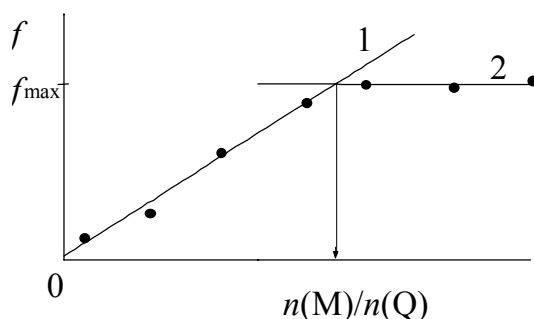


Рис. 9.1. Определение состава комплексов в методе насыщения.

Метод насыщения предоставляет надежную информацию лишь в том случае, когда в системе образуется единственный прочный комплекс. Если же при варьировании общих концентраций реагентов образуются несколько комплексов или константа устойчивости даже единственного комплекса недостаточно высока, чтобы наблюдать четко выраженную точку пересечения, метод может давать совершенно неверные результаты [244].

К более удовлетворительным результатам может привести метод молярных отношений [239, 244]. Принимают, что в исследуемой системе происходит образование единственного комплекса:



и измеряют некоторое свойство равновесной системы – линейную комбинацию равновесных концентраций реагентов

$$A = \alpha_M \cdot [M] + \alpha_Q \cdot [Q] + \alpha_{\text{комплекс}} \cdot [MQ_q], \alpha \geq 0, \quad (9.3)$$

сохраняя постоянной сумму общих концентраций

$$T = t(M) + t(Q), \quad (9.4)$$

но варьируя значение

$$x = t(Q) / \{ t(Q) + t(M) \}. \quad (9.5)$$

По результатам измерений строят зависимость от x величины

$$Y = A - \alpha_M \cdot T \cdot (1-x) - \alpha_Q \cdot T \cdot x. \quad (9.6)$$

У этой зависимости при некотором значении x^* наблюдается экстремум (минимум, если $\alpha_{\text{комплекс}} < \alpha_M + q \cdot \alpha_Q$, максимум в противном случае). По этому значению и находят стехиометрический коэффициент q :

$$q = x^* / (1 - x^*). \quad (9.7)$$

Метод применим и в том случае, когда образуются несколько комплексов, но константы их устойчивости сильно отличаются.

Важное историческое значение для исследования ступенчатого образования серии комплексов MQ, MQ_2, \dots, MQ_Z имел метод, основанный на использовании введенной Н. Бьеррумом функции образования \bar{n} [245]. Ее значения легко поддаются расчету, если по результатам измерений известны общие концентрации компонентов $t(M)$ и $t(Q)$ и равновесная концентрация лиганда $[Q]$:

$$\bar{n} = \frac{t(Q) - [Q]}{t(M)}. \quad (9.8)$$

По физическому смыслу \bar{n} представляет собой среднее число координированных лигандов, и по ее максимальному значению можно судить о значении Z . Если ступенчатые константы устойчивости комплексов сильно отличаются, кривая образования (зависимость \bar{n} от $pQ = -\lg[Q]$) имеет волнообразную форму с минимумами наклона вблизи всех целочисленных значений \bar{n} и максимумами при полуцелых \bar{n} [239]. В этом случае ее исследование позволяет оценить число сортов и стехиометрический состав комплексов. Трудности в обнаружении комплексов различного состава возникают в ситуациях, когда: ступенчатые константы устойчивости низки; по условиям эксперимента разности между общими и равновесными концентрациями $t(Q)$ и $[Q]$ малы; образуются полиядерные, протонированные или разнолигандные комплексы.

Особые проблемы связаны с использованием функции образования Бьеррума при образовании комплексов на поверхности КХМК: наиболее часто доступны измерению общие концентрации $t(M)$, $t(Q)$ и равновесная концентрация $[M]$, и рассчитываемая по этим данным функция f (см. уравнение (7.2)) совпадает с \bar{n} только в случае образования на поверхности единственного комплекса состава MQ [246].

Хотя идентификация комплексов в сложных системах с помощью графических методов и вспомогательных функций невозможна, они могут оказаться полезными при визуализации данных перед их компьютерной обработкой.

9.1.2. Компьютерно ориентированные методы

В настоящее время основные подходы к определению числа сортов и стехиометрического состава комплексов связаны с использованием компьютеров.

Проще всего определить число химических форм в растворе с помощью многоволновой спектрофотометрии. Примем, что по условиям смешивания реагентов точно известны общие концентрации компонентов в N растворах, измерено светопоглощение этих растворов в условиях равновесия при Λ длинах волн, измеренные величины обра-

зуют матрицу A размером $N \times \Lambda$ – количество аналитических позиций (длин волн)¹. Согласно закону Бэра–Бугера–Ламберта,

$$A = C \cdot E, \quad (9.9)$$

где C – матрица равновесных концентраций размером $N \times \Omega$, Ω – число поглощающих форм, E – матрица коэффициентов молярного поглощения (факторов интенсивности α_{ii}) размером $\Omega \times \Lambda$. Если заведомо $\Lambda > \Omega$, $N > \Omega$, ранг матрицы E $\text{rank}(E) \leq \Omega$ (ранг E меньше Ω , если спектр хотя бы одной химической формы – линейная комбинация спектров других форм), ранг матрицы C $\text{rank}(C) = \Omega$. Следовательно, ранг матрицы A

$$\text{rank}(A) \leq \min\{\text{rank}(E), \text{rank}(C)\} \leq \Omega, \quad (9.10)$$

т.е. число поглощающих химических форм не меньше, чем $\text{rank}(A)$. В методе Уоллеса–Каца [247] приводят матрицу A к диагональному виду и приравнивают ее ранг числу элементов на главной диагонали, значимо отличающихся от нуля. Такой же прием использован в программах DALSFEC [244, 248], SQUAD(1975), SQUAD(1978), SQUAD(1984) [249–251]. В программе CLINP 1.0 [252, 253,] выполняют сингулярное разложение [195, 203, 204] матрицы A :

$$A = U \cdot \Sigma \cdot V^T, \quad (9.11)$$

где U и V – ортогональные матрицы размером $N \times N$ и $\Lambda \times \Lambda$ соответственно, Σ – прямоугольная матрица с диагональным и нулевым блоками, и приравнивают $\text{rank}(A)$ количеству сингулярных чисел κ_i (диагональных элементов Σ), существенно превосходящих нулевые значения. Суждение о том, значимо ли отличие от нуля малых диагональных элементов часто неоднозначно из-за отсутствия информации о случайных погрешностях величин светопоглощения.

Серьезным усовершенствованием подхода стал предложенный Х. Гэмпом и соавт. [254–256] развертывающийся факторный анализ (Evolving Factor Analysis, EFA). Хотя изначально EFA был заявлен как «свободный от модели» подход к описанию равновесных систем по данным многоволновой спектрофотометрии, к 90-м годам EFA распространился на области, весьма далекие от исследования химических равновесий.

Метод требует специальной постановки эксперимента, когда от одной реакционной смеси к другой закономерно меняется некая переменная, характеризующая состав смеси (рН, отношение количеств вещества лиганда и комплексобразователя, объем добавленного раствора титранта и т.п.). В методе EFA отказываются от разложения A на произведение C и E , но решают схожую задачу. Факторный анализ [155, 257, 258] представляет A в виде произведения двух матриц: матрицы факторов L размером $N \times \Omega$ и матрицы собственных векторов K размером $\Omega \times \Lambda$ и дает, кроме того, собственные значения матрицы $A^T A$ как диагональные элементы матрицы Π :

$$C_{(N \times \Omega)} \cdot E_{(\Omega \times \Lambda)} = A_{(N \times \Lambda)} = L_{(N \times \Omega)} \cdot K_{(\Omega \times \Lambda)}, \quad (9.12)$$

Разложение A на L и K легко найти по результатам SVD-разложения:

$$L = U \cdot \Sigma, \quad (9.13)$$

$$K = V^T, \quad (9.14)$$

$$\Pi = \Sigma^T \Sigma = L^T L. \quad (9.15)$$

Первичный EFA включает следующие шаги:

1. Найти разложение $A = L \cdot K$, определить $\text{rank}(A)$ и остаточную дисперсию

$$\sigma_R^2 = \frac{1}{N \times \Lambda - \Omega} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\Lambda} R_{ij}^2. \quad (9.16)$$

где R_{ij} – элементы матрицы остатков

¹ Для удобства выкладок в п. 9.1.2 A , C и E транспонированы по сравнению с их аналогами в остальном тексте.

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{K}. \quad (9.17)$$

2. Рассчитать Λ_i – собственные числа матриц $\mathbf{L}_i^T \mathbf{L}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$, где \mathbf{L}_i - матрицы размером $i \times \Omega$, составленные из первых i строк матрицы \mathbf{L} , сформировать из Λ_i матрицу развертывающихся факторов \mathbf{C}^f размером $N \times \Omega$.

3. Построить графики зависимостей $\lg C_{*,j}^f$, $j = 1, 2, \dots, \Omega$, от i , $i = 1, 2, \dots, N$. Резкое увеличение $\lg C_{*,j}^f$ при определенном i рассматривают как признак образования новой химической формы.

4. Повторить процедуру в обратном направлении, начиная с последнего, N -го измерения. При этом строится матрица собственных чисел \mathbf{C}^b размером $N \times \Omega$.

5. Создать матрицу абстрактных концентраций \mathbf{C}^a , элементы которой определяются как

$$C_{ij}^a = \min(C_{i,j}^f; C_{i,s+1-j}^b), \quad (9.18)$$

а затем провести ее нормировку:

$$\mathbf{C}_n = \mathbf{C}^a \left[(\mathbf{C}^a)^T \mathbf{C}^a \right]^{-1} (\mathbf{C}^a)^T \cdot \mathbf{C}_{tot}, \quad (9.19)$$

где \mathbf{C}_{tot} – матрица общих (аналитических) концентраций.

Первичный EFA определяет число светопоглощающих химических форм (даже в случае, когда анализ ранга \mathbf{A} дает неточные сведения), находит области существования химических форм и полуколичественно оценивает их равновесные концентрации (что позволяет, приписав химическим формам тот или иной стехиометрический состав, непосредственно оценить константы устойчивости).

Вторичный EFA – это итеративная процедура, позволяющая рассчитать равновесные концентрации и факторы интенсивности реагентов (не указывая их стехиометрический состав!). Его основные шаги следующие:

1. Нормализовать концентрационные профили, с тем чтобы максимальная концентрация равнялась единице, и применить уравнение (9.19) для окончательной оценки.

2. Оценить факторы интенсивности

$$\mathbf{E} = (\mathbf{L}^T \mathbf{C}_n)^{-1} \mathbf{I} \cdot \mathbf{K}. \quad (9.20)$$

3. Пересчитать по строкам элементы матрицы абстрактных концентраций

$$\mathbf{C}^a(i) = \mathbf{L} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{E}_D^T (\mathbf{E}_D \mathbf{E}_D^T)^{-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (9.21)$$

где \mathbf{E}_D – матрица, содержащая спектры значимых форм (значимой признают форму, которой соответствует существенно большее нуля собственное число матрицы $\mathbf{L}_i^T \mathbf{L}_i$). Заменить нулями полученные отрицательные величины. Итерации продолжают до сходимости по \mathbf{C} и \mathbf{E} .

В работе [255] приведен яркий пример возможностей EFA. На рис. 9.2 [255] сопоставлены зависимости от pH равновесных концентраций химических форм для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}^{2+} - 3,7\text{-дiazанонандиамида} - \text{H}^+$, полученные методом EFA, и на основе обычной модели, использующей ЗДМ.

Очевидно, что зная число сортов комплексов, построив диаграмму их распределения и найдя их спектры, значительно проще выбрать стехиометрический состав химических форм. Расчет констант равновесия при известных равновесных концентрациях реагентов и вовсе не составляет проблемы. Так, по диаграмме распределения комплексов в зависимости от pH, нетрудно было заключить, что 1 – Cu^{2+} , 2 – CuQ^{2+} , 3 – $[\text{CuQH}_1]^+$, 4 – CuQH_2 .

К сожалению, для надежной работы метода необходимо, чтобы степень образования каждого из комплексов в изучаемых растворах (α_c) менялась от 0 до 1. Если уже в первых смесях α_c какого-то из комплексов велика (превышает 0.15–0.2) или даже в последних точках плана эксперимента не достигает единицы ($\alpha_c < 0.8$ –0.85), то погрешность метода EFA недопустимо высока.

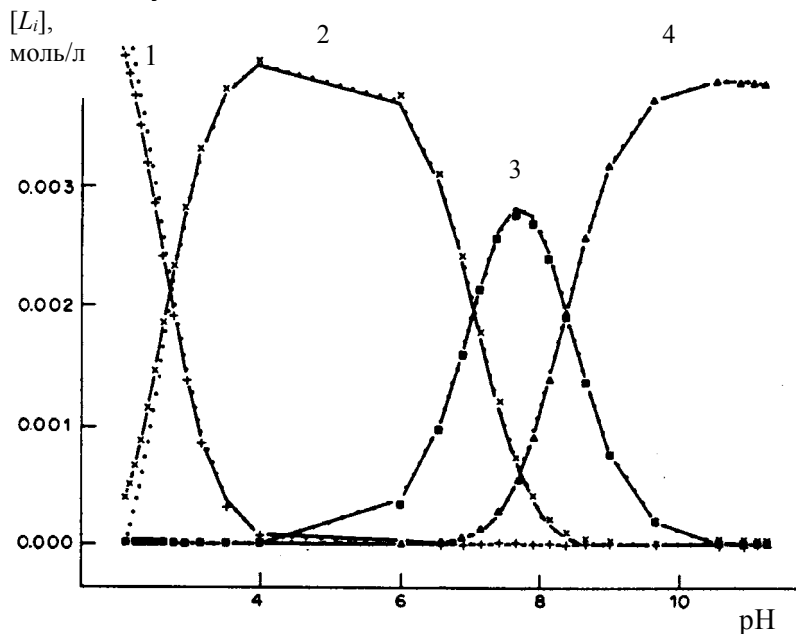


Рис. 9.2. Зависимость равновесных концентраций химических форм от pH. Точки – расчет с использованием ЗДМ, линии – результат EFA.

Более универсальным является «метод проб и ошибок» [259, 260], ставший господствующим в эпоху широкого внедрения ЭВМ. В этом методе испытывают множество, иногда десятки гипотез о составе комплексов, минимизируя критериальную функцию по значениям неизвестных непрерывных переменных. Принимают ту из моделей, для которой величина критерия наименьшая. Метод проб и ошибок предполагает использование автоматических, встроенных в компьютерные программы систем перебора гипотез о числе сортов и составе комплексов (блоков «species selector») [260–264].

Одной из лучших считают систему, разработанную Л. Зекани и И. Надьпалом как часть программы PSEQUAD [262]. Приступая к моделированию, разбивают реагенты на несколько групп. Признаки «0» приписывают комплексам L_i с известными константами устойчивости β_i , «1» – комплексам, которые обязательно следует учесть в модели. Положительными целыми числами, большими единицы, отмечают химические формы, которые разрешено исключать из модели. Отрицательные целые числа, меньшие -1, служат признаками комплексов, которые могут использоваться для пополнения модели в ходе расчетов.

Вначале вычисляют константы устойчивости комплексов с признаками «+1», «+2» и т.д. и анализируют полученные результаты. Из модели исключают (помечают знаком «-1») тот из комплексов, отмеченных числом, большим 1, изменение константы устойчивости которого на последней итерации превосходило одну логарифмическую единицу, и вновь выполняют расчеты. Процедура исключения комплексов повторяется до тех пор, пока в модели не остаются значимые химические формы (комплексы, константы устойчивости которых на последней итерации уменьшаются менее чем на одну логарифмическую единицу). На следующем этапе модель пополняют комплексами с признаками, меньшими -1, вводя их в модель по одному, в порядке уменьшения абсолютных значений признаков. При этом ранее отброшенные реагенты уже не рассматриваются как возможные кандидаты на пополнение модели. Процесс прекра-

щается, когда в списке не остается комплексов ни для пополнения модели, ни для исключения из нее.

Недостатками описанной эвристической процедуры мы считаем: 1) исключение комплекса из модели по величине поправки к логарифму уточняемой константы на последней итерации и 2) способ выбора состава комплексов, перспективных для включения в модель. С первым недостатком еще можно смириться или заменить способ отбраковки незначимых химических форм (например, исключение можно проводить на основе применения частного F -критерия, стандартного средства проверки значимости регрессоров) [265–267]. Преодолеть же второй недостаток, оставаясь в рамках метода проб и ошибок, невозможно: список допустимых химических форм формируется исследователем на основе своего опыта, интуиции, аналогий и не связан с анализируемыми экспериментальными данными. Конечно, никаких гарантий, что будут учтены все реально присутствующие в системе комплексы, нет, особенно в том случае, когда их состав необычен. Еще на один недостаток метода проб и ошибок указывают специалисты по статистике: если недоступна развернутая информация о законе распределения экспериментальных погрешностей, отбраковка конкурирующих моделей только по величине критериальной функции ненадежна [268]. Механический перебор моделей при ненадежности критериев отбраковки неверных гипотез о составе комплексных соединений стал одной из главных причин засорения справочной литературы недостоверными сведениями.

Недавно с помощью генетических алгоритмов усовершенствована процедура исключения комплексов из модели [269]. Формулируя задачу, в исходную популяцию включают хромосомы, представляющие допустимые наборы реакций. После выполнения алгоритма остаются лишь один–два набора. Неизвестные константы равновесия уточняют обычными численными методами (в работе [269] – симплекс-методом).

Осознание неустранимых недостатков метода проб и ошибок стимулировало поиск альтернативных подходов. Й. Хавел и М. Мелоун [270, 271] и позднее Я. Костровицки и А. Ливо [272] предложили стехиометрические индексы в формулах комплексов считать непрерывными переменными и вычислять так же, как константы устойчивости. Гипотезу об образовании комплекса L_i принимали в том случае, если рассчитанные стехиометрические индексы в формуле L_i оказывались близкими к целым числам. Авторы [270] продемонстрировали ряд примеров эффективности своего подхода, однако рекомендовать его к повсеместному применению трудно. Дело в том, что на этапе расчета параметров модели в результате резкого повышения размерности задачи обостряются (по сравнению с традиционными методиками) проблемы численной устойчивости вычислений. На практике лишь в исключительных случаях удается отдельно находить стехиометрические индексы и константы устойчивости, а сходимость алгоритмов к минимуму критериальной функции зависит от выбора начальных приближений параметров [270].

На наш взгляд, действенной альтернативой методу «проб и ошибок» стал метод последовательной коррекции пробных моделей А.А. Бугаевского [273, 274]. Основанный на теории обобщенных буферных свойств [274, 275], он оптимальным образом направляет эрудицию и опыт исследователя на учет особенностей моделируемой системы. Способ А.А. Бугаевского ориентирован на экспериментальные методы, измеряющие линейные комбинации равновесных концентраций при условии, что факторы интенсивности реагентов известны (методы ионометрии, распределения, растворимости и др.).

Опишем применение метода в простейшем случае, когда экспериментально определяемой характеристикой системы выступает логарифм равновесной концентрации реагента M , $\lg [M]$. На первом этапе формулируют пробную гипотезу о реакциях в системе, рассчитывают для нее неизвестные константы равновесия, равновесные концентрации реагентов во всех экспериментальных точках, находят невязки $\Delta_k = \lg [M]_k^{\text{выч}} - \lg [M]_k^{\text{экс}}$, где k – номер экспериментальной точки, и проверяют адекватность модели. Если статистические критерии выявили неадекватность пробной мо-

дели эксперименту, изучают области плана эксперимента, где невязки Δ_k значительно превышают погрешность измерения $\lg [M]$.

Чтобы компенсировать большие невязки Δ_k , модель дополняют новой химической формой L_{new} . Стехиометрический состав L_{new} определяют без дополнительных вычислений, исследуя лишь равновесный состав, рассчитанный для пробной модели. Запишем в канонической форме реакции получения частиц M и новой формы L_{new} :

$$\sum_{j=1}^Y v_{M,j} B_j = M, \quad (9.22)$$

$$\sum_{j=1}^Y v_{L_{new},j} B_j = L_{new}. \quad (9.23)$$

Показано [273], что влияние новой химической формы на дифференциал невязки Δ выражается формулой

$$d \Delta = -\frac{d[L_{new}]}{2.3} \times \sum_{j=1}^Y \sum_{l=1}^Y v_{M,j} \left(\frac{\partial [B_j]}{\partial t_l} \right) v_{L_{new},j}. \quad (9.24)$$

Применять на практике формулу (9.24) неудобно, поскольку она предусматривает двойное суммирование. Получим из (9.24) более простое выражение. Для этого воспользуемся тем, что выбор независимых компонентов B_j неоднозначен (см. гл. 5), и от произвольного набора B_j перейдем к такому набору **преобладающих компонентов** (ПК) B_j^* , в который включены Y реагентов с наибольшими равновесными концентрациями. Согласно [275], при таком выборе компонентов производные

$$\frac{\partial [B_j^*]}{\partial t_l} \approx \frac{\delta_{jl}}{[B_j^*]}, \quad (9.25)$$

где δ_{jl} – символ Кронекера, а дифференциал невязки

$$d \Delta \approx -\frac{d[L_{new}]}{2.3} \times \sum_{j=1}^Y v_{M,j}^* v_{L_{new},j}^* / [B_j^*]. \quad (9.26)$$

Поскольку в исходной (пробной) модели форма L_{new} отсутствовала, допустимы только положительные дифференциалы $d[L_{new}]$. Следовательно, **пополнение модели формой L_{new} уменьшит невязку Δ , если знак суммы**

$$G = \sum_{j=1}^Y v_{M,j}^* v_{L_{new},j}^* / [B_j^*] \quad (9.27)$$

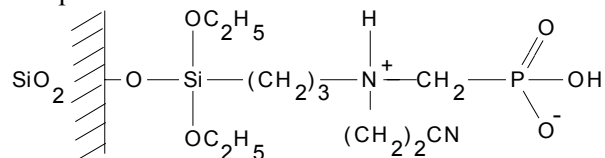
совпадает со знаком исправляемой невязки Δ .

Отсюда следует практическая рекомендация: обнаружив неадекватность пробной модели, необходимо 1) найти на зависимости состав – свойство области с большими невязками Δ_k и одинаковыми наборами ПК; 2) дополнить модель такой новой химической формой L_{new} , чтобы во всех точках выбранной области плана эксперимента знаки сумм G совпадали со знаками исправляемых невязок. Важно отметить, что реакция образования L_{new} компенсирует большие невязки в области с одним набором ПК, но мало влияет на описание эксперимента в областях с другим выбором преобладающих компонентов.

Если и пересмотренная модель не адекватна эксперименту, ее вновь пополняют и повторяют расчеты. Метод гарантирует построение адекватной модели, причем при моделировании даже сложных систем число шагов модификации модели не превышает пяти–шести. В то же время, в зависимости от первоначальной (пробной) модели, не исключено построение нескольких адекватных моделей, отличающихся числом сортов

и/или стехиометрическим составом комплексов. Высокая эффективность метода доказана как с помощью имитационного моделирования [276], так и при анализе разнообразных экспериментальных данных [229, 273, 277–282].

Проиллюстрируем применение метода двумя примерами. В работе [229] изучены протолитические свойства (N-цианэтил)аминофосфоновой кислоты (АФК, H₂Q), прибитой на поверхность аэросила:



Концентрация H₂Q составила 0.24 ммоль/г, протолитические свойства изучены методом рН-метрического титрования при 20 °С суспензий КХМК (0.100 г) в 30 мл раствора КСl (0.75 моль/л) раствором NaOH. При расчете параметров равновесий минимизировали остаточную дисперсию

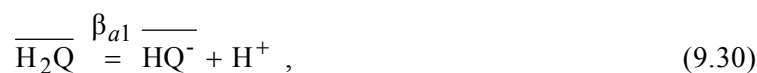
$$s_0^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{k=1}^N w_k \cdot \Delta_k^2, \quad (9.28)$$

где N – число экспериментальных точек, p – число искомым констант равновесия, k – номер точки, $\Delta_k = \lg [H^+]^{\text{выч}} - \lg [H^+]^{\text{эксп}}$, w_k – статистический вес k -го измерения,

$$w_k = \frac{1}{\{s(\lg [H^+]^{\text{эксп}})\}^2}, \quad (9.29)$$

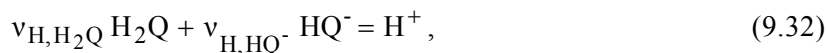
$s(\lg [H^+]^{\text{эксп}})$ – среднее квадратическое отклонение рН (принимали равным 0.05). Для адекватной модели остаточная дисперсия – величина порядка единицы [267].

В пробной модели учитывали реакции

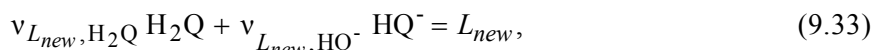


Испытание пробной модели показало, что остаточная дисперсия $s_0^2 = 9.2$, $\lg \beta_{a1} = -5.91 \pm 0.09$, $\lg \beta_{a2}$ не определен, так как форма Q^{2-} не представлена в системе ни в одной экспериментальной точке, и реакция (9.31) не влияет на качество аппроксимации эксперимента. Пробная модель плохо описывала экспериментальные данные – велика s_0^2 , невязки Δ_k существенно превосходят уровень экспериментальных погрешностей (рис. 9.3).

Частицы H^+ получаются по реакции между преобладающими компонентами H₂Q и HQ⁻



где стехиометрические коэффициенты $v_{H,H_2Q} = 1$, $v_{H,HQ^-} = -1$. Согласно методу коррекции пробных моделей, качество аппроксимации эксперимента резко улучшится, если модель дополнить таким продуктом реакции между H₂Q и HQ⁻



что знаки сумм

$$G = \frac{v_{H,H_2Q} \cdot v_{L_{new},H_2Q}}{[H_2Q]} + \frac{v_{H,HQ^-} \cdot v_{L_{new},HQ^-}}{[HQ^-]} = \frac{v_{L_{new},H_2Q}}{[H_2Q]} - \frac{v_{L_{new},HQ^-}}{[HQ^-]} \quad (9.34)$$

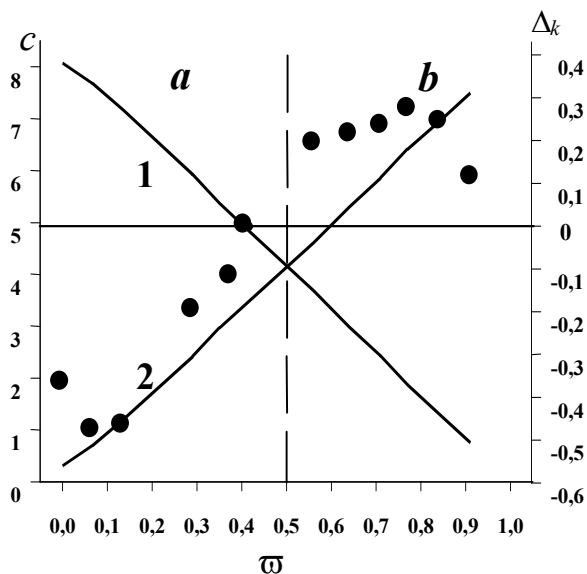
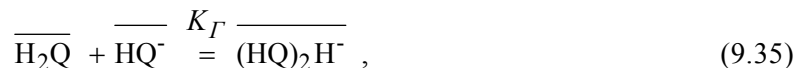


Рис. 9.3. Результаты испытания пробной модели. c – равновесные концентрации, 10^{-4} моль/л, 1 – $[H_2Q]$, 2 – $[HQ^-]$ точки – невязки Δ_k , вертикальная линия разделяет области плана эксперимента a и b с различным соотношением $[H_2Q]$ и $[HQ^-]$, $\omega = n(OH^-)/n(H_2Q)$, n – количества вещества реагентов.

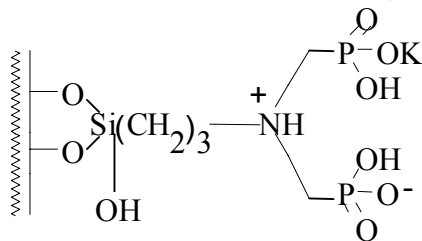
будут совпадать со знаками исправляемых невязок. В области a невязки $\Delta_k < 0$, $[H_2Q] > [HQ^-]$, в области b – $\Delta_k > 0$, $[H_2Q] < [HQ^-]$ (рис. 9.3). Очевидно, что и положительные, и отрицательные невязки скорректирует реакция, в которой коэффициенты ν_{L_{new}, H_2Q} и ν_{L_{new}, HQ^-} равны и положительны. Простейший выбор – приравнять их единице и включить в модель продукт реакции



где K_G – константа равновесия реакции гомосопрежения закрепленных групп.

Новая модель, учитывающая реакции (9.30) и (9.35), адекватна экспериментальным данным ($s_0^2 = 1.7$).

Рассмотрим выбор модели комплексообразования $Pb(II)$ с аминокислотой (АДФК, H_4R), привитой на поверхность силохрома С-120 с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$ [282]. Для исследования комплексообразования АДФК с ионами Pb^{2+} выполняли рН-метрическое титрование раствором щелочи водной суспензии сорбента с привитой на поверхность монокалиевой солью АДФК (0.25 ммоль/г):



Начальные концентрации реагентов (в пересчете на объем водной фазы) составляли: $t(Pb^{2+}) = 1.19 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t(H_3R^-) = 1.96 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Заранее были определены параметры протолитических равновесий привитых групп АДФК [282]:

$$\begin{aligned} \lg K_{a2} (H_3R^- = H_2R^{2-} + H^+) &= -4.57 \pm 0.05; \\ \lg K_{a3} (H_2R^{2-} = HR^- + H^+) &= -8.34 \pm 0.04; \\ \lg K_G (H_3R^- + H_2R^{2-} = \{(H_2R)_2H\}^{3-}) &= 3.99 \pm 0.07. \end{aligned}$$

Часть III. Вычислительные аспекты количественного физико-химического анализа. Построение моделей и оценка их достоверности

Вначале испытали модель, не содержащую никаких комплексов Pb(II) с АДФК (табл. 9.1, реакции записаны в канонической форме). Предварительными расчетами установлено, что в изученном диапазоне общих концентраций Pb^{2+} и pH из всех гидросокомплексов Pb(II) со сколько-нибудь ощутимым выходом могут образовываться лишь комплексы $PbOH^+$ и $Pb_4(OH)_4^{4+}$. Моделируя равновесия, неизвестные константы рассчитывали, минимизируя остаточную дисперсию (9.28) и задавая при вычислении статистических весов стандартное отклонение $s(pH) = 0.05$.

Таблица 9.1. Исходная модель равновесий комплексообразования Pb^{2+} с АДФК

| No | Стехиометрические коэффициенты при компонентах | | | Продукт | $\lg \beta_i$ |
|----|--|----------|-----------|----------------------|---------------------------------------|
| | H^+ | H_3R^- | Pb^{2+} | | |
| 1 | 1 | 0 | 0 | H^+ | 0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | H_3L^- | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | Pb^{2+} | 0 |
| 4 | -1 | 0 | 0 | OH^- | $-13.8 = \lg K_w$ |
| 5 | -1 | 1 | 0 | H_2R^{2-} | $-4.57 = \lg K_{a2}$ |
| 6 | -2 | 1 | 0 | HR^{3-} | $-12.91 = \lg K_{a2} + \lg K_{a3}$ |
| 7 | -1 | 2 | 0 | $\{(H_2R)_2H\}^{3-}$ | $-0.58 = \lg K_{a2} + \lg K_{\Gamma}$ |
| 8 | -1 | 0 | 1 | $PbOH^+$ | -7.8 |
| 9 | -4 | 0 | 4 | $Pb_4(OH)_4^{4+}$ | -19.9 |

Пробная модель крайне неудовлетворительно описывала эксперимент: остаточная дисперсия $s_0^2 = 490$, во всех экспериментальных точках велики невязки $\Delta = \lg[H^+]^{выч} - \lg[H^+]^{эксп}$ (рис. 9.4). На кривой титрования можно выделить несколько областей плана эксперимента с различными наборами преобладающих компонентов. Для пополнения модели исследовали область d , в которой невязки Δ_k имеют наибольшие абсолютные значения, набор преобладающих компонентов содержит химические формы Pb^{2+} , H_2R^{2-} , HR^{3-} , а реакция получения H^+ из преобладающих компонентов имеет вид:



Для компенсации отрицательных Δ_k (обеспечения отрицательности сумм G) нужно использовать реакции, в которых $v_{HR^{3-}} \geq 0$ и $v_{H_2R^{2-}} \leq 0$. Можно записать несколько реакций, отвечающих указанным требованиям, например



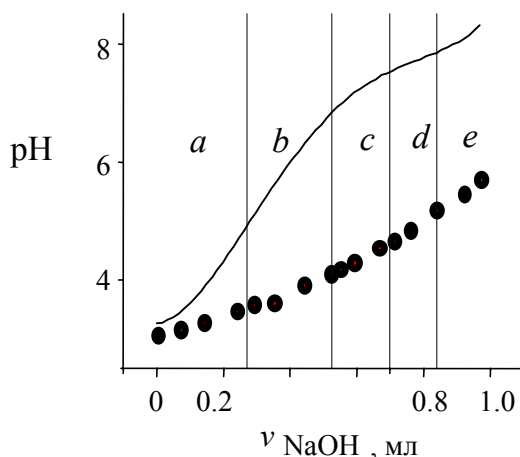


Рис. 9.4. Кривая титрования раствора Pb(II) и суспензии SiO₂-АДФК. Точки – эксперимент, линия – расчет по пробной модели. Буквами обозначены области плана эксперимента с разными наборами преобладающих компонентов.

Дополнив модель реакцией (9.37), повторили расчет. При испытании новой модели обнаружилось, что качество описания эксперимента улучшилось ($s_0^2 = 243$). Для построения адекватной модели потребовалось еще несколько шагов пополнения (табл. 9.2, во всех областях плана эксперимента, использованных для модификации модели, невязки Δ_k были отрицательными).

Таблица 9.2. Ход построения модели комплексообразования в системе Pb²⁺-АДФК

| Шаг | Рассчитываемые параметры | $\frac{2}{s_0}$ | Область для пополнения модели | | | Предлагается дополнить модель продуктом реакции |
|-----|--|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--|
| | | | преобладающие компоненты | | | |
| 1 | — | 490 | Pb ²⁺ | H ₂ R ²⁻ | HR ³⁻ | Pb ²⁺ + HR ³⁻ = PbHR ⁻ |
| 2 | lg K ₁ (Pb ²⁺ + HR ³⁻ = PbHR ⁻) = 8.7±1; | 243 | PbHR ⁻ | H ₂ R ²⁻ | HR ³⁻ | PbHR ⁻ + HR ³⁻ = [Pb(HR) ₂] ⁴⁻ PbHR ⁻ + HR ³⁻ - H ₂ R ²⁻ = PbR ²⁻ |
| 3 | lg K ₁ = 8.58±0.06; lg K ₂ (PbHR ⁻ + HR ³⁻ = [Pb(HR) ₂] ⁴⁻) — отброшен; lg K ₃ (PbHR ⁻ = PbR ²⁻ + H ⁺) = -5.4±0.2 | 5.9 | Pb ²⁺ | H ₃ R ⁻ | H ⁺ | Pb ²⁺ + H ₃ R ⁻ - H ⁺ = PbH ₂ R |
| 4 | lg K ₁ = 8.79±0.13; lg K ₂ отброшен; lg K ₃ = -5.26±0.02; lg K ₄ (Pb ²⁺ + H ₂ R ²⁻ = PbH ₂ R) = 4.27±0.06 | 0.24 | | | | пополнение не требуется |

Таким образом, можно заключить, что в настоящее время исследователям доступен ряд методов определения числа сортов и стехиометрического состава комплексов по данным КФХА.

Каждый из методов обладает своими достоинствами: метод «проб и ошибок» легко автоматизировать; метод Хавела-Мелуна концептуально весьма прост; метод последовательной коррекции пробных моделей гарантирует построение адекватной модели; метод EFA весьма эффективен и предоставляет большой объем информации. В то же время, ни один из методов не свободен от недостатков: уязвимое место метода «проб и ошибок» – выбор состава комплексов, намечаемых к включению в модель; метод Хавела-Мелуна требует привлечения изощренных вычислительных алгоритмов, обеспечивающих численную устойчивость расчетов; метод последовательной коррекции практически не поддается автоматизации; метод EFA применим лишь при специальном планировании спектрофотометрических экспериментов. Несмотря на то, что ни один из упомянутых методов нельзя считать панацеей, комбинирование разных подходов и критическая оценка результатов их применения позволяют исследователю достаточно обоснованно сформировать список химических форм в исследуемой системе. Конечно, окончательное суждение о стехиометрическом составе комплексов в сложных системах может потребовать данных, полученных независимыми (желательно, структурно чувствительными) методами исследования.

9.2. Определение непрерывных переменных

На этом этапе параметрической идентификации предполагают, что уже определены: а) число химических форм S и б) их стехиометрический состав (известны коэффициенты ν_{ij}). Необходимо определить неизвестные константы устойчивости β_i , $i = 1, 2, \dots, p$; $p \leq S$, и, возможно, факторы интенсивности (α_{ii}) некоторых реагентов. Составляя список из S химических форм в исследуемой системе, первыми в него внесем Ω реагентов с неизвестными α_{ii} . Общее число параметров, подлежащих расчету (размерность вектора θ , содержащего все неизвестные параметры β_i и α_{ii})

$$z = p + \Lambda \times \Omega < N \times \Lambda. \quad (9.40)$$

9.2.1. Применение вспомогательных функций и графических методов

Как и при определении стехиометрического состава комплексов, исторически первыми методами расчета констант устойчивости были графические, основанные на использовании вспомогательных функций (табл. 9.3). Поскольку используемые при этом процедуры подробно описаны в руководствах [238–240, 244, 283, 284], мы остановимся лишь на тех подходах, которые до настоящего времени применяются в химии КХМК.

Таблица 9.3. Характеристики вспомогательных функций

| Обозначение | Название | Необходимые экспериментальные данные | Определение |
|------------------|---|--------------------------------------|---|
| \bar{n} | Функция образования Бьеррума | $t(M), t(Q), [Q]$ | $\bar{n} = \frac{t(Q) - [Q]}{t(M)}$ |
| φ_{Φ} | закомплексованность, функция Фронеуса | $t(M), [M]$ | $\varphi_{\Phi} = \frac{t(M)}{[M]}$ |
| F | функция Ледена | $t(M), [M], [Q]$ | $F = \frac{t(M) - [M]}{[M][Q]}$ или $F = \frac{t(M) - [M]}{[M]}$ |
| α_c | степень образования комплекса MQ_c | $t(M), [MQ_c]$ | $\alpha_c = \frac{[MQ_c]}{t(M)}$ |
| D | коэффициент распределения M между фазами I и II | $[M]^I, [M]^{II}$ | $D = \frac{[M]^{II}}{[M]^I}$ |

Весьма популярным долгое время был метод Скэтчарда [285]. При образовании единственного комплекса MQ выражение для функции образования имеет вид

$$\bar{n} = \frac{t(Q) - [Q]}{t(M)} = \frac{[MQ]}{[M] + [MQ]} = \frac{\beta \cdot [Q]}{1 + \beta \cdot [Q]}, \quad (9.41)$$

где β – константа устойчивости комплекса MQ. Это уравнение можно преобразовать к виду

$$\bar{n} = 1 - \frac{\bar{n}}{\beta \cdot [M]}. \quad (9.42)$$

Очевидно, что оно описывает линейную зависимость \bar{n} от $\bar{n}/[M]$, и по этой зависимости легко найти константу β . Следует заметить, что применение линейного метода наименьших квадратов для определения регрессионных коэффициентов зависимости (9.42) некорректно, поскольку в уравнении (9.42) нарушены важные предпосылки МНК (некоррелированность предикторов и откликов и точное задание предикторов) [286].

Полезной остается такая вспомогательная функция, как коэффициент распределения (D) сорбтива M между фазами I (раствором) и II (сорбентом). При расчете D обычно располагают сведениями об объеме фазы I, массе фазы II, общей концентрации (или количестве вещества) M в системе $t(M)$ и равновесной концентрации M в фазе раствора $[M]^I$. Если в фазе II образуется комплекс MQ, то по указанным данным легко найти его равновесную концентрацию $[MQ]^{II}$ и коэффициент распределения

$$D = [MQ]^{II} / [M]^I. \quad (9.43)$$

Пусть сорбцию M описывает уравнение изотермы Ленгмюра

$$\frac{[MQ]^{II}}{t(Q)} = \frac{\beta \cdot [Q]}{1 + \beta \cdot [Q]}, \quad (9.44)$$

где $t(Q)$ – общая концентрация центров связывания (сорбционная емкость). Это уравнение можно преобразовать к виду [161]

$$\frac{1}{D} = \frac{[M]^I}{[MQ]^{II}} = \frac{1}{\beta \cdot t(Q)} + \frac{1}{t(Q)} [M]^I. \quad (9.45)$$

Если зависимость $1/D$ от равновесной концентрации $[M]^I$ линейна, то по тангенсу угла наклона находят $1/t(Q)$, а по величине свободного члена – $1/\{\beta \cdot t(Q)\}$. Основное достоинство метода в том, что одновременно с константой β он позволяет определять $t(Q)$. Впрочем, и в данном случае нарушены основные предпосылки МНК, что делает рассчитанные коэффициенты не вполне надежными.

9.2.2. Численные методы параметрической идентификации

Компьютерно ориентированные численные методы, не зависящие от числа сортов и стехиометрического состава комплексов, являются основными при расчете констант устойчивости и факторов интенсивности. Подлежащие определению параметры θ находят как оценки, обращающие в минимум некоторый критерий U , зависящий от качества аппроксимации моделью экспериментальных данных:

$$|\theta\rangle = \arg \min U(\theta). \quad (9.46)$$

9.2.2.1. Выбор вида критериальной функции методом максимума правдоподобия

Каждый уверен в справедливости нормального закона: экспериментаторы – потому, что они думают, что это математическая теорема; математики – потому, что они думают, что это экспериментальный факт.

А. Пуанкаре

Я. Ридберг и Дж. Салливан [287] предложили при расчете констант равновесия в качестве критериальной функции использовать взвешенную сумму квадратов невязок:

$$U(\theta) = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (9.47)$$

где w_k – статистический вес k -го измерения, связанный с оценкой дисперсии $\sigma^2(\Delta_k)$, Δ_k – невязка между вычисленным (\hat{A}_k) и измеренным (A_k) значениями величины некоторого свойства равновесной системы:

$$\Delta_k = \hat{A}_k - A_k. \quad (9.48)$$

Такой выбор принят во всех шестидесяти важнейших компьютерных программах расчета параметров равновесий (1961 – 1996) [244, 248–252, 260, 262–264, 270, 283, 288, 289, 290]. Его можно обосновать, исходя из метода максимального правдоподобия [286, 291, 292] и сделав некоторые предположения о статистических свойствах обрабатываемых данных.

В методе максимума правдоподобия исследуют функцию правдоподобия $L(\theta)$. Эта функция должна быть такой, чтобы при заданных условиях эксперимента X_k , $k = 1, 2, \dots, N$, для произвольного вектора значений параметров θ значение $L(\theta)$ количественно характеризовало вероятность появления вектора откликов A , наблюдавшегося экспериментально. В качестве оценки максимального правдоподобия принимают такой вектор θ^* , при котором функция $L(\theta)$ достигает максимума.

Если измерения в различных экспериментальных точках независимы, функцию правдоподобия можно записать как

$$L(X_1, \dots, X_N; A_1, \dots, A_N; \theta) = \prod_{k=1}^N \varphi_k(X_k; A_k; \theta), \quad (9.49)$$

где φ_k – функция плотности вероятности k -го измерения. Представим результаты измерений в виде

$$A_k = \tilde{f}(X_k, \theta) + \varepsilon_k = \bar{A}_k + \varepsilon_k, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (9.50)$$

где \tilde{f} – некоторая функция, заданная с точностью до значений параметров θ ; ε_k – случайная погрешность измерения A_k , и предположим, что все погрешности ε_k независимы ($\text{cov}(\varepsilon_k, \varepsilon_l) = 0$ при $l \neq k$), имеют нулевое среднее и одинаковые дисперсии σ^2 .

В том случае, если погрешности ε_k распределены нормально, функция φ_k имеет вид:

$$\varphi(X_k; A_k; \theta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}\right) \times \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot [A_k - \bar{A}_k]^2\right). \quad (9.51)$$

Опустив в (9.51) постоянный множитель $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}\right)$ и подставив полученное выражение в формулу (9.49), приходим к следующей функции правдоподобия:

$$L(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N; A_1, \dots, A_N; \boldsymbol{\theta}) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N [A_k - \hat{A}_k]^2 \right\}. \quad (9.52)$$

Она принимает максимальное значение при значении $\boldsymbol{\theta}^*$, минимизирующем сумму квадратов невязок

$$U = \sum_{k=1}^N [\hat{A}_k - A_k]^2. \quad (9.53)$$

Статистические веса w_k вводят в критерий U , если дисперсии погрешностей ε_k неодинаковы; веса назначают как $w_k = 1/\sigma_k^2$, где σ_k^2 – дисперсия ε_k .

При справедливости сформулированных выше предположений оценки $\boldsymbol{\theta}^*$, обращающиеся в минимум критерий (9.53) (МНК-оценки), обладают следующими статистическими свойствами (для моделей, нелинейных по параметрам – лишь асимптотически, при $N \rightarrow \infty$) [286, 293]:

1. Математические ожидания МНК-оценок равны истинным значениям (оценки несмещенные):

$$E(\boldsymbol{\theta}^*) = \boldsymbol{\theta}_{\text{ист}}. \quad (9.54)$$

2. Дисперсия МНК-оценок наименьшая среди всех несмещенных оценок (оценки эффективные):

$$\sigma^2(\boldsymbol{\theta}_i^*) \leq \sigma^2(\boldsymbol{\pi}_i), \quad (9.55)$$

где $\boldsymbol{\pi}_i$ – произвольная линейная несмещенная оценка $(\boldsymbol{\theta}_{\text{ист}})_i$.

3. МНК-оценки состоятельные:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P\left(\left| \boldsymbol{\theta}_i^* - (\boldsymbol{\theta}_{\text{ист}})_i \right| < \gamma \right) = 1, \quad (9.56)$$

где P^* – вероятность события $*$, γ – произвольное малое положительное число.

4. Для правильной регрессионной модели несмещенная оценка остаточной дисперсии определяется как

$$s_0^2 = \frac{1}{N-z} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (9.57)$$

где z – число подгоночных параметров.

5. Вектор оценок $\boldsymbol{\theta}^*$ подчиняется многомерному нормальному распределению.
6. Взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \Delta_k$ распределены нормально с нулевым средним и единичной дисперсией.
7. Оценки s_0^2 и $\boldsymbol{\theta}^*$ являются независимыми случайными величинами.

Возникает, однако, вопрос: действительно ли справедливы сделанные выше предположения? Наибольшие опасения вызывают два постулата: об отсутствии погрешностей в значениях факторов \mathbf{X}_k , $k = 1, 2, \dots, N$, и о нормальном распределении погрешностей откликов ε_k . При наличии в \mathbf{X}_k погрешностей приходится переходить от регрессионного анализа к конфлюэнтному (подробнее см. п. 10.1 и публикации [294–296]). При распределении погрешностей ε_k , отличном от нормального, оптимальные свойства МНК-оценок не гарантированы.

Гипотезу о нормальном распределении погрешностей ε_k следовало бы проверить перед обработкой данных. Однако на практике такую статистическую проверку не выполняют (она требует многочисленных параллельных измерений в каждой точке плана эксперимента, что исключено по экономическим соображениям). Вместо строгого доказательства нормальности распределения ε_k обращаются к правдоподобным, на первый взгляд, рассуждениям.

Легко допустить, что каждая погрешность ε – сумма большого числа независимых ошибок δ_i ($\varepsilon = \sum_{i=1}^m \delta_i$), а вклад каждого из слагаемых δ_i мал. Если дисперсии ошибок σ_i^2 постоянны, то, согласно центральной предельной теореме (ЦПТ)¹ [291, 292], при числе слагаемых $m \rightarrow \infty$ распределение ε_k стремится к стандартному нормальному. Отсюда следует вывод: поскольку нормальный закон является предельным, причем во многих случаях достаточно нескольких слагаемых δ_i , чтобы распределение их суммы ε приблизилось к нормальному, то гипотезу о Гауссовском распределении ε и следует использовать при построении функции правдоподобия. Приведенные соображения, к сожалению, ничего не доказывают. Действительно, даже если предположить, что выполняются условия ЦПТ, скорость сходимости распределения $\varepsilon = \sum \delta_i$ к нормальному совершенно не обязательно высока. Так, если величины δ_i подчиняются распределению χ^2 , то и при 100 слагаемых распределение суммарной величины ε будет далеким от нормального [291]. Во-вторых, как указывает Хьюбер [298], требование о примерно равном вкладе всех слагаемых δ_i в суммарную погрешность ε часто не выполняется, и массивы экспериментальных данных содержат случайные выбросы («промахи»). Наконец, – и это самое главное, – уже более двадцати лет известно, что не только закон распределения Гаусса, но и закон распределения Лапласа может выступать в качестве предельного [299, 300]. В.И. Мудровым и В.Л. Кушко показано [299], что в том случае, когда суммарная погрешность измерения ε формируется как сумма большого числа независимых ошибок δ_i , но дисперсии последних σ_i^2 не постоянны, а колеблются вокруг некоторых значений σ_{i0}^2 , распределение ε подчиняется закону Лапласа с функцией плотности распределения

$$\varphi_{\text{Лаплас}}(\mathbf{X}_k; A_k; \boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{2\lambda} \exp\left\{-\frac{1}{\lambda} |A_k - \hat{A}_k|\right\}, \quad (9.58)$$

где λ – параметр закона распределения.

В этом случае метод максимума правдоподобия показывает, что оптимальные по статистическим свойствам оценки получаются не при минимизации суммы квадратов невязок (9.53), а при минимизации суммы модулей

$$L_1 = \sum_{k=1}^N |\hat{A}_k - A_k|. \quad (9.59)$$

Итак, в качестве предельных могут выступать и Гауссовский, и Лапласовский законы распределения, причем разница в условиях, формирующих эти законы, для экспериментатора практически неощутима.

До последнего времени на недостаточную обоснованность метода наименьших квадратов просто закрывали глаза, поскольку альтернативные методы параметрической идентификации намного сложнее в вычислительном отношении, а статистические свойства оценок параметров для методов, отличных от МНК, изучены значительно хуже. В настоящее время возможности вычислительной техники позволяют в полном объеме использовать подходы теории анализа данных и строить вычислительные алго-

¹ Формулировка Линдберга-Леви [297]: если $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_m$ – независимые случайные величины, имеющие один и тот же закон распределения со средним значением $E(\delta_i) = a$ и дисперсией $D(\delta_i) = \sigma^2$, то по мере роста m функ-

ция распределения случайной величины $\varepsilon(m) = \left\{ \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \delta_i - a \right\} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sqrt{m}} \right)^{-1}$ стремится к функции распре-

деления стандартного нормального закона. ЦПТ расширена на более общие случаи, когда распределения случайных слагаемых δ_i отличаются и не являются независимыми [291].

ритмы, устойчивые к нарушениям предпосылок МНК. Разработанный нами алгоритм на основе M -оценок Хьюбера рассмотрен ниже в гл. 10.

Поскольку МНК остается основой параметрической идентификации моделей комплексообразования, в настоящей главе рассмотрим важнейшие результаты, полученные при его использовании.

9.2.2.2. Построение критериальной функции: выбор свойства, аппроксимируемого моделью

На ранних этапах внедрения ЭВМ в практику параметрической идентификации компьютеры считали лишь дополнением к графическим методам и вспомогательным функциям [244, 250, 261, 301, 302], а первые компьютерные программы просто воспроизводили процедуры «ручного» счета. Оценки неизвестных констант устойчивости β_i , $i = 1, 2, \dots, p$, для серии комплексов MQ , MQ_2 , ..., MQ_p , находили минимизацией взвешенной суммы квадратов невязок

$$U(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{k=1}^N w_k \left(\hat{n}_k - \bar{n}_k \right)^2, \quad (9.60)$$

где $\boldsymbol{\beta}$ – вектор искомых констант. Алгоритмы и программы, основанные на минимизации критериального функционала (9.60), можно встретить и до настоящего времени [284, 303, 304]. Защитники такого подхода отдали немало сил, чтобы доказать его плодотворность (см., например, [305, 306]). На наш взгляд, применение вспомогательных функций стало анахронизмом уже полтора десятилетия назад. Во-первых, функция образования и ей подобные сконструированы для специальных планов эксперимента и не универсальны. Во-вторых, распределение погрешностей вспомогательных функций наверняка отличается от нормального, даже если распределение погрешностей первичных экспериментальных данных подчиняется закону Гаусса. В минимизируемую функцию следует подставлять не \bar{n} и ей подобные «вторичные концентрационные переменные», а непосредственно измеряемые величины.

Впервые такую замену осуществили представители школы Л.Г. Силлена в своей пионерской программе LETAGROP [307]. Эта программа обрабатывала кривые рН-метрического титрования по известным в каждой точке кривой общим (аналитическим) концентрациям ионов водорода $t(\text{H})$, комплексообразователя $t(\text{M})$, лиганда $t(\text{Q})$ и рН. Значения $t(\text{M})$, $t(\text{Q})$ и рН считали известными точно, а $t(\text{H})$ аппроксимировали моделью. Неизвестные константы β_i оценивали, минимизируя методом Ньютона критериальную функцию (9.47), в которой невязки $\Delta_k = \hat{t}(\text{H})_k - t(\text{H})_k$. При расчетах необходимые производные $\|\partial U / \partial \beta_i\|$, $\|\partial^2 U / \partial \beta_i \partial \beta_j\|$ вычисляли численно как отношения конечных приращений функции и ее аргументов. Подобной стратегии следовали и в популярной программе SCOGS [308, 309]. Выбирая $t(\text{H})$ (а не рН) в качестве величины, подгоняемой моделью, стремились к максимально простому аналитическому вычислению производных $\|\partial U / \partial \beta_i\|$ (программы MINIQUAD [310] и В.О. Круглова и А.А. Бугаевского [311]). Если же потребовать, чтобы выбор аппроксимируемого свойства возможно более полно соответствовал модели погрешностей эксперимента, следует учесть, что общие концентрации компонентов можно задать практически без погрешностей, а точность измерения характеристик равновесной системы (в частности, рН) ограничена. Следовательно, именно значения рН должны выступать в качестве величин, аппроксимируемых моделью, а для расчета неизвестных констант равновесия нужно минимизировать критерий

$$U(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{k=1}^N w_k (p\hat{\text{H}}_k - p\text{H}_k)^2. \quad (9.61)$$

Такое усовершенствование подхода стало возможным после того, как А.А. Бугаевский и соавт. [275, 312, 313] и И. Надьпал и соавт. [314] получили формулы для аналитического расчета производных равновесных концентраций по константам равновесия. На этой основе во многих программах (например, K-1 [315], SUPERQUAD [263], COT [316], SOLEX [316]) были использованы быстрые алгоритмы оптимизации второго и квазивторого порядков для минимизации критериальных функций, сконструированных с учетом особенностей эксперимента в методах потенциометрии, растворимости, распределения и т.п.:

$$U(\beta) = \sum_{k=1}^N w_k ([\widehat{M}]_k - [M]_k)^2, \quad (9.62)$$

$$U(\beta) = \sum_{k=1}^N w_k \left\{ \left(\sum_{i=1}^S \alpha_i [L_i] \right)^{\text{вычислено}} - \left(\sum_{i=1}^S \alpha_i [L_i] \right)^{\text{эксперимент}} \right\}^2, \quad (9.63)$$

где α_i – известные факторы интенсивности.

При обработке данных многоволновой спектрофотометрии функцию U обычно задавали [244, 261, 317] в виде

$$U(\beta, E) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} (\widehat{A}_{lk} - A_{lk})^2, \quad (9.64)$$

где E – матрица неизвестных факторов интенсивности α_{li} . В критерии (9.64) всем измерениям приписаны одинаковые (единичные) статистические веса.

По мере усовершенствования экспериментальной техники исследователям все чаще удавалось регистрировать не одно свойство равновесной системы, а набор свойств. Поэтому актуальной становилась совместная обработка результатов измерения нескольких свойств системы, скажем, данных потенциометрии с набором электродов, селективных к реагентам M_x , $x = 1, 2, \dots, n_m$, где n_m – число электродов. В.П. Новиков, О.А. Раевский [318], Л. Зекани и И. Надьпал (программа PSEQUAD) [262], А. Костровицки и А. Ливо (программа DECFAM) [319] для расчета констант равновесия минимизировали функционал

$$U_{\text{общ}} = \sum_{x=1}^{n_m} \widetilde{w}_x U_x, \quad (9.65)$$

где \widetilde{w}_x – вес x -го измеряемого свойства, для каждого x

$$U_x = \sum_{k=1}^N w_k \{ (p\widehat{M}_x)_k - (pM_x)_k \}^2. \quad (9.66)$$

Однозначного суждения по поводу объединения в одном критерии (9.66) функций, опирающихся на разные экспериментальные методы, нет. Достоинством подхода можно считать автоматическое согласование оценок β_i , получаемых по результатам разнотипных экспериментов. Недостатки связаны с тем обстоятельством, что различные экспериментальные методы обладают неодинаковой чувствительностью к вкладу тех или иных химических форм в измеряемое свойство. Как результат, модели, найденные при раздельной обработке данных разных экспериментов, зачастую не совпадают. При совместной же обработке общая модель усложняется. Кроме того, веса \widetilde{w}_x приписываются различным методам совершенно произвольно. Мы готовы согласиться с авторитетным мнением П. Гэнса, А. Сабатини и А. Вакка [264], полагавших, что совместная обработка данных различных экспериментальных методов порождает вопросов больше, чем решает, и в практике параметрической идентификации такому подходу нужно следовать с большой осторожностью.

9.2.2.3. Назначение статистических весов

В критериальных функциях статистические веса w_k следует назначать, руководствуясь моделью погрешностей экспериментальных данных. При этом, строго говоря, необходимо располагать сведениями о виде и значениях параметров многомерного (по числу измеряемых свойств и контролируемых условий) закона распределения погрешностей. На практике такая информация экспериментатору недоступна, он вынужден довольствоваться оценками абсолютной и относительной погрешностей измеряемых величин и применять при назначении весов упрощенные модели экспериментальных погрешностей.

Считают, что: 1) измерения свободны от систематических погрешностей; 2) случайные погрешности измерения различных свойств и в различных экспериментальных точках независимы и 3) параметры, задающие общие концентрации компонентов, заданы точно. В этом случае статистические веса назначают [244] как

$$w_k = 1/s^2(\Delta_k), \quad (9.67)$$

где $s(\Delta_k)$ – среднее квадратическое отклонение невязки Δ_k .

В каждом экспериментальном методе величины $s(\Delta_k)$ оценивают по-своему. Так, если измеряемое свойство A – линейная комбинация равновесных концентраций (4.1) (методы растворимости, распределения, ядерной магнитной релаксации), невязки $\Delta_k = \widehat{A}_k - A_k$. Полагая, что все измерения выполнены с одинаковой относительной погрешностью s_r и применяя правило переноса погрешностей [320], приходим к выражениям:

$$s^2(\Delta_k) = \left(\frac{\partial \Delta_k}{\partial A_k} \right)^2 s_{A_k}^2 = s_{A_k}^2, \quad (9.68)$$

$$s_{A_k} = A_k \cdot s_r, \quad (9.69)$$

$$w_k = \frac{1}{A_k^2} \cdot \frac{1}{s_r^2}. \quad (9.70)$$

При потенциометрических измерениях величин рМ считают постоянной их абсолютную погрешность s_{abs} . В этом случае

$$\Delta_k = \widehat{pM}_k - pM_k, \quad (9.71)$$

$$s^2(\Delta_k) = s_{pM_k}^2 = s_{abs}^2, \quad (9.72)$$

$$w_k = 1/s_{abs}^2. \quad (9.73)$$

Формулы для назначения весов при учете нескольких возможных источников погрешностей выведены в работах [273, 321].

Как указано выше, при обработке данных многоволновой спектрофотометрии ради упрощения расчетных алгоритмов всем измерениям обычно приписывали одинаковые веса. Кроме того, сказывалась нехватка информации о реальном распределении погрешностей спектрофотометрических измерений. В последние годы, однако, появляются работы, в которых и для спектрофотометрических данных используются неединичные веса. Так, авторы программы HYPERQUAD [264] считали одинаковой относительную погрешность измерений и задавали критериальную функцию в виде

$$U(\beta, \alpha) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L \frac{(\widehat{A}_{lk} - A_{lk})^2}{A_{lk}^2}. \quad (9.74)$$

9.2.2.4. Методы минимизации критериальной функции

Для расчета непрерывных переменных α_{li} и β_i минимизируют выбранную критериальную функцию.

Подходы к расчету констант устойчивости β_i и факторов интенсивности α_{li} существенно различаются. Если измеряемое свойство A – линейная комбинация равновесных концентраций, то значения A линейно зависят от α_{li} и нелинейно – через равновесные концентрации – от β_i . Поэтому расчет α_{li} целесообразно выполнять линейными методами оптимизации, а для нахождения β_i приходится обращаться к итеративным нелинейным методам. Такой подход, в настоящее время ставший общепринятым, впервые был реализован Л.Г. Силленом и соавт. в программе LETAGROP-SPEFO [261]. На каждой итерации значения β_i и α_{li} вычисляют отдельно:

1. Зафиксировав β_i , рассчитывают (обычно линейным МНК) неизвестные факторы интенсивности:

$$E = |\alpha_{li}\rangle = A \cdot C^T (C \cdot C^T)^{-1}. \quad (9.75)$$

2. Не уточняя α_{li} , находят новые оценки β_i и, если не достигнута сходимость алгоритма по β_i , переходят к новой итерации.

К настоящему времени описано более сорока различных алгоритмов уточнения β_i (см., например [244, 248, 250, 252, 260, 263, 264, 273, 283, 288, 307, 309, 310]), многие из которых сопоставлены в известных руководствах [250, 251, 283]. В настоящей работе ограничимся обсуждением лишь вопросов, важных для дальнейшего изложения. Для простоты примем, что измерения выполнены для одной аналитической позиции и факторы интенсивности всех реагентов известны точно.

Компьютерно реализованные алгоритмы параметрической идентификации можно разделить на три группы: методы нулевого, первого и второго (квазивторого) порядка (не требующие вычисления производных минимизируемой функции по искомым параметрам; вычисляющие первые; вычисляющие вторые производные) [322].

Исторически первым был алгоритм «картографирования ям» («pit-mapping»), метод нулевого порядка, Л.Г. Силлен и соавт., программа LETAGROP [250, 307]. В этом алгоритме функцию $U(\beta)$ аппроксимировали гиперпараболоидом в многомерном пространстве. Для пробного значения параметров β_c (центр поиска) оценивали $U(\beta_c)$ и $U(\beta_c \pm \Delta\beta)$. Координаты, при которых находили наименьшее значение U , становились новым центром поиска. Уточнение β проводили до тех пор, пока удавалось выбрать такой новый центр. При минимизации критериев U овражного типа, а также при задании слишком больших шагов $\Delta\beta$ алгоритм терял сходимость к локальному минимуму. В дальнейших модификациях этот недостаток алгоритма был частично исправлен: вектор поправок $\Delta\beta$ вычисляли так, чтобы он был параллелен направлению оврага [250, 307]. Если в ходе итераций какие-либо из уточняемых констант устойчивости принимали отрицательными значения, их приравнивали нулю, исключая тем самым соответствующий комплекс из модели.

В некоторых программах использовали и другой метод нулевого порядка – метод деформируемого многогранника (симплекса) [250, 323, 324]. Симплексом называют правильный многогранник, образованный путем соединения отрезками прямых линий $p + 1$ точек (вершин многогранника), упорядоченных таким образом, чтобы для критериальной функции выполнялись условия $U_1 \leq U_2 \leq \dots \leq U_{p+1}$. При $p = 2$ симплекс – это треугольник, при $p = 3$ – пирамида. На каждой итерации текущий многогранник заменяется новым: точка x_{p+1} с наибольшим значением функции заменяется другой. Для $p = 2$ работу алгоритма легко представить наглядно (рис. 9.5).

Градиентные методы (антиградиента, скорейшего спуска, сопряженных градиентов) [323, 327] основаны на том, что в произвольной точке β_c вектор градиента \mathbf{g} функции U направлен в сторону возрастания U . В простейшем случае, минимизируя U , изменяют значения компонент вектора β_c в направлении антиградиента:

$$\beta^+ = \beta_c - \lambda \cdot \mathbf{g}(\beta_c), \quad (9.76)$$

где $0 < \lambda \leq 1$ – длина шага. Движение в пространстве параметров продолжают до тех пор, пока норма вектора $|\beta^+ - \beta_c|$ не станет меньше заданной малой величины. Градиентные методы могут сравнительно быстро прийти в окрестность минимума U . Однако если вблизи минимума функция имеет овражный характер, алгоритм, не останавливаясь, блуждает вокруг этого минимума.

Наибольшее распространение в современных методах параметрической идентификации получили методы второго (квазивторого) порядка [323, 327, 328]. Важнейший из них – метод Ньютона. Его можно обосновать, рассмотрев квадратичную аппроксимацию функции $U(\beta)$. Примем, что в окрестности некоторой точки β_c функция U непрерывно дифференцируема, и разложим ее в ряд Тейлора:

$$U(\beta) = U(\beta_c) + \mathbf{g}^T (\beta - \beta_c) + \frac{1}{2} (\beta - \beta_c)^T \mathbf{H} (\beta - \beta_c) + \dots, \quad (9.77)$$

где \mathbf{g} – вектор градиента $\left\| \frac{\partial U}{\partial \beta_i} \right\|$, \mathbf{H} – матрица Гессе производных $\left\| \frac{\partial^2 U}{\partial \beta_i \partial \beta_j} \right\|$ размером $p \times p$, производные вычислены в точке β_c . Компоненты вектора \mathbf{g} находят как

$$g_i = \frac{\partial U}{\partial \beta_i} = 2 \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k \frac{\partial \Delta_k}{\partial \beta_i} \quad (9.78)$$

или, в матричной форме,

$$\mathbf{g} = 2 \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \Delta, \quad (9.79)$$

где \mathbf{W} – диагональная матрица статистических весов w_k размером $N \times N$, Δ – вектор невязок Δ_k , \mathbf{J} – матрица Якоби производных $\partial \Delta_k / \partial \beta_i$. Оставляя в разложении (9.77) три первых слагаемых, ищут вектор $\Delta \beta = \beta - \beta_c$, обращающий в минимум квадратичную форму

$$\Phi(\Delta \beta) = \mathbf{g}^T \Delta \beta + \frac{1}{2} (\Delta \beta)^T \mathbf{H} (\Delta \beta). \quad (9.80)$$

Поскольку $\Delta \beta = \beta - \beta_c$ – стационарная точка функции $\Phi(\Delta \beta)$, справедливо равенство

$$\mathbf{H} \cdot \Delta \beta = -\mathbf{g} = -2 \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \Delta, \quad (9.81)$$

т.е.

$$\sum_{i=1}^p \frac{\partial g_i}{\partial \beta_j} \Delta \beta_j = -g_i, \quad j = 1, 2, \dots, p. \quad (9.82)$$

Матрицу Гессе находят по формуле

$$H_{ij} = 2 \sum_{k=1}^N w_k \left[\frac{\partial \Delta_k}{\partial \beta_i} \cdot \frac{\partial \Delta_k}{\partial \beta_j} + \Delta_k \frac{\partial^2 \Delta_k}{\partial \beta_i \cdot \partial \beta_j} \right]. \quad (9.83)$$

Выражение (9.81) эквивалентно формуле

$$\mathbf{B} \cdot \Delta \beta = -\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \Delta, \quad (9.84)$$

где

$$\mathbf{B} = \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{F} = (1/2) \mathbf{H}, \quad (9.85)$$

\mathbf{F} – матрица размером $p \times p$ с элементами

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k \frac{\partial^2 \Delta_k}{\partial \beta_i \partial \beta_j} = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k \frac{\partial^2 A_k}{\partial \beta_i \partial \beta_j}. \quad (9.86)$$

В методе Ньютона для расчета вектора поправок $\Delta \beta$ решают систему нормальных уравнений

$$\Delta \beta = -B^{-1} \cdot J^T \cdot W \cdot \Delta. \quad (9.87)$$

Будь $U(\beta)$ полиномом второй степени, движение от текущего значения β_c по вектору $\Delta \beta$ сразу, за один шаг привело бы в точку минимума. Для других функций введение поправок $\Delta \beta$

$$\beta^+ = \beta_c + \lambda \cdot \Delta \beta, \quad (9.88)$$

где λ – длина шага, лишь уменьшает значение критерия U , но не приводит в ее минимум. Полагая $\beta_c := \beta^+$, переходят к следующей итерации; расчеты продолжают до сходимости.

Укажем некоторые важные характеристики метода Ньютона.

- Если матрица Гессе в точке минимума β^* положительно определена, а начальное приближение β_0 лежит достаточно близко к β^* , то метод Ньютона сходится с квадратичной скоростью¹.
- Если квадратичная аппроксимация $\Phi(\Delta \beta)$ в окрестности точки β_c плохо воспроизводит поведение функции $U(\beta)$, может наблюдаться расходимость итераций.
- Функция $\Phi(\Delta \beta)$ не имеет стационарных точек (в том числе конечной точки минимума) в случае неположительно определенной матрицы Гессе H .
- При $\lambda = 1$ шаг вдоль Ньютоновского направления может привести к возрастанию U (хотя при этом достигается минимум аппроксимирующей функции $\Phi(\Delta \beta)$!).

Алгоритмы, построенные на основе метода Ньютона, но компенсирующие его недостатки, называют модифицированными методами Ньютона. Из модифицированных методов Ньютона при параметрической идентификации моделей комплексообразования чаще других использовали алгоритм Левенберга–Марквардта [323]. Если в ходе итераций в точке β_c матрица H стала неположительно определенной, ее модифицируют:

$$\tilde{H} = H + \alpha \cdot I, \quad (9.89)$$

где α – некоторое число, I – единичная матрица. Новую положительно определенную матрицу \tilde{H} используют вместо H в формуле (9.85). При $\alpha \rightarrow \infty$ алгоритм находит направление минимизации, параллельное вектору антиградиента $-g$.

В эпоху, когда ресурсы компьютеров были весьма ограниченными, метод Ньютона казался неэкономным, особенно при необходимости обрабатывать массивы данных, содержащие сотни или тысячи измерений. Основные затраты ресурсов ЭВМ связаны с расчетом вторых производных, и метод Ньютона модифицировали таким образом, чтобы упростить (пусть и за счет точности) их оценивание. Основным квазиньютоновским алгоритмом является метод Гаусса–Ньютона [286, 323], внедренный впервые в практику параметрической идентификации моделей комплексообразования Я. Ридбергом [329]. В методе Гаусса–Ньютона полагают, что в окрестности минимума невязки Δ_k и кривизна функции $U(\beta)$ малы, и приравнивают нулю элементы матрицы F (см. уравнение (9.86)). Скорость сходимости метода близка к квадратичной, а затраты ресурсов ЭВМ значительно меньше, чем в методе Ньютона.

Еще одним квазиньютоновским методом, нашедшем применение при расчете констант устойчивости, стал алгоритм Дэвидона–Флетчера–Пауэлла [250, 330]. В нем так же, как и в методе Гаусса–Ньютона, точную оценку матрицы Гессе заменяют при-

¹ На каждой итерации число верных цифр в компонентах искомого вектора β примерно удваивается (при линейной скорости сходимости каждая следующая правильная цифра требует в среднем трех итераций) [323].

ближенной. Пусть на k -й итерации известна аппроксимация $\tilde{\mathbf{H}}_k$ матрицы Гессе (исходное приближение $\tilde{\mathbf{H}}_0$ обычно полагают равным единичной матрице). Переходя от k -й к $(k+1)$ -й итерации, оценку матрицы Гессе уточняют:

$$\tilde{\mathbf{H}}_{k+1} = \tilde{\mathbf{H}}_k + \tilde{\mathbf{B}}_k, \quad (9.90)$$

где поправочная матрица

$$\tilde{\mathbf{B}}_k = -\frac{1}{(\Delta\beta_k)^T \tilde{\mathbf{H}}_k (\Delta\beta_k)} \tilde{\mathbf{H}}_k (\Delta\beta_k) (\Delta\beta_k)^T \tilde{\mathbf{H}}_k \frac{1}{\mathbf{y}_k^T (\Delta\beta_k)} \mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T + (\Delta\beta_k)^T \tilde{\mathbf{H}}_k (\Delta\beta_k) \boldsymbol{\mu}_k \boldsymbol{\mu}_k^T, \quad (9.91)$$

$\mathbf{y}_k = \mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k$ - приращение градиента на $(k+1)$ -й итерации,

$$\boldsymbol{\mu}_k = \frac{1}{\mathbf{y}_k^T (\Delta\beta_k)} \mathbf{y}_k - \frac{1}{(\Delta\beta_k)^T \tilde{\mathbf{H}}_k (\Delta\beta_k)} \tilde{\mathbf{H}}_k (\Delta\beta_k). \quad (9.92)$$

Метод обеспечивает сохранение положительной определенности матрицы Гессе при итерациях и не требует расчета вторых производных $\frac{\partial^2 U}{\partial \beta_i \partial \beta_j}$. Впрочем, скорость сходимости метода к решению является линейной.

Программы по расчету констант равновесия используют как стандартные версии методов, так и их специальные модификации. Опыт эксплуатации различных поколений программ показал, что единственно оптимального метода предложить нельзя. Методы нулевого порядка слишком медленны, градиентные методы, быстро сходящиеся вдали от решения, вблизи минимума (особенно если функция имеет овражный характер) становятся неэффективными. Наиболее успешно работает модифицированный метод Ньютона и квазиньютоновские методы, но и при их численной реализации выявлены проблемы, прежде всего необходимость выбирать начальные оценки параметров вблизи искомого решения [250].

Для успешного расчета параметров равновесий необходимо использовать не один метод, а их комбинацию. Более того, предлагают минимизацию критериальной функции вести интерактивно, в диалоге «человек-компьютер» [331]. К сожалению, такой методологически правильной рекомендации весьма затруднительно следовать при массовой обработке экспериментальных данных, в особенности если ее осуществляет специалист-химик, далекий от вычислительной проблематики.

9.3. Оценка адекватности модели

Найдя минимум $\boldsymbol{\theta}^*$ критериального функционала U в пространстве параметров, исследователь переходит к оценке адекватности модели. Проверить адекватность модели – значит установить, описывает ли найденная модель экспериментальные данные с учетом погрешности их измерения.

Критерии проверки адекватности делят на глобальные и локальные. Первые используют обобщенные характеристики качества аппроксимации эксперимента, вторые исследуют невязки в различных областях плана эксперимента.

9.3.1. Критерии χ^2 и F

Это глобальные критерии. Если взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \Delta_k$ представляют собой независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и единичной дисперсией, то такая случайная величина, как остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad f = N - z, \quad (9.93)$$

распределена как χ^2/f с f степенями свободы и математическим ожиданием 1 [292, 332]. Если остаточная дисперсия чрезмерно велика, модель не адекватна эксперименту; очень малая величина s_0^2 свидетельствует о переоценке уровня экспериментальных погрешностей. Модель считают адекватной, если выполняется двойное неравенство

$$\chi_f^2(1-\alpha/2) < \chi_{\text{эксп}}^2 = s_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha/2), \quad (9.94)$$

где $\chi_f^2(1-\alpha/2)$, $\chi_f^2(\alpha/2)$ – это 100(1- $\alpha/2$) и 100($\alpha/2$)-процентные точки распределения χ^2 для f степеней свободы при заданном уровне значимости α (обычно 0.10 или 0.05) [333]. Если приемлемы любые модели с s_0^2 порядка единицы или меньше, проверяют справедливость неравенства

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = s_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha). \quad (9.95)$$

Соотношения (9.94), (9.95) точны только для моделей, линейных по параметрам. Однако их применяют и для моделей комплексообразования, но считают, что уровень значимости α задан лишь приближенно.

Адекватность модели проверяют и с помощью F -критерия, сравнивая остаточную дисперсию s_0^2 с независимой выборочной оценкой s^2 дисперсии свойства A [266, 293]. Чтобы найти s^2 , необходимо выполнить повторные измерения в одной или нескольких точках плана эксперимента. Дисперсию s^2 находят по результатам n параллельных измерений свойства A как

$$s^2 = \frac{w}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2, \quad (9.96)$$

где w – статистический вес \bar{A} , рассчитанный так же, как и для других измеренных A_k . Тогда случайная величина

$$F = \frac{s_0^2}{s^2} \quad (9.97)$$

подчиняется F -распределению с числом степеней свободы $\nu_{\text{ост}} = N - z$ и $\nu_0 = n - 1$ [332, 333]. Если при заданном уровне значимости α справедливо неравенство

$$F < F_{\text{табл}}(\alpha; \nu_{\text{ост}}; \nu_0), \quad (9.98)$$

где $F_{\text{табл}}$ – 100 α -процентная точка F -распределения для числа степеней свободы $\nu_{\text{ост}}$ и ν_0 [333], модель признают адекватной эксперименту. Если значение s^2 принимают априорно (при правильно назначенных статистических весах $s^2 = 1$), то $\nu_0 = \infty$, а F -критерий совпадает с критерием χ^2 .

9.3.2. Коэффициент асимметрии, эксцесс, средний остаток и среднее модулей остатков

Зная величины взвешенных невязок $\xi_k = w_k^{1/2} \Delta_k$, для распределения остатков легко найти выборочные оценки коэффициента асимметрии

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}_3 / (\tilde{\mu}_2)^{3/2}, \quad (9.99)$$

где $\tilde{\mu}_2$ и $\tilde{\mu}_3$ – центральные моменты распределения остатков ξ_k (второй – дисперсия – и третий соответственно), эксцесса

$$\gamma_2 = \tilde{\mu}_4 / (\tilde{\mu}_2)^2 - 3, \quad (9.100)$$

где $\tilde{\mu}_4$ – четвертый центральный момент, среднего значения взвешенных остатков

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N w_k^{1/2} \Delta_k \quad (9.101)$$

и среднего значения модулей взвешенных остатков

$$\tilde{\Delta} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left| w_k^{1/2} \Delta_k \right|. \quad (9.102)$$

Для расчета выборочных моментов используют формулы

$$\tilde{\mu}_3 = \mu'_3 - \mu'_2 \mu'_1 + 2(\mu'_1)^3, \quad (9.103)$$

$$\tilde{\mu}_4 = \mu'_4 - 4\mu'_3 \mu'_1 + 6\mu'_2 (\mu'_1)^2 - 3(\mu'_1)^4, \quad (9.104)$$

где

$$\mu'_j = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (\xi_k)^j. \quad (9.105)$$

При нормальном распределении ξ_k с нулевым средним и единичной дисперсией математические ожидания указанных случайных величин составляют [333]:

$$M(\tilde{A}) = M(\gamma_2) = M(\bar{\Delta}) = 0, \quad M(\tilde{\Delta}) = \sqrt{2/\pi} = 0.798. \quad (9.106)$$

Для проверки адекватности модели выборочные значения \tilde{A} , γ_2 , $\bar{\Delta}$ и $\tilde{\Delta}$ сравнивают с процентными точками распределения соответствующих статистик (табл. 9.4–9.6) [333]. Модель признают адекватной, если для заданного уровня значимости α выборочные оценки меньше своих 100α -процентных точек.

Таблица 9.4. Процентные точки распределения статистики $\tilde{\Delta}$

| Число наблюдений | 100 α , % | | |
|------------------|------------------|------|------|
| | 1 | 5 | 10 |
| 11 | 0.94 | 0.91 | 0.89 |
| 16 | 0.92 | 0.89 | 0.87 |
| 21 | 0.90 | 0.88 | 0.86 |
| 26 | 0.89 | 0.87 | 0.86 |
| 31 | 0.88 | 0.86 | 0.85 |
| 36 | 0.88 | 0.86 | 0.85 |
| 41 | 0.87 | 0.85 | 0.84 |
| 46 | 0.87 | 0.85 | 0.84 |
| 51 | 0.86 | 0.85 | 0.84 |
| 71 | 0.85 | 0.84 | 0.83 |
| 101 | 0.85 | 0.83 | 0.83 |
| 201 | 0.83 | 0.82 | 0.82 |
| ∞ | 0.81 | 0.81 | 0.81 |

9.3.3. Локальные критерии адекватности

Замечено, что в ряде случаев модель, по глобальным критериям признанная адекватной, в некоторых областях плана эксперимента неудовлетворительно описывает результаты измерений. Более тонкую диагностику обеспечивают основанные на исследовании взвешенных невязок $\xi_k = w_k^{1/2} \Delta_k$ локальные критерии. Проверяя адекватность с их помощью, строят зависимость ξ_k от величин \tilde{A}_k . Примеры зависимостей ξ_k от \tilde{A}_k для адекватной и неадекватных моделей приведены на рис. 9.6–9.9.

Таблица 9.5. Процентные точки распределения статистики \tilde{A}

| Число наблюдений | 100 α , % | |
|------------------|------------------|------|
| | 1 | 5 |
| 25 | 1.06 | 0.71 |
| 30 | 0.98 | 0.66 |
| 35 | 0.92 | 0.62 |
| 40 | 0.87 | 0.59 |
| 50 | 0.79 | 0.53 |
| 70 | 0.67 | 0.49 |
| 100 | 0.57 | 0.39 |
| 150 | 0.46 | 0.32 |
| 200 | 0.40 | 0.28 |
| 400 | 0.285 | 0.20 |
| 1000 | 0.18 | 0.13 |

Таблица 9.6. Процентные точки распределения статистики γ_2

| Число наблюдений | 100 α , % | |
|------------------|------------------|------|
| | 1 | 5 |
| 50 | 1.92 | 1.01 |
| 100 | 1.40 | 0.77 |
| 200 | 0.98 | 0.57 |
| 300 | 0.79 | 0.47 |
| 500 | 0.60 | 0.37 |
| 1000 | 0.41 | 0.26 |

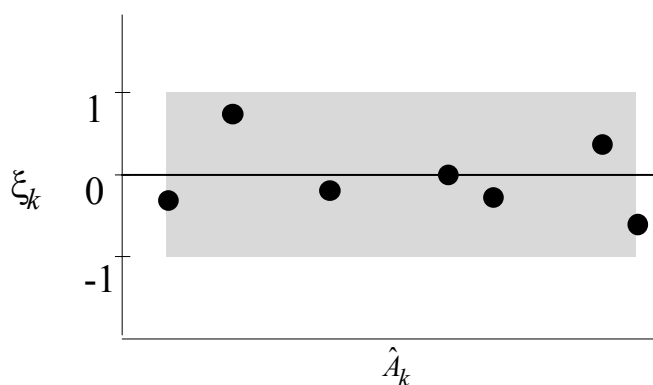


Рис. 9.6. Локальные критерии адекватности для адекватной модели.

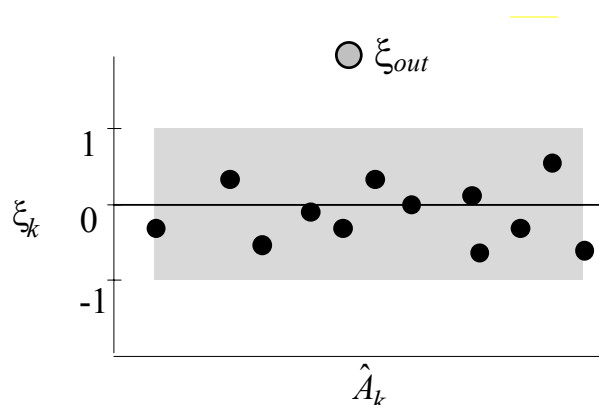


Рис. 9.7. Визуализация резко выпадающего наблюдения.

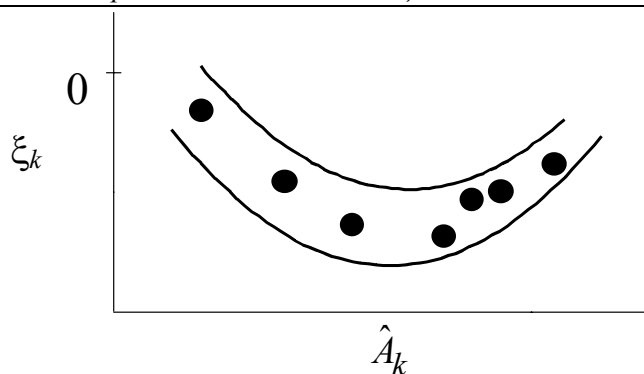


Рис. 9.8. Систематический характер взвешенных невязок ξ_k для неполной модели.

Визуальный анализ остатков помогает обнаружить а) резко выпадающие измерения (часто таковыми являются промахи); б) неполноту модели и в) ошибки в модели экспериментальных погрешностей и назначении весов. Наблюдение A_{out} считают промахом, если соответствующая невязка ξ_{out} намного превосходит невязки ξ_k в соседних точках (точка ξ_{out} на рис. 9.7).

Промахи стараются из обрабатываемых данных исключить. Однако даже при использовании статистических критериев остается опасность неправомерно отбросить верное наблюдение или, наоборот, оставить в данных промах. Известно также [298], что далеко не всегда грубый промах проявляет себя в наибольшей невязке ξ_{out} . В связи с этим отбраковка выпадающих наблюдений на основе локальных критериев требует большой осторожности.

Более надежно обнаруживают локальные критерии неполноту модели (рис. 9.8). Если исключить возможность систематических погрешностей, то наличие области плохой аппроксимации эксперимента ($|\xi_k| \gg 1$) с систематическим характером ξ_k можно расценивать как однозначный признак неучета в модели значимых химических форм. Выявление таких областей – основа для пополнения модели новыми комплексом в методе последовательной коррекции пробных моделей.

Визуализация остатков позволяет найти ошибки в назначении статистических весов [334]. Можно столкнуться со следующими ошибками: погрешность измерений занижена (веса велики), завышена (веса малы) или неверно учтена зависимость погрешностей от величин A_k . Рис. 9.9 иллюстрирует последний случай: веса w_k были назначены как

$$w_k = \frac{1}{A_k^2} \cdot \frac{1}{s_r^2}, \quad (9.107)$$

где s_r – относительная погрешность измерения A_k , одинаковая для всех A_k . На самом же деле при малых A_k погрешность $s_r^* > s_r$, а при больших A_k $s_r^* < s_r$.

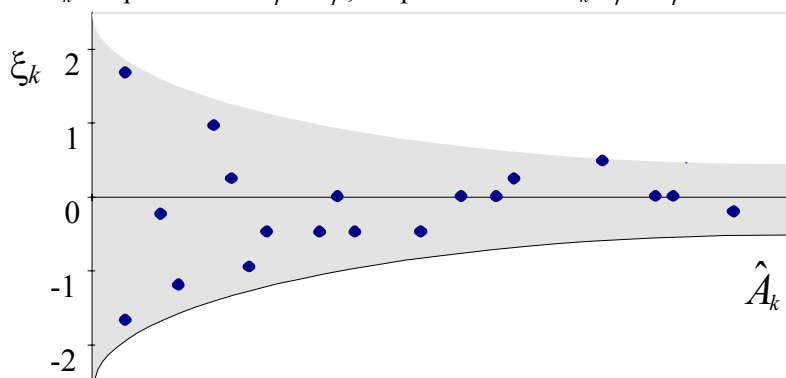


Рис. 9.9. Локальные критерии адекватности при изменении s_r с ростом \hat{A}_k .

9.4. Проблемы единственности решений и избыточности моделей

Пусть найдены значения параметров θ^* , соответствующие минимуму минимизируемого функционала, и построенная модель оказалась адекватной эксперименту. Теперь предстоит выяснить, не является ли модель избыточной, и не существуют ли другие адекватные модели.

В пространстве параметров в некоторой окрестности точки θ^* существует замкнутая «область безразличия» $\delta\theta^*$ [335]. Все модели с параметрами, лежащими внутри этой области, также адекватны эксперименту. Построение области $\delta\theta^*$ при наличии развернутой информации о погрешностях измерений – рутинная операция прикладной математической статистики [266, 292]. Для поиска $\delta\theta^*$ используют ковариационную матрицу параметров $D(\theta^*)$ (см. п. 9.5.1). Множественность решений, связанную с наличием случайных погрешностей в экспериментальных данных, называют стохастической [335].

Интереснее другой тип множественности решений – детерминированная неединственность [335], подразумевающая существование по крайней мере двух различных наборов параметров θ , одинаково хорошо (с учетом экспериментальных погрешностей) описывающих результаты измерений. Детерминированная неединственность возникает, если минимизируемый критерий $U(\theta)$ имеет в пространстве искомых параметров несколько изолированных минимумов (рис. 9.10). Обнаружить наличие нескольких локальных минимумов часто помогает повторение процесса минимизации, начиная с далеких друг от друга начальных оценок θ^0 .

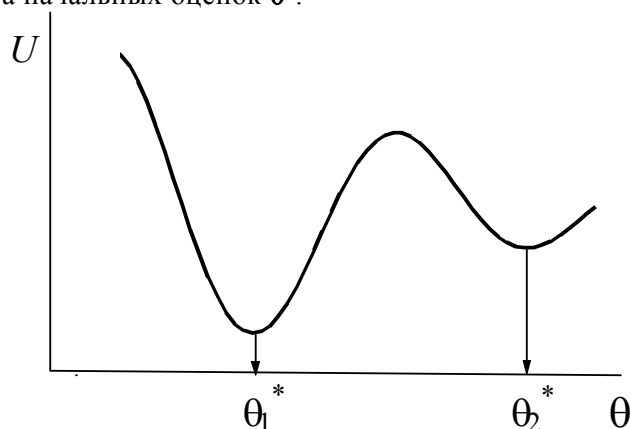


Рис. 9.10. Детерминированная неединственность модели при наличии нескольких локальных минимумов минимизируемого критерия.

При моделировании равновесий легко столкнуться с детерминированной неединственностью решений [273, 336–338]. Рассмотрим характерный пример из работ [273, 336], авторы которых по данным рН-метрического титрования построили две адекватные модели комплексообразования в системе Cu^{2+} -dl-лизин (HL). Каждая из моделей содержала четыре вида комплексов (табл. 9.7).

Предпочесть одну из моделей другой на основе данных рН-метрического эксперимента невозможно. Для дискриминации моделей необходимы дополнительные измерения, связанные с переходом к другому диапазону общих концентраций компонентов [337] и/или измерению других свойств системы [336]. В рассматриваемом примере помогло привлечение нового экспериментального метода. Расчеты равновесного состава показывали, что в щелочной области для моделей 1 и 2 существенно различаются величины $p\text{Cu}$ (рис. 9.11) [273]. Следовательно, перспективным для дискриминации моделей выглядит $p\text{Cu}$ -метрическое титрование. Его результаты позволили найти объединенную модель с пятью комплексами (табл. 9.7) [273].

Таблица 9.7. Модели комплексообразования Cu^{2+} с *dl*-лизином

| Измеряемое свойство | Модель 1 | Модель 2 |
|---------------------|--|---|
| pH | $\lg \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- = \text{CuL}^+)$ $\lg \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^- = \text{CuL}_2)$ $\lg \beta_3(\text{Cu}^{2+} + \text{HL} = \text{CuHL}^{2+})$ $\lg \beta_4(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HL} = \text{Cu}(\text{HL})_2^{2+})$ $U_{\min} = 24.8$ | $\lg \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{L}^- = \text{CuL}_2)$ $\lg \beta_3(\text{Cu}^{2+} + \text{HL} = \text{CuHL}^{2+})$ $\lg \beta_4(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HL} = \text{Cu}(\text{HL})_2^{2+})$ $\lg \beta_5(\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- + \text{HL} = \text{CuL}(\text{HL})^+)$ $U_{\min} = 12.6$ |
| pCu | объединенная модель: $\lg \beta_1 = 10.95$; $\lg \beta_2 = 15.28$; $\lg \beta_3 = 7.71$; $\lg \beta_4 = 14.02$; $\lg \beta_5 = 15.0$ | |

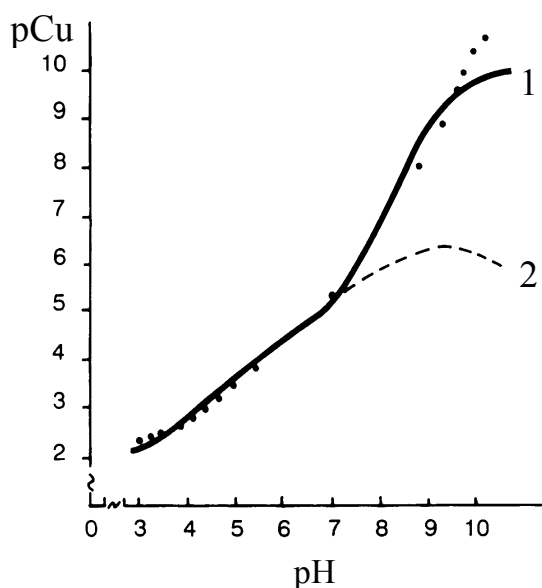


Рис. 9.11. Кривая pCu-метрического титрования. Точки – эксперимент, 1 – расчет для модели 1, 2 – расчет для модели 2.

Расчеты равновесного состава для этой модели объяснили, почему данные рН-метрии одинаково успешно описывают две модели: области максимального выхода комплексов CuL^+ и CuLHL^+ , которыми отличаются модели, совпадают (рис. 9.12).

Кроме уточняющих экспериментов, возможна дискриминация адекватных моделей при анализе соответствия каждой из них системе ранее полученных сведений о комплексообразовании [306, 339, 340].

Особые трудности в выявлении и преодолении детерминированной неединственности возникают в том случае, когда критериальная функция U в окрестности минимума имеет овражный характер: существует по крайней мере одна линейная комбинация параметров

$$\theta_x = \chi_1\theta_1 + \chi_2\theta_2 + \dots + \chi_z\theta_z, \quad (9.108)$$

где χ_i – числовые коэффициенты, для которой производная

$$\partial U / \partial \theta_x = 0. \quad (9.109)$$

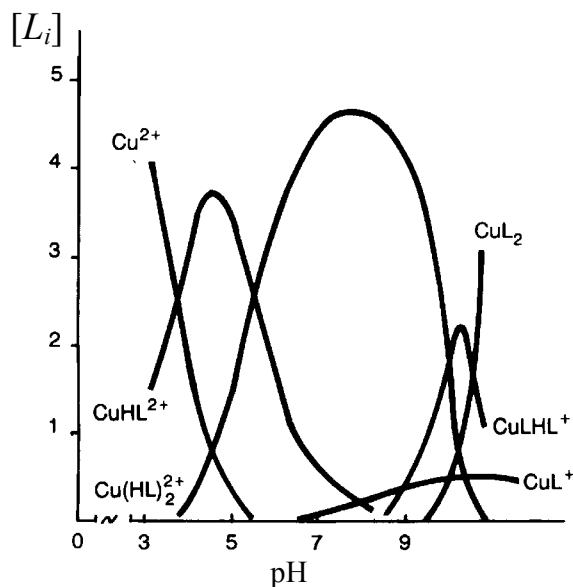


Рис. 9.12. Зависимость равновесных концентраций комплексов ($[L_i]$, ммоль/л) от pH для объединенной модели.

Как следствие, матрицы Якоби и Гессе являются матрицами неполного ранга, и не все искомые параметры поддаются определению. В терминах координационной химии это означает, что модель содержит избыточную химическую форму L_r (r – от redundant, избыточный) с нулевым вкладом в измеряемое свойство A и материальный баланс [273, 284]. Стандартные средства линейной алгебры легко выявили бы и устранили избыточную форму L_r , будь ее вклад в измеряемое свойство и материальный баланс точно равен нулю. На практике же равенство (9.109) справедливо лишь приближенно, а соответствующие собственные числа матриц Якоби и Гессе приобретают малые, но не нулевые значения. В результате процесс минимизации теряет численную устойчивость. Минимизация может завершиться и благополучно (итерации будут остановлены по какому-либо критерию, заложенному в алгоритм). Тогда реакции с участием избыточной формы L_r будет приписана некоторая константа равновесия K_r . Хотя фактически критериальная функция U к значению K_r не чувствительна, потерявший бдительность исследователь воспримет эту фиктивную константу как точно рассчитанную по результатам его измерений.

Включение в модели избыточных форм с недостоверными константами устойчивости стало одним из главных источников засорения научной и справочной литературы ошибочной информацией.

До недавнего времени опасность получения недостоверных оценок параметров недооценивали, уделяя основное внимание вычислительным проблемам, связанным с численной неустойчивостью расчетов для избыточных моделей. В борьбе с неустойчивостью накоплен немалый опыт.

Начиная с работ Л.Г. Силлена, отбрасывали из модели те комплексы, константы устойчивости которых в процессе итераций становились меньше наперед заданной малой величины [261, 341, 342] или не превосходили своих средних квадратических отклонений [343]. При расхождении итерационного процесса Т. Каден и соавт. приписывали одной из констант фиксированное значение, отказываясь от ее уточнения [344]. Л. Зекани и И. Надьпал отбрасывали из модели те комплексы, константы устойчивости которых на последней итерации менялись на одну логарифмическую единицу и более [262]. А.М. Евсеев и соавт. [324] и В.А. Бородин и соавт. [345] при обработке pH-метрических данных устранили из модели комплексы, равновесные концентрации которых во всех точках плана эксперимента не превосходили заданной пороговой величины. Подобный подход при спектрофотометрическом исследовании равновесий использовали авторы работ [250, 346], однако формы с малыми равновесными концентрациями

отбрасывали лишь в том случае, если рассчитанные молярные коэффициенты поглощения превосходили 10^5 . Из методов борьбы с избыточностью моделей наиболее объективным можно считать метод, предложенный в работах [252, 316, 318]. Для выявления и устранения избыточных комплексов он использует свойства сингулярного разложения (SVD) [195, 203, 204] матрицы Якоби:

$$\mathbf{J} = \partial \mathbf{A} / \partial \boldsymbol{\theta} = \mathbf{U} \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{V}^T. \quad (9.110)$$

Алгоритм SVD заменяет рассчитанные поправки к логарифмам искомым констант $\Delta \lg \beta_j, j=1, 2, \dots, p$, их линейными комбинациями

$$\Delta x_i = \sum_{j=1}^p V_{ji} \cdot \Delta \lg \beta_j, \quad (9.111)$$

где V_{ji} – элементы ортогональной матрицы \mathbf{V} , причем величины Δx_i уже не коррелированы, а их погрешности обратно пропорциональны сингулярным числам κ_i – диагональным элементам матрицы $\boldsymbol{\Sigma}$. Принимая, что минимально возможная погрешность определения $\lg \beta_j$ составляет ~ 0.001 , а незначимые $\lg \beta_j$ несут погрешность ~ 10 - 100 , отношение этих величин ($\sim 10^5$) представляет собой предельную относительную погрешность $\lg \beta_j$ [273]. Найдя отношения κ_i / κ_{\max} , приравнивают нулю те κ_i , для которых это отношение не превосходит 10^{-5} , и соответствующие поправки Δx_i . В результате снижается размерность задачи, а неразрешимые (на данной итерации) линейные комбинации параметров не уточняются. Коэффициенты неразрешимых линейных комбинаций V_i , $i = 1, 2, \dots, p$, – это элементы столбцов матрицы \mathbf{V} , номера которых соответствует номерам малых сингулярных чисел [195]. Неразрешимая линейная комбинация логарифмов констант появляется тогда, когда в выражения для искомым констант входят концентрации реагентов, не представленных в материальном балансе или измеряемом свойстве ни в одной экспериментальной точке. Для обнаружения избыточной химической формы достаточно просмотреть равновесные концентрации реагентов. В большинстве случаев и этого делать не приходится: уже по одним коэффициентам V_i удается выявить избыточную химическую форму. Недостаток метода состоит в том, что отбрасывание избыточного комплекса L_r происходит в процессе итераций, когда значения искомым параметров еще далеки от точки минимума $\boldsymbol{\beta}^*$. Возможно, что в окрестности минимума химическая форма L_r избыточной не является, и отбрасывание ее из модели в процессе расчетов было ошибкой.

На наш взгляд, для борьбы с избыточностью моделей оптимальной была бы следующая стратегия: используя возможности алгоритмов оптимизации, добиться сходимости итераций, а затем выявлять избыточные химические формы.

В избыточности моделей проявляется математическая некорректность [79] задачи параметрической идентификации: «имеется много решений, совместимых с исходными экспериментальными данными, и ни одному из них нельзя отдать предпочтения: все они практически одинаково хорошо описывают исходные экспериментальные данные, если учитывать погрешность, с которой заданы последние» [347]. Принимая одно решение и отбрасывая остальные, мы руководствуемся не качеством описания эксперимента, а представлениями об искомым решениях. Рассмотренные выше алгоритм Левенберга–Марквардта, SVD-разложение, а также гребневая регрессия [348] или регрессия на ортогональных полиномах Чебышева [265] – это варианты Тихоновской α -регуляризации [79, 152, 212, 213].

Определенным подспорьем при выявлении детерминированной неединственности может служить разработанный в работах В.Г. Горского и Л.В. Быстрова [335] способ выявления нелинейных моделей неполного ранга. Он предполагает априорное, до выполнения эксперимента, исследование производных $\partial U / \partial \boldsymbol{\theta}$, сводящееся к выявлению в матрице Якоби \mathbf{J} линейно зависимых столбцов. При этом определяется ранг модели – максимальное число параметров, принципиально определяемых в эксперименте рассматриваемого типа. Если исследуемая модель имеет неполный ранг, следующим шагом является нахождение таких нелинейных функций параметров θ_i , которые и под-

лежат оценке. Указанный способ анализа использует машинно-аналитические системы программирования (типа REDUCE), малая распространенность которых служила основным препятствием для внедрения этого подхода в практику моделирования. Критериальные функции овражного типа, как указывают сами авторы [335], возникают чаще всего не как следствие неполноты ранга модели, а как результат неудачного планирования эксперимента. Тем не менее, априорный анализ ранга модели позволяет избежать иллюзии, что выполнение повторных экспериментов, повышение их точности, переход к другим интервалам концентраций реагентов позволяет оценить принципиально неопределимые параметры. По этой причине нельзя не согласиться с рекомендацией «анализ ранга модели ... проводить всегда, не считаясь со сложностью модели» [335].

9.5. Оценивание погрешностей параметров

9.5.1. Статистические оценки

Точечные оценки параметров необходимо дополнить информацией об их погрешностях. Оценка погрешности параметров θ^* , соответствующих минимуму критерия U , основана на расчете ковариационной матрицы [286, 291, 292]

$$D(\theta^*) = s_0^2 \cdot [B(\theta^*)]^{-1}, \quad (9.112)$$

где B – матрица, рассчитанная по формуле (9.85) при минимизации критерия U методом Ньютона, или ее приближенная оценка в квазиньютоновских методах. На диагонали ковариационной матрицы содержатся оценки дисперсий компонентов вектора $\theta^* - s^2(\theta_j^*)$, а над и под диагональю – оценки ковариаций $\text{cov}(\theta_i^*, \theta_j^*)$:

$$D(\theta^*) = \begin{pmatrix} s^2(\theta_1) & \text{cov}(\theta_1, \theta_2) & \dots & \text{cov}(\theta_1, \theta_z) \\ \text{cov}(\theta_2, \theta_1) & s^2(\theta_2) & \dots & \text{cov}(\theta_2, \theta_z) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\theta_z, \theta_1) & \text{cov}(\theta_z, \theta_2) & \dots & s^2(\theta_z) \end{pmatrix}. \quad (9.113)$$

Матрица $D(\theta^*)$ отличается от истинной ковариационной матрицы $D(\theta_{\text{ист}})$, т.к. 1) матрица B соответствует не истинным значениям искомым параметрам $\theta_{\text{ист}}$, а их приближениям θ^* ; 2) при расчете ковариационной матрицы использована не истинная остаточная дисперсия s_0^2 , а ее выборочная оценка.

Если а) случайные величины s_0^2 и θ^* независимы (см. п. 9.2.2.1), б) случайная величина $f \cdot s_0^2$ ($f = N - z$ – число степеней свободы) распределена как χ^2 , в) распределение

θ^* является многомерным нормальным, то случайная величина $\frac{\theta_i^* - (\theta_{\text{ист}})_i}{s(\theta_i)}$ подчиняется распределению Стьюдента [292], а интервал

$$[\theta_i - t_{f,\gamma} \cdot s(\theta_i); \theta_i + t_{f,\gamma} \cdot s(\theta_i)], \quad (9.114)$$

где $t_{f,\gamma}$ – множитель Стьюдента для f степеней свободы и доверительной вероятности γ , представляет собой индивидуальный 100 γ %-ный интервал для $(\theta_{\text{ист}})_i$. В задачах нелинейного МНК свойства s_0^2 и θ^* , использованные при построении интервала (9.114), имеют место лишь асимптотически при $N \rightarrow \infty$. Чтобы сохранить для доверительных интервалов удобное выражение (9.114), вероятность γ считают заданной лишь приближенно. Другой недостаток оценки (9.114) связан с тем, что она определяет доверительные интервалы каждого из параметров θ_i по отдельности, не давая информации о вероятности одновременного покрытия интервалами совокупности параметров. Вместо индивидуальных доверительных интервалов правильнее искать такую область R_γ в пространстве параметров θ_i , $i = 1, 2, \dots, z$, для которой вероятность

$$P(\theta_{\text{ист}} \in R_\alpha) = \gamma. \quad (9.115)$$

Область R_γ для приближенной доверительной вероятности $100\gamma\%$ представляют [266, 292] z -мерным эллипсоидом с центром в точке θ^* и границами, задаваемыми условием

$$(\theta^* - \theta) \cdot [D(\theta)]^{-1} \cdot (\theta^* - \theta)^T = z \cdot F(1-\gamma, z, f), \quad (9.116)$$

где $F(1-\gamma, z, f)$ – $100 \cdot (1-\gamma)$ -процентная точка F -распределения для числа степеней свободы z и f . Доверительные эллипсоиды удобны при $z = 2$, но при $z > 2$ теряют наглядность. В этом случае предпочитают использовать совместные доверительные интервалы (интервалы Шеффе, Тьюки, Бонферони [292]). Удобен и прост метод Бонферони [267, 292], в котором индивидуальные 100π -процентные доверительные интервалы параметров входят по формуле (9.114), принимая, что

$$\pi = 100 \cdot \left(1 - \frac{1-\gamma}{z}\right). \quad (9.117)$$

При высоких значениях z и γ интервалы Бонферони становятся чрезмерно большими. Например, при вычислении 95 %-ного индивидуального доверительного интервала по формуле (9.114) при $f = 10$ множитель Стьюдента $t = 2.23$, а при построении интервалов Бонферони $t = 3.17$. Поэтому, оценивая интервалы Бонферони, рекомендуется задавать совместную доверительную вероятность γ не выше 0.9.

При многомерном интервальном оценивании иногда пользуются привычной для химиков-аналитиков формулой

$$\theta_i^* \pm \frac{t_{f,\gamma} \cdot s(\theta_i)}{\sqrt{N}}, \quad (9.118)$$

взятой из приемов усреднения результатов параллельных измерений. Находимые по формуле (9.118) доверительные интервалы занижены (для логарифмов констант равновесия приводят [349] интервалы 0.001–0.005, тогда как, по оценке ИЮПАК, высокоточными признают значения $\lg \beta$, найденные с погрешностью 0.05–0.10 [283]). Выражение (9.118) является ошибочным, и применять его недопустимо.

Рассчитав ковариационные матрицы параметров, легко найти различные коэффициенты корреляции [262]. Частные коэффициенты корреляции r_{ij} служат мерой взаимного влияния параметров θ_i и θ_j при условии, что значения остальных параметров фиксированы:

$$r_{ij} = \frac{-D_{ij}^{-1}}{(D_{ii}^{-1} D_{jj}^{-1})^{1/2}}. \quad (9.119)$$

Общие коэффициенты корреляции s_{ij} измеряют степень коррелированности параметров θ_i и θ_j , когда другие параметры рассматриваются как уточняемые:

$$s_{ij} = \frac{D_{ij}}{(D_{ii} D_{jj})}. \quad (9.120)$$

Множественные коэффициенты корреляции R_i оценивают степень коррелированности параметра θ_i со всеми остальными параметрами:

$$R_i = \left(1 - \frac{1}{D_{ii}^{-1} D_{ii}}\right)^{1/2}. \quad (9.121)$$

Коэффициенты корреляции меняются в интервале $[-1; 1]$. При нулевых значениях параметры независимы, при значениях ± 1 модель переопределена (существует линейная зависимость между параметрами). Считают, что отбрасывание из модели одного из комплексов необходимо, если общий коэффициент корреляции превышает пороговое значение 0.95–0.98.

9.5.2. Нестатистический подход

Неудовлетворенность тем, что статистические методы расчета параметров и оценивания их доверительных интервалов целиком базируются на априорных гипотезах о статистических свойствах моделируемых объектов, побудила искать альтернативу. Г.А. Коковин, В.А. Титов и соавт. обосновали [350, 351] достоинства предложенного Л.В. Канторовичем [352] подхода для математических задач химической термодинамики. Этот подход свободен от гипотез о распределении погрешностей экспериментальных данных, что позволило назвать его нестатистическим.

Пусть экспериментально изучена зависимость некоторого свойства A от контролируемых переменных x_j ; модель системы

$$A = \tilde{f}(x_j; \theta) \quad (9.122)$$

задана с точностью до параметров θ ; каждая экспериментальная величина измерена с погрешностью, максимальная величина которой известна:

$$A_k^{\text{э}} - \Delta A_k \leq (A_k^{\text{ист}}) \leq A_k^{\text{э}} + \Delta A_k, \quad k=1,2,\dots,N, \quad (9.123)$$

$$(x_j^{\text{э}})_k - (\Delta x_j)_k \leq (x_j^{\text{ист}})_k \leq (x_j^{\text{э}})_k + (\Delta x_j)_k, \quad k=1,2,\dots,N, \quad (9.124)$$

где индексом «э» отмечены экспериментальные значения, а интервалы ΔA_k , $(\Delta x_j)_k$ – максимальные погрешности A_k и x_j в k -ой экспериментальной точке. С учетом функциональной зависимости (9.122) решают относительно искомым параметров систему неравенств (9.123), (9.124). Решение этой системы представляет собой область допустимых значений (ОДЗ) параметров. Систему неравенств можно дополнить условиями, вытекающими из физического смысла задачи (например, $\theta_i > 0$) и ограничивающими ОДЗ. К достоинствам метода относят следующие [350]: результаты надежны с метрологической точки зрения, поскольку ΔA_k и $(\Delta x_j)_k$ принимают во внимание как случайные, так и систематические погрешности; максимально возможным образом используется экспериментальная информация об объекте исследования; естественным образом решается вопрос об обработке данных, полученных разными экспериментальными методами.

Характерный пример ОДЗ, построенной для двух неизвестных параметров при различных оценках уровня экспериментальных погрешностей, приведен на рис. 9.13. Пересмотр гипотезы о погрешностях в сторону их уменьшения снижает размер ОДЗ. Зачастую точечные оценки, соответствующие минимуму критериальной функции U , лежат вне ОДЗ (рис. 9.13).

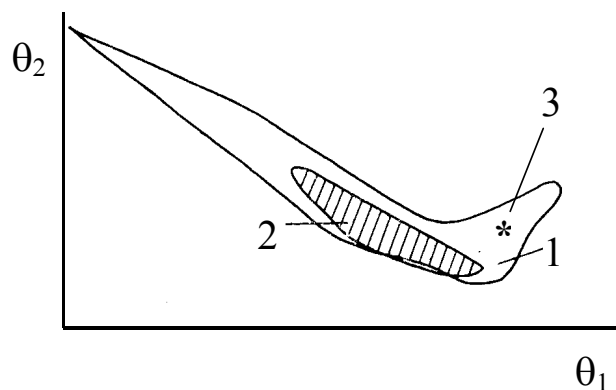


Рис. 9.13. ОДЗ для двух варьируемых параметров. 1 – высокая оценка уровня экспериментальных погрешностей; 2 – низкая оценка; 3 – точечная оценка, найденная как решение задачи МНК.

К сожалению, до сих пор не решены проблемы представления ОДЗ и хранения информации для задач большой размерности; не исключено сильное влияние на ОДЗ даже единичных грубых промахов; серьезные вычислительные трудности возникают для многомерных нелинейных по параметрам задач [350]. Эти обстоятельства не по-

звolyют рассматривать нестатистический подход как полноценную замену методу максимума правдоподобия. Он полезен в той мере, в которой помогает более критично оценивать результаты статистического подхода.

9.6. Алгоритм CLINP 1.0 обработки данных многоволновой спектроскопии

9.6.1. Основы расчета параметров и их ковариационной матрицы

Наш алгоритм CLINP 1.0 [252, 253] можно считать характерным представителем семейства алгоритмов нелинейного МНК, прошедших многолетнюю апробацию при моделировании комплексобразования в сложных системах. Опишем кратко этот алгоритм, обращая особое внимание на те его особенности, которые обеспечивают численную устойчивость и скорость расчетов. Алгоритм предложен для обработки данных многоволновой спектроскопии, однако естественным образом распространяется и на методы потенциометрии, растворимости, распределения, ядерной магнитной релаксации и др.

Примем, что

- известны число химических форм в растворе S и их стехиометрический состав;
- реакции в системе записаны в канонической форме и по условиям смешивания реагентов точно известны общие концентрации всех Y компонентов в N растворах;
- условия равновесия выражены уравнениями ЗДМ (1.5) с использованием концентрационных констант;
- измерено светопоглощение N растворов в условиях равновесия при Λ длинах волн;
- для всех растворов и длин волн справедливы уравнения Фирордта [243]

$$A_{lk} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} \times [L_i]_k + \varepsilon_{lk}, \quad (9.125)$$

где l – номер аналитической позиции (длины волны); k – номер раствора; A_{lk} – светопоглощение k -го раствора при длине волны λ_l , деленное на длину поглощающего слоя; α_{li} – молярный коэффициент поглощения реагента L_i при длине волны λ_l ; $[L_i]_k$ – равновесная концентрация L_i в k -м растворе, ε_{lk} – случайная погрешность измерения A_{lk} . Величины A_{lk} образуют матрицу A размером $\Lambda \times N$, α_{li} – E размером $\Lambda \times S$, $[L_i]_k$ – C размером $S \times N$. Предположим также, что погрешности ε_{li} – независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и дисперсией σ^2 . В матричной записи уравнения (9.125) имеют вид

$$A = E \cdot C + \varepsilon. \quad (9.126)$$

Расчету подлежат: неизвестные константы устойчивости β_i , $i = 1, 2, \dots, p$; $p \leq S$, и факторы интенсивности Ω реагентов, записанных в стехиометрической матрице первыми. Общее число искоемых параметров

$$z = p + \Lambda \times \Omega < N \times \Lambda. \quad (9.127)$$

Разобьем матрицы E и C на блоки, соответствующие реагентам с известными и неизвестными факторам интенсивности:

$$E = \begin{array}{c} \Lambda \\ \hline \begin{array}{|c|c|} \hline E_1 & E_2 \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \Omega \quad S \end{array}$$

$$C = \begin{array}{c} p \\ \hline \begin{array}{|c|} \hline C_1 \\ \hline C_2 \\ \hline \end{array} \\ \hline S \end{array} \quad N$$

где E_1 – блок размерностью $\Omega \times \Lambda$ с неизвестными факторами интенсивности α_{li} , E_2 – блок с известными α_l . Матрицу A представим в виде

$$A = E_1 C_1 + E_2 C_2 + \varepsilon, \quad (9.128)$$

$$A = \begin{array}{|c|} \hline A \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline E_1 & E_2 \\ \hline \end{array} \times \begin{array}{|c|} \hline C_1 \\ \hline C_2 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \varepsilon \\ \hline \end{array}$$

Параметры $\ln \beta_i$, α_{li} определяем методом наименьших квадратов, минимизируя критериальную функцию

$$U = \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \Delta_{lk}^2 = \text{tr}(\Delta^T \cdot \Delta) = \text{tr}(\Delta \cdot \Delta^T), \quad (9.129)$$

где невязки $\Delta_{lk} = \hat{A}_{lk} - A_{lk}$, Δ – матрица невязок размером $\Lambda \times N$, tr – оператор следа.

Светопоглощения A_{lk} линейно зависят от α_{li} и нелинейно – через $[L_i]$ – от $\ln \beta_i$. Используя подход Л.Г. Силлена (см. п. 9.2.2.4) [250, 353], параметры α_{li} оцениваем линейным МНК, не требующим начальных приближений и сходящимся за один шаг. Задав некоторые оценки β_c , можно вычислить матрицы C и E_1 :

$$E_1 = (A^T - E_2 C) C_1^T (C_1 C_1^T)^{-1}. \quad (9.130)$$

Оценки E_1 необходимы при итеративном уточнении $\ln \beta_c$. Критерий U минимизируем методом Гаусса-Ньютона, в котором для псевдообращения матриц использовано сингулярное разложение. Приближенные оценки $(\ln \beta_i)_c$, $i=1, 2, \dots, p$, итеративно уточняем, вводя к ним поправки τ_i :

$$\ln \beta_i^+ = (\ln \beta_i)_c - \lambda \cdot \tau_i, \quad i=1, 2, \dots, p, \quad (9.131)$$

где λ – длина шага. Поправки τ_i находим, решая линейным МНК систему уравнений

$$\sum_{i=1}^p (\partial \Delta_{lk} / \partial \ln \beta_i) \times \tau_i = \Delta_{lk}, \quad l=1, 2, \dots, \Lambda; \quad k=1, 2, \dots, N. \quad (9.132)$$

Производные $\partial \Delta_{lk} / \partial \ln \beta_i$ составляют трехмерную матрицу $D\Delta$, D – оператор дифференцирования $\partial / \partial \ln \beta$. Матрицу $D\Delta$ подвергаем SVD-разложению. Если при этом находим такие сингулярные числа κ_i , для которых $\kappa_i / \kappa_{\text{макс}} < 10^{-5}$, то выявляем и отбрасываем неразрешимые на данной итерации линейные комбинации параметров

$\ln \beta_i$, к варьированию которых критериальная функция U не чувствительна (см. п. 9.4). Тем самым обеспечивается численная устойчивость расчетов и устранение избыточных параметров.

Длину шага λ в (9.131) ограничиваем:

$$\lambda = \min \left(1; 15 / \sum_{i=1}^p \tau_i^2 \right). \quad (9.133)$$

Если при новых оценках $\ln \beta_i$, полученных по формуле (9.131), критерий U убывает, принимаем их. В противном случае дробим шаг пополам и снова применяем формулу (9.131). Дробление шага повторяем до тех пор, пока не добьемся убывания U .

Уточнив $\ln \beta_i$, заново рассчитываем матрицы \mathbf{C} , \mathbf{E}_1 , Δ и поправки τ_i . Итерации продолжаем, пока сумма квадратов поправок $\sum_{i=1}^p \tau_i^2$ превышает 10^{-5} .

Поскольку матрица \mathbf{C} в процессе минимизации вычисляется многократно, для расчета равновесного состава требуются очень быстрые алгоритмы. Из множества испытанных наиболее быстрым и надежным мы сочли проекционный метод А.А. Бугаевского [354].

Производные $\partial \Delta_{lk} / \partial \ln \beta_i$ вычисляем аналитически:

$$D\Delta = D(\mathbf{E}_1 \mathbf{C}_1 + \mathbf{E}_2 \mathbf{C}_2 - \mathbf{A}) = (D\mathbf{E}_1) \mathbf{C}_1 + \mathbf{E}_1 (D\mathbf{C}_1) + \mathbf{E}_1 (D\mathbf{C}_2). \quad (9.134)$$

Производные $D\mathbf{E}_1$ получаем при дифференцировании выражения (9.130):

$$D\mathbf{E}_1 = (\mathbf{A} - \mathbf{E}_2 \mathbf{C}_2) \left\{ (D\mathbf{C}_1^T) (\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1} + \mathbf{C}_1^T D \left[(\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1} \right] \right\} - \mathbf{E}_2 (D\mathbf{C}_2) \mathbf{C}_1^T (\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1} \quad (9.135)$$

где

$$D \left[(\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1} \right] = -(\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1} \times \left[(D\mathbf{C}_1) \mathbf{C}_1^T + \mathbf{C}_1 (D\mathbf{C}_1^T) \right] (\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1}. \quad (9.136)$$

Окончательно выражение для производных принимает вид:

$$D\Delta = D\mathbf{A} = -\Delta (D\mathbf{C}_1^T) \boldsymbol{\mu}^T + \mathbf{E} (D\mathbf{C}) \cdot (1 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{C}_1), \quad (9.137)$$

где

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{C}_1^T (\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1}. \quad (9.138)$$

Необходимые производные $D\mathbf{C}_1$ и $D\mathbf{C}_2$ получены впервые А.А. Бугаевским и соавт. [312, 313]:

$$\partial [L_i] / \partial \ln \beta_h = [L_i] \times \left\{ \delta_{ih} - \sum_{j=1}^Y v_{ij} \sum_{d=1}^S \delta_{dh} \sum_{u=1}^Y v_{du} \cdot \mathbf{P}_{uj} \cdot [L_d] \right\}, \quad (9.139)$$

где δ – символ Кронекера, \mathbf{P}_{uj} – элементы матрицы буферности [275],

$$\| \mathbf{P}_{uj} \| = \| \partial [B_u] / \partial t_j \| = \| \partial t_j / \partial [B_u] \|^{-1}. \quad (9.140)$$

По окончании уточнения $\ln \beta_i$ рассчитываем, следуя [317, 355], ковариационную матрицу параметров $\ln \beta_i$:

$$\text{cov}(\ln \boldsymbol{\beta}^*) = s_0^2 \left[(D\Delta^T)_{lki} \times (D\Delta)_{lki} \right]^{-1}, \quad l = 1, 2, \dots, \Lambda; \quad k = 1, 2, \dots, N; \quad i = 1, 2, \dots, p, \quad (9.141)$$

$$s_0^2 = U / f, \quad f = N \cdot \Lambda - z \quad (9.142)$$

В формуле (9.141) суммирование выполняется по повторяющимся индексам l и k . Ковариационная матрица совокупности параметров $\ln \beta_i$ и α_{li} имеет блочную форму

$$\mathbf{cov}(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} \mathbf{cov}(\ln \boldsymbol{\beta}) & \mathbf{cov}_3 \\ \mathbf{cov}_3^T & \mathbf{cov}_2 \end{bmatrix}, \quad (9.143)$$

где матрицы \mathbf{cov}_2 , \mathbf{cov}_3 построены из блоков, соответствующих длинам волн λ_l : \mathbf{cov}_2^λ , \mathbf{cov}_3^λ , $l = 1, 2, \dots, \Lambda$. Каждый из блоков \mathbf{cov}_2^λ представляет собой матрицу размером $\Omega \times \Omega$, содержащую дисперсии–ковариации α_{li} для длины волны λ_l :

$$\mathbf{cov}_2^\lambda = s_0^2 (\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1^T)^{-1} + (\mathbf{cov}_3^\lambda)^T (D\Delta)_\lambda. \quad (9.144)$$

Блок \mathbf{cov}_3^λ размером $p \times \Omega$ содержит ковариации $\ln \beta_i$ и α_{li} для длины волны λ_l :

$$(\mathbf{cov}_3^\lambda)^T = (D\Delta)_\lambda \cdot \mathbf{cov}(\ln \boldsymbol{\beta}), \quad (9.145)$$

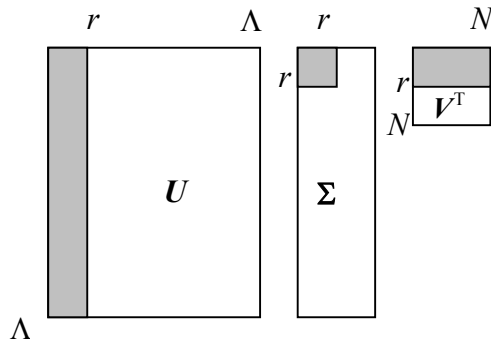
9.6.2. Снижение размерности задачи по числу аналитических позиций

Для многоволновой спектрофотометрии характерны значения Λ от 5–10 до 10^2 – 10^3 . При большом числе длин волн расчетные алгоритмы должны содержать средства, снижающие размерность задачи без потери существенной информации. Одно из таких средств – факторный анализ [155, 258], основанный на сингулярном разложении матрицы A :

$$A = U \Sigma V^T. \quad (9.146)$$

При высоких Λ и N ранг матрицы A (r) не превышает числа светопоглощающих форм Ω . Ранг A равен числу сингулярных чисел $\kappa_j^{(A)}$, значимо отличающихся от 0. Такими признавали те числа $\kappa_j^{(A)}$, для которых $\kappa_j^{(A)} / \kappa_{\max}^{(A)} \geq 0.01$.

Почти вся информация, содержащаяся в матрице A , теперь сохраняется в заштрихованных частях матриц U и V :



Это позволяет заменить A меньшей по размеру матрицей – произведением заштрихованных частей ΣV^T . К ней переходим, умножая соответствующие матрицы на заштрихованную часть U^T . Аналогичному преобразованию подвергаем E , E_1 , E_2 , Δ и $D\Delta$.

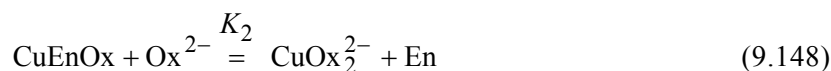
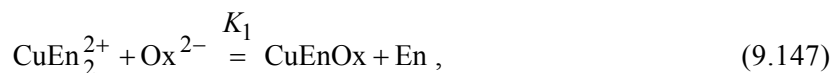
9.6.3. Схема алгоритма CLINP 1.0

1. Выполнить сингулярное разложение матрицы A , найти ее ранг r и преобразованные матрицы $\Sigma V^T = U^T A$ и $U^T E_2$.
2. Задать начальные приближения $(\ln \beta_i)_0$, $i = 1, 2, \dots, p$.
3. Для текущих значений $(\ln \beta_i)_c$ рассчитать матрицы C и $U^T E_1$.
4. Линейным методом наименьших квадратов решить систему уравнений (9.132) и рассчитать поправки τ_i .
5. Ввести поправки τ_i к текущим оценкам $(\ln \beta_i)_c$.

6. Если $\sum_{i=1}^p \tau_i^2 \geq 10^{-5}$, перейти к шагу 3, в противном случае – к шагу 7.
7. По обратному U -преобразованию найти матрицы E_1 , Δ и $D\Delta$. Вычислить ковариационную матрицу $\text{cov}(\theta)$.

9.6.4. Пример использования алгоритма CLINP 1.0. Равновесия в системе Cu(II) – этилендиамин – оксалат-ион

На основе описанного алгоритма разработана программа CLINP 1.0 [253]. Приведем пример ее использования при моделировании равновесий комплексообразования в растворах. В монографии [244] подробно исследованы равновесия в растворе, содержащем Cu(II), этилендиамин (En) и щавелевую кислоту (H₂Ox). При шести длинах волн и 21 значении pH измерены светопоглощения растворов с общими концентрациями $t(\text{Cu}^{2+}) = 0.01$ моль/л, $t(\text{En}) = 0.1$ моль/л, $t(\text{H}_2\text{Ox}) = 0.01$ моль/л. Авторы [244] анализировали равновесия в этой системе как с применением вспомогательных функций и графических методов, так и с помощью компьютерного моделирования по программе DALSFEC [244, 248]. Оказалось, что поглощают свет три частицы: CuEn₂²⁺, CuEnOx и CuOx₂²⁻, а концентрация ионов Cu²⁺ пренебрежимо мала. Рассчитаны K_1 и K_2 – константы равновесия реакций



и молярные коэффициенты поглощения комплексов (α_{li}) [244].

По программе CLINP 1.0 рассчитывали $\lg K_1$, $\lg K_2$, $\lg \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2\text{En} = \text{CuEn}_2^{2+})$ и α_{li} . Результаты расчетов по программам CLINP 1.0 и DALSFEC приведены в табл. 9.8.

Таблица 9.8. Результаты моделирования равновесий в системе Cu²⁺ – En – Ox²⁻. Верхняя строка – расчет по программе DALSFEC, нижняя – по программе CLINP 1.0

| U | s_0^2 | $-\lg K_1$ | $-\lg K_2$ |
|----------------------|--|-------------|---------------------------------|
| * | * | 4.79(0.02) | 5.96(0.02) |
| $1.21 \cdot 10^{-3}$ | $1.14 \cdot 10^{-5}$ | 4.78(0.02) | 5.95(0.02) |
| Длина волны, нм | Коэффициенты молярного поглощения комплексов | | |
| | CuEn ₂ ²⁺ | CuEnOx | CuOx ₂ ²⁻ |
| 480 | 26.9 (0.2) | 2.4 (0.3) | 0.7 (0.2) |
| | 26.9 (0.1) | 2.4 (0.2) | 0.7 (0.2) |
| 600 | 46.0 (0.2) | 47.1 (0.35) | 11.5 (0.2) |
| | 46.0 (0.1) | 47.2 (0.2) | 11.5 (0.1) |
| 640 | 28.5 (0.2) | 46.6 (0.35) | 23.2 (0.2) |
| | 28.5 (0.1) | 47.7 (0.2) | 23.2 (0.1) |
| 646 | 26.2 (0.2) | 46.6 (0.35) | 24.8 (0.2) |
| | 26.2 (0.1) | 46.6 (0.2) | 24.8 (0.1) |
| 700 | 11.5 (0.2) | 33.1 (0.3) | 34.0 (0.2) |
| | 11.5(0.1) | 33.1 (0.2) | 34.1 (0.1) |
| 800 | 2.5 (0.2) | 11.8 (0.3) | 24.85 (0.2) |
| | 2.5 (0.1) | 11.8 (0.2) | 24.9 (0.1) |

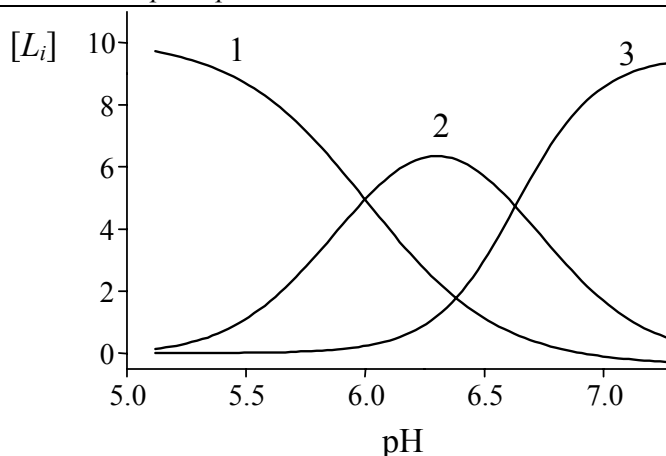


Рис. 9.14. Рассчитанные равновесные концентрации (ммоль/л) комплексов CuEn_2^{2+} (1), CuEnOx (2) и CuOx_2^{2-} (3) в исследуемых растворах.

Рассчитанная по программе CLINP 1.0 остаточная сумма квадратов $U = 1.21 \cdot 10^{-3}$ при числе степеней свободы $f = 106$. Принимая оценку среднего квадратического отклонения светопоглощений $\sigma_A = 0.003$ и уровень значимости $\alpha = 0.025$, приходим к выводу об адекватности модели по критерию χ^2 :

$$\chi_{\text{экс}}^2 = 1.21 \cdot 10^{-3} / (3 \cdot 10^{-3})^2 = 134.4 < \chi_{106}^2(0.025) = 136.4 \quad (9.149)$$

Рассчитанные равновесные концентрации комплексов (рис. 9.14.) объясняют, почему удалось надежно рассчитать все α_{ii} : каждый из комплексов имеет широкую область доминирования. Параметр β_2 не поддается оценке по имеющимся данным, т.к. химическая форма Cu^{2+} является избыточной (концентрация $[\text{Cu}^{2+}]$ не превышает 0.1% $t(\text{Cu}^{2+})$ ни в одной экспериментальной точке).

Многолетняя практика использования алгоритмов, основанных на тех же принципах, что и CLINP 1.0, показала их достаточно высокую надежность и скорость. В то же время, ряд проблем параметрической идентификации невозможно преодолеть, не скорректировав исходные предпосылки расчетов и не усовершенствовав вычислительные алгоритмы.

Проанализировав результаты, достигнутые в практике параметрической идентификации моделей, можно заключить:

1. Даже для сложных систем апробирован комплекс средств, позволяющих установить число сортов и стехиометрический состав комплексов (методы проб и ошибок, коррекции пробных моделей и EFA).
2. Практически все алгоритмы и программы расчета параметров равновесий представляют собой версии нелинейного метода наименьших квадратов. Основа для выбора взвешенной суммы квадратов невязок в качестве критериальной функции – гипотеза о нормальном распределении погрешностей измеряемого свойства A . Оснований считать, что это предположение справедливо для любых экспериментальных данных, нет, и, следовательно, в практику параметрической идентификации следует внедрять методы, менее чувствительные к гипотезе о нормальном распределении погрешностей.

3. К настоящему времени основными методами минимизации критериального функционала U являются модификации метода Ньютона и метод Гаусса-Ньютона. Алгоритмы, ставшие основой распространенных программ, лишь в незначительной степени учитывают результаты, полученные специалистами по нелинейной оптимизации в последние десятилетия. Как результат, скорость и сам факт сходимости алгоритмов к решению в значительной степени зависят от выбора начальных приближений параметров и эвристических соображений; не решена до конца проблема выявления и устранения детерминированной неединственности решений.
4. Оценка адекватности моделей по глобальным критериям χ^2 , F и т.п. недостаточна. Необходимо анализировать локальные критерии адекватности и внедрять новые методы диагностики моделей.
5. Все выводы о доверительных интервалах и коррелированности параметров, основанные на расчете ковариационных матриц, являются приближенными.

ГЛАВА 10. МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРИ НАРУШЕНИИ СТАНДАРТНЫХ ПРЕДПОСЫЛОК МНК. М-ОЦЕНКИ ХЬЮБЕРА

10.1. Нарушения предпосылок МНК и меры по их компенсации

В методе максимума правдоподобия выбор критериальной функции в виде

$$U = \sum_{k=1}^N \xi_k^2, \quad (10.1)$$

где взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \Delta_k$, $\Delta_k = \hat{A}_k - A_k$, основан на гипотезах о точном задании всех переменных, контролирующих условия эксперимента, и о нормальном распределении ε (погрешностей измерения свойства A).

Первая гипотеза справедлива лишь приближенно, поскольку все экспериментальные величины, включая и те, которые задают условия эксперимента, подвержены случайным погрешностям. При нормальном распределении всех погрешностей оценки параметров с оптимальными свойствами (см. п. 9.2.2.1) следует находить с помощью конфлюэнтного анализа (регрессионного анализа с учетом ошибок в контролируемых переменных) [293]. В конфлюэнтном анализе вместо (9.47) минимизируют функционал

$$U = \sum_{k=1}^N \tilde{w}_k \tilde{\Delta}_k^2, \quad (10.2)$$

где отклонение $\tilde{\Delta}_k$ учитывает как невязку $\Delta_k = \hat{A}_k - A_k$, так и ошибки в векторе контролируемых переменных X [294]:

$$\tilde{\Delta}_k = \Delta_k + \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha, \beta} \nabla_{2\alpha\beta} \cdot d_{\alpha\beta} \right)_k, \quad (10.3)$$

где индексы α и β пробегает все значения, соответствующие контролируемым переменным; $d_{\alpha\beta}$ – элементы матрицы погрешностей контролируемых переменных

$$\nabla_{2\alpha\beta} = \frac{\partial^2 A}{\partial X_\alpha \partial X_\beta}. \quad (10.4)$$

Приходится корректировать и значения статистических весов:

$$\tilde{w}_k = \left[s_k^2 + \left(\sum_{\alpha,\beta} \nabla_{1\alpha\beta}^2 \cdot d_{\alpha\beta} \right)_k \right]^{-1}, \quad (10.5)$$

где s_k^2 – оценка дисперсии A_k ,

$$\nabla_{1\alpha\beta}^2 = \frac{\partial A}{\partial X_\alpha} \cdot \frac{\partial A}{\partial X_\beta}. \quad (10.6)$$

Основная сложность в применении конфлюэнтного анализа – отсутствие достоверной информации о погрешностях контролируемых переменных. Немногочисленные примеры использования конфлюэнтного анализа [294–296] показывают, что конфлюэнтные поправки незначительно (в пределах погрешности определения) влияют на оценки β_i . Это дает основание не пользоваться конфлюэнтным анализом, если случайные погрешности контролируемых переменных невелики.

Гораздо сложнее проблемы, возникающие при нарушении гипотезы о нормальном распределении погрешностей. В этом случае МНК может дать абсолютно неверные результаты. Рассмотрим простой модельный пример, подобранный П. Хьюбером [298]. В шесть откликов, соответствующих линейной модели

$$y = -2 - x, \quad (10.7)$$

Хьюбер внес погрешности: в $y_1 - y_5$ – нормально распределенные с нулевым средним и стандартным отклонением $\sigma = 0.6$, а в y_6 – большую ошибку 12 (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Результаты регрессионного анализа при распределении погрешностей, отличном от нормального (пример П. Хьюбера)

| No | x_i | y_i | Модель (10.8) | | Модель (10.10) | |
|----|-------|-------|---------------|------------|----------------|------------|
| | | | \hat{y}_i | Δ_i | \hat{y}_i | Δ_i |
| 1 | -4 | 2.48 | 0.39 | -2.09 | 2.23 | -0.25 |
| 2 | -3 | 0.73 | 0.31 | -0.42 | 0.99 | 0.26 |
| 3 | -2 | -0.04 | 0.23 | 0.27 | -0.09 | 0.13 |
| 4 | -1 | -1.44 | 0.15 | 1.59 | -1.00 | 0.44 |
| 5 | 0 | -1.32 | 0.07 | 1.39 | -1.74 | -0.42 |
| 6 | 10 | 0 | -0.75 | -0.75 | 0.01 | 0.01 |

Расчет линейным МНК коэффициентов уравнения

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (10.8)$$

дал оценки $a_0 = 0.07$ и $a_1 = -0.08$, весьма далекие от верных значений. При этом остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^6 \Delta_i^2 = 2.41, \quad (10.9)$$

где $\Delta_i = \hat{y}_i - y_i$, хотя и существенно превышает $\sigma^2 = 0.36$, пугающе большой не выглядит. Исследование локальных критериев адекватности Δ_i указывает на первую точку как на возможный грубый промах (невязка $|\Delta_1| = 2.09$ наибольшая), т.е. грубый промах не проявил себя в наибольшей невязке.

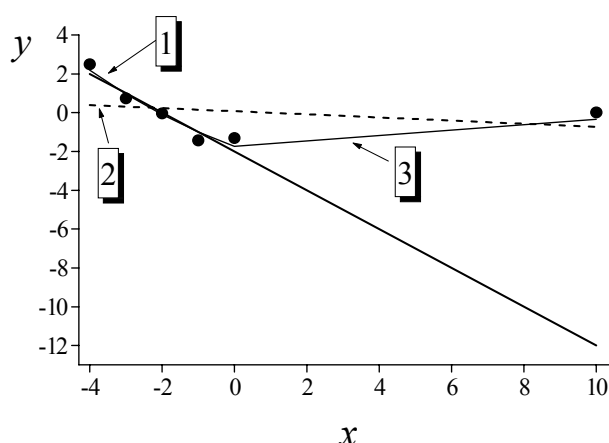


Рис. 10.1. Результаты регрессионного анализа для примера П. Хьюбера.
1 – модельная функция, точки – данные с внесенными погрешностями,
2 – уравнение линейной регрессии (10.8), 3 – полином второй степени (10.10).

При внимательном взгляде на данные (рис. 10.1) возникают обоснованные сомнения в пригодности линейной модели (10.8). Полиномиальная модель

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 \quad (10.10)$$

приводит к МНК-оценкам $a_0 = -1.74$; $a_1 = -0.66$; $a_2 = 0.08$ и $s_0^2 = 0.17$. Значение s_0^2 прекрасно согласуется с дисперсией σ^2 , и полиномиальная модель (10.10) будет принята. Можно сделать вывод, что случайный промах в данных способен не только неузнаваемо исказить оценки параметров, но даже привести к модели с неправильной структурой.

Резонно заключить, что при параметрической идентификации гораздо более сложных (нелинейных по параметрам) моделей комплексообразования влияние случайных выбросов в данных и на структуру модели, и на оценки параметров может быть не менее разрушительным.

Для того чтобы уменьшить влияние грубых промахов, вместо взвешенной суммы квадратов U нужно минимизировать другие критерии.

Метод максимума правдоподобия приводит к различным критериальным функциям в зависимости от распределения экспериментальных погрешностей. Так, при равномерном распределении ε оценки максимума правдоподобия соответствуют минимуму максимальной невязки [356, 357]

$$S = \max_{1 \leq k \leq N} |\xi_k|. \quad (10.14)$$

Если распределение ε подчиняется закону Стьюдента, следует минимизировать критерий [358]

$$Z = \sum_{k=1}^N m_k \ln(1 + m_k \cdot \Delta_k^2 \cdot v_k^{-1} \cdot s_k^{-2}), \quad (10.13)$$

где m_k – число повторных измерений A_k , $v_k = m_k - 1$, s_k^2 – выборочная оценка дисперсии A_k . Наконец, при распределении ε , соответствующем закону Лапласа с плотностью вероятности

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{2\lambda} \exp(-|\varepsilon|/\lambda) \quad (10.11)$$

где λ – параметр распределения, критериальная функция имеет вид [299, 300, 359]

$$L_1 = \sum_{k=1}^N |\xi_k|. \quad (10.12)$$

Критерий S не годится, т.к. он еще более чувствителен к засорению данных промахами, нежели U . Оценки, соответствующие минимуму критериев L_1 и Z , напротив, значительно более устойчивы к промахам, чем МНК-оценки. Вместе с тем, критерий Z не хотелось бы использовать по той причине, что закон Стьюдента не является предельным, и трудно представить экспериментальные условия, формирующие Стьюдентовское распределение погрешностей. Напротив, как показали Мудров и Кушко [299] (см. п. 9.2.2.1), критерий L_1 статистически обоснован так же хорошо, как и критерий U , т.к. закон распределения Лапласа, как и закон Гаусса, является предельным. Обоснованно предпочесть один критерий другому в отсутствие информации о распределении экспериментальных погрешностей невозможно. Это тем более печально, что минимизация различных критериев может приводить к значительно отличающимся оценкам параметров [331, 357].

Решение проблемы следует искать, задавая минимизируемый критерий так, чтобы он: а) давал оценки, устойчивые к отклонению распределения погрешностей от нормального, и б) объединял два статистически обоснованных критерия – U и L_1 .

Статистические методы, устойчивые к нарушению стандартных предпосылок МНК, называют робастными [291, 298, 360, 361]. Робастные методы оценивания не только повышают устойчивость оценок к засорению данных промахами, но, как мы в этом убедимся, смягчают (по сравнению с МНК) требования к назначению статистических весов и выбору той или иной характеристики равновесной системы в качестве величины, аппроксимируемой моделью. Поскольку при робастной параметрической идентификации приходится варьировать гипотезы о статистических свойствах экспериментальных данных, есть все основания рассматривать робастное оценивание как раздел теории анализа данных.

10.2. М-оценивание как робастный метод параметрической идентификации

Показано, что оценки МНК теряют свои оптимальные свойства при распределении погрешностей ε с хвостами более длинными, чем у нормального распределения; при более коротких хвостах МНК-оценки удовлетворительны [286]. Следовательно, конструируемый робастный критерий должен обладать свойствами взвешенной суммы квадратов при распределениях погрешностей с короткими хвостами и быть устойчивым к распределениям с длинными хвостами. Количественно длину хвостов можно характеризовать эксцессом γ_2 (9.100). Для нормального распределения $\gamma_2 = 0$, для распределений с длинными хвостами $\gamma_2 > 0$ (например, для распределения Лапласа $\gamma_2 = 3$, для распределения Стьюдента $\gamma_2 = \frac{6}{f-4}$, где f – число степеней свободы, для распределения χ^2 эксцесс $\gamma_2 = \frac{12}{f}$ [332, 362]), для распределений с короткими хвостами эксцесс отрицателен (так, для равномерного распределения $\gamma_2 = -1.2$ [332, 362]).

Строя робастный критерий методом максимума правдоподобия, применяют «модель грубых промахов» [293]. Пусть, свойство A измеряется со случайной погрешностью ε , плотность распределения которой

$$p(\varepsilon) = [(100 - \delta) \cdot \varphi(0, \sigma_{\text{Гаусс}}) + \delta \cdot h(\varepsilon)] / 100, \quad (10.18)$$

где $\varphi(0, \sigma_{\text{Гаусс}})$ – плотность стандартного нормального распределения (среднее значение 0, стандартное отклонение $\sigma_{\text{Гаусс}} = 1$), $h(\varepsilon)$ – плотность вероятности грубых промахов (плотность распределения с длинными хвостами), δ – интенсивность промахов, %. Примером модели грубых промахов служит известное распределение Тьюки [362]

$$p(\varepsilon) = [(100 - \delta) \cdot \varphi(0; \sigma_{\text{Гайсс}}) + \delta \cdot \varphi(0; b \cdot \sigma_{\text{Гайсс}})] / 100, \quad b > 1. \quad (10.19)$$

В уравнении (10.19) $h(\varepsilon) = \varphi(0; b \cdot \sigma_{\text{Гайсс}})$ – функция плотности нормального распределения со стандартным отклонением, в b раз большим, чем у плотности распределения погрешностей основных наблюдений $\varphi(0; \sigma_{\text{Гайсс}})$.

П. Хьюбером показано [298, 360], что для модели грубых промахов оценка максимального правдоподобия соответствует минимуму критериального функционала

$$M(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{k=1}^N \rho(\xi_k; \boldsymbol{\theta}) = \min \quad (10.20)$$

или решению уравнения

$$\sum_{k=1}^N \phi(\xi_k; \boldsymbol{\theta}) = 0, \quad (10.21)$$

где $\rho(\xi_k; \boldsymbol{\theta})$ – неотрицательная, симметричная и дважды дифференцируемая функция потерь, для которой $\rho(0; \boldsymbol{\theta}) = 0$, $\phi(\xi_k, \boldsymbol{\theta}) = (\partial/\partial \xi_k) \rho(\xi_k, \boldsymbol{\theta})$, ξ_k – взвешенные невязки. Задачи (10.20) и (10.21) эквивалентны, если функция ρ выпуклая. Оценки, соответствующие минимуму критерия (10.20), называют M -оценками. M -оценки несмещенные, состоятельные и эффективные, если функция $\rho(\xi; \boldsymbol{\theta})$ растет медленнее, чем ξ^2 . M -оценки устойчивее МНК-оценок к нарушениям гипотезы о нормальном распределении экспериментальных погрешностей [293, 363].

Предполагая, что функция плотности вероятности грубых промахов $h(\varepsilon)$ симметрична относительно нуля, Хьюбер потребовал от M -оценок минимума максимальной асимптотической дисперсии параметров и получил [298] для функции потерь в критерии (10.20) выражение

$$\rho(\xi) = \begin{cases} (1/2)\xi^2 & \text{при } |\xi| \leq c_{out} \\ c_{out} \cdot |\xi| - (1/2)c_{out}^2 & \text{при } |\xi| > c_{out} \end{cases}, \quad (10.22)$$

где c_{out} – константа, зависящая от интенсивности промахов δ . Константу c_{out} находят, численно решая уравнение [299]

$$\frac{100}{100 - \delta} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{c_{out}} \exp(-\xi^2/2) d\xi + \frac{2}{c_{out} \sqrt{2\pi}} \exp(-c_{out}^2/2). \quad (10.23)$$

При $0.5\% \leq \delta \leq 99\%$ зависимость $c_{out}(\delta)$ (рис. 10.2) удовлетворительно аппроксимирует выражение

$$c_{out} = 1.211 \cdot \exp(-\delta/0.6642) + 1.656 \cdot \exp(-\delta/33.02). \quad (10.24)$$

Помимо (10.22), предложены [286, 291, 298, 364, 365] и другие способы задания ρ , как полученные методом максимума правдоподобия, исходя из определенных требований к оценкам, так и эвристические:

$$L_q \text{ – оценки: } \rho(\xi) = |\xi|^q, \quad 1 \leq q < 2 \quad (10.25)$$

$$\text{оценки Вэлша: } \rho(\xi) = d^2 / 2 \cdot [1 - \exp(-\xi/d)^2], \quad d > 0, \quad (10.26)$$

$$\text{оценки Фэера: } \rho(\xi) = c^2 [|\xi|/c - \ln(1 + |\xi|/c)], \quad c > 0, \quad (10.27)$$

$$\text{оценки Демиденко: } \rho(\xi) = \xi^2 / (\xi + d), \quad d > 0, \quad (10.28)$$

оценки Эндрюса:

$$\rho(\xi) = \begin{cases} (2\lambda)^{-1} \{1 - \cos[(2\lambda)^{1/2} \xi]\}, & |\xi| < \pi(2\lambda)^{-1/2} \\ \lambda^{-1}, & |\xi| \geq \pi(2\lambda)^{-1/2} \end{cases}, \quad \lambda > 0, \quad (10.29)$$

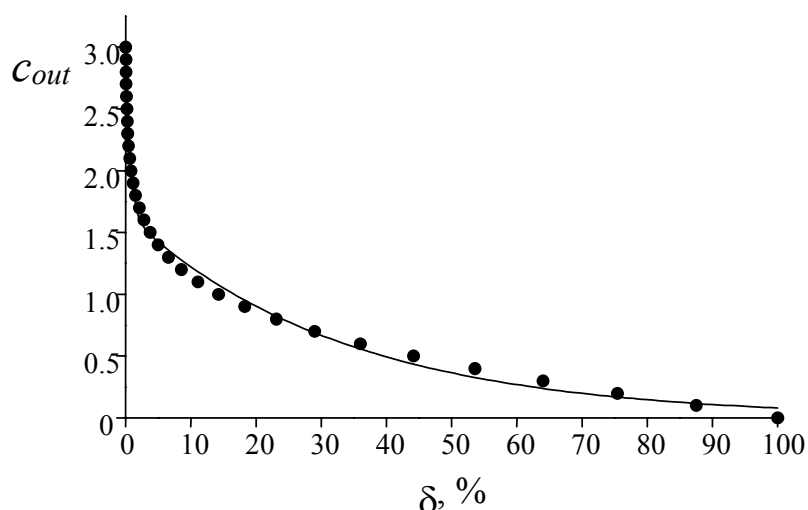


Рис. 10.2. Зависимость параметра c_{out} от интенсивности грубых промахов δ . Точки – точные значения, линия – аппроксимация (10.24).

оценки Мешалкина:

$$\rho(\xi) = \lambda^{-1} [1 - \exp(-\lambda \xi^2/2)], \lambda > 0, \quad (10.30)$$

оценки Рамсея:

$$\rho(\xi) = \lambda^{-1} [1 - (1 + \lambda^{1/2} |\xi|)] \cdot \exp(-\lambda^{-1/2} |\xi|), \lambda > 0. \quad (10.31)$$

Последние три способа задания $\rho(\xi)$ предназначены для асимметричных функций распределения случайных погрешностей.

Все М-оценки обладают близкими свойствами, но считают [293], что предпочтительны именно М-оценки Хьюбера, поскольку они сохраняют свои оптимальные свойства при малом числе опытов и устойчивы и к несимметричным засорениям нормального распределения погрешностей.

Критерий (10.20) – это гибрид критериальных функций, соответствующих задачам МНК и метода наименьших модулей (МНМ). При интенсивности промахов $\delta \rightarrow 0$ константа $c_{out} \rightarrow \infty$, и функция М переходит в

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \xi_k^2. \quad (10.32)$$

При $\delta \rightarrow 100\%$ значение $c_{out} \rightarrow 0$, и функция М становится эквивалентной критерию L_1 (10.12). Подход Хьюбера «дал необходимое теоретическое обоснование методу наименьших квадратов и ряду других методов, приводящим к оценкам квазиправдоподобия. При этом в вечном споре гауссовского и лапласовского распределений и соответственно методов обработки по методу наименьших квадратов и по методу наименьших модулей начинает просматриваться компромисс. Идеальным методом обработки признается тот, который сочетает в себе черты как одного, так и другого метода» [299].

Вычисляя М-оценки, измерения разбивают на две группы. Первая содержит экспериментальные точки, для которых $|\xi_k| < c_{out}$, вторая – остальные измерения, подверженные, как считают, влиянию грубых выбросов.

Формула (10.20) справедлива, если $\sigma_{\text{Гauss}} = 1$. Поскольку М-оценки не инвариантны относительно преобразования масштаба, для обработки данных с $\sigma_{\text{Гauss}} \neq 1$ переходят [298, 299] от (10.20) к другой минимизационной задаче:

$$\tilde{M}(\theta, \sigma) = \sum_{k=1}^N [\rho(\xi_k/\sigma)] \cdot \sigma + a_M \cdot \sigma = \min. \quad (10.33)$$

где коэффициент

$$a_M = \frac{1}{N-z} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right]^2 \varphi(\xi) d\xi, \quad (10.33)$$

$\varphi(\xi)$ – функция плотности вероятности стандартного нормального распределения $\varphi(0, \sigma_{\Gamma_{\text{гаусс}}}=1)$. В формуле (10.33) к неизвестным параметрам θ добавляется масштабный параметр σ . Величину σ^2 (дисперсию закона распределения погрешностей основных наблюдений $\sigma_{\Gamma_{\text{гаусс}}}^2$) можно интерпретировать как выборочную остаточную дисперсию s_0^2 для данных без промахов.

Задача (10.33) обобщается на многомерный случай, когда в каждой экспериментальной точке одновременно регистрируют Λ свойств равновесной системы:

$$\tilde{M}(\theta, \sigma) = \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N [\rho(\xi_{lk} / \sigma)] \sigma + a_M \cdot \sigma = \min, \quad (10.34)$$

$$a_M = \frac{1}{N \cdot \Lambda - z} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right]^2 \varphi(\xi) d\xi. \quad (10.35)$$

При использовании M -оценок Хьюбера пользователь должен варьировать процент промахов δ , априорная информация о величине которого отсутствует. Тем самым процедура параметрической идентификации адаптируется к особенностям обрабатываемых данных.

Насколько эффективным будет анализ данных, зависит, не в последнюю очередь, от вычислительных свойств алгоритма M -оценивания и стратегии обработки реальных данных. Ниже в п. 10.3 описан разработанный нами вычислительный алгоритм CLINP 2.1 [366] робастной параметрической идентификации и обоснована общая стратегия анализа первичных данных КФХА [367] (гл. 11).

10.3. Алгоритмы модифицированных методов Ньютона и Гаусса-Ньютона минимизации критериального функционала

10.3.1. Формулировка задачи

Примем, что известны число сортов и стехиометрический состав комплексов, а подлежат расчету значения логарифмов констант устойчивости $\lg \beta_i$, $i=1, 2, \dots, p$, и, возможно, факторы интенсивности α_{li} , $l=1, 2, \dots, \Lambda$; $i=1, 2, \dots, \Omega$; $\Omega \leq S$, при общем числе искомых параметров z , находимом по формуле (9.127).

Точечные M -оценки параметров $\langle \lg \beta_i \rangle$, $\langle \alpha_{li} \rangle$ и σ – величины, соответствующие минимуму критериальной функции \tilde{M} . Критерий \tilde{M} можно минимизировать численными методами [1] непосредственно. Однако более эффективным считают [299] переход от минимизации \tilde{M} к эквивалентной задаче метода взвешенных наименьших квадратов:

$$\min_{\langle \beta \rangle, \langle \alpha \rangle, \sigma} \tilde{M} = \Phi + Q, \quad (10.36)$$

где

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \tilde{\chi}_{lk} \cdot \xi_{lk}^2, \quad (10.37)$$

множители

$$\tilde{\chi}_{lk} = \begin{cases} \chi_{lk} & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} \leq c_{out}, \\ 2 \cdot \chi_{lk} & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} > c_{out}, \end{cases} \quad (10.38)$$

$$\chi_{lk} = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} \leq c_{out}; \\ \frac{c_{out}}{|\xi_{lk}|} & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} > c_{out}, \end{cases} \quad (10.39)$$

$$\xi_{lk} = w_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}, \quad \Delta_{lk} = \hat{A}_{lk} - A_{lk}, \quad (10.40)$$

w_{lk} – статистические веса, назначенные в соответствии с моделью экспериментальных погрешностей,

$$Q = \begin{cases} a_M \cdot \sigma & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} \leq c_{out}; \\ a_M \cdot \sigma - N \cdot \Lambda \cdot \sigma \cdot c_{out}^2 / 2 & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} > c_{out}. \end{cases} \quad (10.41)$$

Чтобы избежать расчета производных $\partial \tilde{M} / \partial \sigma$, для минимизации (10.36) использовали схему Хьюбера [298, 360]. Согласно этой схеме, располагая на m -й итерации по σ оценкой $\sigma^{(m)}$, рассчитывают, не уточняя $\sigma^{(m)}$, неизвестные константы равновесия и факторы интенсивности (вектор θ), а затем по формуле

$$\left(\sigma^{(m+1)}\right)^2 = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} \rho \left/ \left(\frac{\xi_{kl}^{(m)}}{\sigma^{(m)}} \right)^2 \cdot \left(\sigma^{(m)}\right)^2, \quad (10.42)$$

уточняют σ . Повторив расчет θ , заново вычисляют σ и т.д., до тех пор, пока изменение σ от итерации к итерации не становится меньше 1 %.

10.3.2. Расчет неизвестных факторов интенсивности

Неизвестные параметры $\lg \beta_i$ и α_{li} рассчитывали по схеме Силлена (см. п. 9.2.2.4). Как и в п. 9.6.1, выделили в отдельные подмножества реагенты с известными и неизвестными факторами интенсивности α_{li} и представили матрицу A в виде (9.128). МНК-оценки факторов интенсивности находят по формуле (9.130). Переход к M -оцениванию предполагает использование весов, и простое выражение типа (9.130) получить невозможно. Чтобы воспользоваться M -оценками, преобразовали матрицы измеряемых свойств A , невязок Δ и факторов интенсивности E в такие векторы $A^\#, \Delta^\#, E^\#$, что элементы векторов y_u соответствуют элементам матриц x_{lk} при $u = (l-1) \cdot N + k$ ($1 \leq l \leq \Lambda$, $1 \leq k \leq N$) для матриц A и Δ ; $u = (l-1) \cdot S + k$ ($1 \leq l \leq \Lambda$, $1 \leq k \leq S$) для матрицы E . Так, элементам матрицы невязок Δ элементы вектора $\Delta^\#$ соответствуют следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta^\#_1 &= \Delta_{11}, \Delta^\#_2 = \Delta_{12}, \dots, \Delta^\#_\Lambda = \Delta_{1\Lambda} \\ \Delta^\#_{\Lambda+1} &= \Delta_{21}, \Delta^\#_{\Lambda+2} = \Delta_{22}, \dots, \Delta^\#_{2\Lambda} = \Delta_{2\Lambda} \\ &\dots \\ \Delta^\#_{1+(\Lambda-1) \cdot N} &= \Delta_{\Lambda 1}, \Delta^\#_{2+(\Lambda-1) \cdot N} = \Delta_{\Lambda 2}, \dots, \Delta^\#_{N \cdot \Lambda} = \Delta_{\Lambda N} \end{aligned}$$

Затем сформировали весовую матрицу Ω размером $\Lambda \times N$ с элементами

$$\omega_{lk} = w_{lk} \cdot \chi_{lk}, \quad (10.43)$$

а из нее – диагональную матрицу весовых множителей $\tilde{\Omega}$ размером $N \cdot \Lambda \times N \cdot \Lambda$. Элементы последней $\tilde{\omega}_{uu} = \omega_{lk}^{1/2}$ при $u = k + (l - 1) \cdot N$. После выполненных преобразований равновесные концентрации реагентов размещаются в блочно-диагональной матрице $C^\#$ размером $S \cdot \Lambda \times N \cdot \Lambda$, идентичные блоки которой – это матрицы C размером $S \times N$:

$$C^\# = \begin{pmatrix} C & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & C & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & C \end{pmatrix} \begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \dots \\ \lambda_\Lambda \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \lambda_1 & \lambda_1 & \lambda_\Lambda \end{matrix}$$

В результате выполненных преобразований уравнения Фирордта можно переписать как

$$A^\# = E^\# \cdot C^\#, \quad (10.44)$$

а формула (10.37) принимает вид

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{u=1}^{N \cdot \Lambda} \omega_u^\# \cdot (\Delta_u^\#)^2, \quad (10.45)$$

или в векторном виде

$$\Phi = \frac{1}{2} [\Delta^\#(\theta)]^T \cdot \Omega^\# \cdot [\Delta^\#(\theta)], \quad (10.46)$$

где $\Omega^\# = \tilde{\Omega}^T \cdot \tilde{\Omega}$.

Теперь, чтобы найти неизвестные факторы интенсивности с использованием M -оценок Хьюбера, используем взвешенные переменные:

$$\tilde{A} = A^\# \cdot \tilde{\Omega}, \quad \tilde{\Delta} = \Delta^\# \cdot \tilde{\Omega}, \quad \tilde{C}_1 = C_1^\# \cdot \tilde{\Omega}, \quad \tilde{C}_1^T = \tilde{\Omega} \cdot C_1^{\#T}. \quad (10.47)$$

Окончательно формулу для расчета неизвестных факторов интенсивности получили в виде:

$$E_1^\# = (\tilde{A} - E_2^\# \cdot \tilde{C}_2) \cdot \tilde{C}_1^T \cdot \tilde{\mu}, \quad (10.48)$$

где $\tilde{\mu} = \tilde{C}_1^T (\tilde{C}_1 \tilde{C}_1^T)^{-1}$.

10.3.3. Производные взвешенных невязок $\tilde{\Delta}$ по логарифмам констант устойчивости

Для методов Ньютона и Гаусса-Ньютона необходимы первые и вторые производные минимизируемой функции (10.36) по искомым параметрам $\partial \tilde{M} / \partial \theta_i = \partial \Phi / \partial \theta_i$, $\partial^2 \tilde{M} / \partial \theta_i \partial \theta_j = \partial^2 \Phi / \partial \theta_i \partial \theta_j$. Учитывая, что факторы интенсивности вычисляются по описанной выше схеме, а для итеративного уточнения σ производные не требуются, необходимы лишь производные по параметрам $\lg \beta_i$. Для их расчета, в свою очередь, требуются производные $\partial \tilde{\Delta}_u / \partial \lg \beta_i$ и $\partial^2 \tilde{\Delta}_u / \partial \lg \beta_i \cdot \partial \lg \beta_j$. Начнем с частного случая, когда в минимизируемом функционале \tilde{M} (10.36) веса $\omega_{lk} = 1$, а расчету подлежат производные $\partial \Delta_{lk} / \partial \lg \beta_i$, $\partial^2 \Delta_{lk} / \partial \lg \beta_i \cdot \partial \lg \beta_j$. Введя обозначения $D_i = \partial / \partial \lg \beta_i$, и $D_{ij}^2 = \partial^2 / (\partial \lg \beta_i \cdot \partial \lg \beta_j)$, из формулы (9.137) получаем:

$$D_i \Delta = D_i A = \frac{1}{\ln 10} \left\{ -\Delta (D_i C_1^T) \mu^T + E (D_i C) \cdot (1 - \mu C_1) \right\}, \quad (10.49)$$

$$D_{ij}^2 \Delta = -\frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \left\{ (D_i \mathbf{A})(D_j \mathbf{C}_1^T) + (D_j \mathbf{A})(D_i \mathbf{C}_1^T) + \Delta (D_{ij}^2 \mathbf{C}_1^T) \right\} \cdot \boldsymbol{\mu}^T + \frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \left\{ E(D_{ij}^2 \mathbf{C}) + (D_i \mathbf{E}_1)(D_j \mathbf{C}_1) + (D_j \mathbf{E}_1)(D_i \mathbf{C}_1) \right\} \cdot (1 - \boldsymbol{\mu} \mathbf{C}_1). \quad (10.50)$$

В общем случае неединичных весов ($\omega_{lk} \neq 1$) применяем взвешенные варианты переменных $\tilde{\mathbf{A}}$, $\tilde{\Delta}$, $\tilde{\mathbf{C}}_1$, $\tilde{\mathbf{C}}_1^T$, $\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ и приходим к следующим выражениям:

$$D_i \tilde{\Delta} = D_i \tilde{\mathbf{A}} = \frac{1}{\ln 10} \cdot \left\{ -\tilde{\Delta} (D_i \tilde{\mathbf{C}}_1^T) \tilde{\boldsymbol{\mu}}^T + E(D_i \tilde{\mathbf{C}}) (1 - \tilde{\boldsymbol{\mu}} \tilde{\mathbf{C}}_1) \right\}, \quad (10.51)$$

$$D_{ij}^2 \tilde{\Delta} = D_{ij}^2 \tilde{\mathbf{A}} = -\frac{1}{(\ln 10)^2} \left\{ (D_i \tilde{\mathbf{A}})(D_j \tilde{\mathbf{C}}_1^T) + (D_j \tilde{\mathbf{A}})(D_i \tilde{\mathbf{C}}_1^T) + \tilde{\Delta} (D_{ij}^2 \tilde{\mathbf{C}}_1^T) \right\} \cdot \tilde{\boldsymbol{\mu}}^T = +\frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \left\{ E(D_{ij}^2 \tilde{\mathbf{C}}) + (D_i \mathbf{E}_1)(D_j \tilde{\mathbf{C}}_1) + (D_j \mathbf{E}_1)(D_i \tilde{\mathbf{C}}_1) \right\} \cdot (1 - \tilde{\boldsymbol{\mu}} \tilde{\mathbf{C}}_1). \quad (10.52)$$

10.3.4. Итеративная вычислительная схема методов Ньютона и Гаусса-Ньютона

Для расчета $\lg \boldsymbol{\beta}$ применяли модифицированные методы Ньютона и Гаусса-Ньютона.

Пусть в окрестности точки $\lg \boldsymbol{\beta}_c$ функцию \tilde{M} можно аппроксимировать квадратичной формой

$$\tilde{M}(\lg \boldsymbol{\beta}) \approx \tilde{M}(\lg \boldsymbol{\beta}_c) + \mathbf{g}(\lg \boldsymbol{\beta}_c)^T \cdot (\lg \boldsymbol{\beta} - \lg \boldsymbol{\beta}_c) + \frac{1}{2} (\lg \boldsymbol{\beta} - \lg \boldsymbol{\beta}_c)^T \cdot \mathbf{H}(\lg \boldsymbol{\beta}_c) \cdot (\lg \boldsymbol{\beta} - \lg \boldsymbol{\beta}_c), \quad (10.53)$$

где градиент

$$\mathbf{g} = \nabla \tilde{M} = \nabla \Phi = \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta})^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \Delta^\#(\lg \boldsymbol{\beta}), \quad (10.54)$$

$\mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta})$ – матрица Якоби с элементами

$$J_{ui}(\lg \boldsymbol{\beta}) = \partial \tilde{\Delta}_u / \partial \lg \beta_i, \quad u = 1, 2, \dots, N \cdot \Lambda, \quad i = 1, 2, \dots, p, \quad (10.55)$$

матрица Гессе

$$\mathbf{H} = \nabla^2 \tilde{M} = \nabla^2 \Phi = \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta})^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta}) + \mathbf{F}, \quad (10.56)$$

$$\mathbf{F} = \left(\nabla \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta})^T \right) \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \Delta^\#(\lg \boldsymbol{\beta}), \quad (10.57)$$

$$[\nabla \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta})]_{uij} = \partial^2 \tilde{\Delta}_u / \partial \lg \beta_i \partial \lg \beta_j = \partial [J_{ui}(\lg \boldsymbol{\beta})] / \partial \lg \beta_j. \quad (10.58)$$

В методе Ньютона матрицу Гессе вычисляли точно, а в методе Гаусса-Ньютона элементы матрицы \mathbf{F} приравнивали нулю.

Из формулы (10.53) следует (см. п. 9.2.2.4) схема итеративного уточнения $\lg \boldsymbol{\beta}_c$:

$$\lg \boldsymbol{\beta}^+ := \lg \boldsymbol{\beta}_c + \mathbf{s}, \quad (10.59)$$

где \mathbf{s} – направление движения от текущей оценки $\lg \boldsymbol{\beta}_c$ к уточненной $\lg \boldsymbol{\beta}^+$,

$$\mathbf{s} = -\mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{g} = -\mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta}_c)^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \Delta^\#(\lg \boldsymbol{\beta}_c). \quad (10.60)$$

При использовании метода Ньютона

$$\mathbf{s} = -\left\{ \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta}_c)^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta}_c) + (\nabla \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta}_c))^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \Delta^\#(\lg \boldsymbol{\beta}_c) \right\}^{-1} \times \mathbf{J}(\lg \boldsymbol{\beta}_c)^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^\# \cdot \Delta^\#(\lg \boldsymbol{\beta}_c), \quad (10.61)$$

а в методе Гаусса-Ньютона расчет s упрощен:

$$s = - \left(J(\lg \beta_c)^T \cdot \Omega^\# \cdot J(\lg \beta_c) \right)^{-1} \cdot J(\lg \beta_c)^T \cdot \Omega^\# \cdot \Delta^\#(\lg \beta_c). \quad (10.62)$$

Из-за приближенного расчета матрицы Гессе метод Гаусса-Ньютона не приводит в точку минимума, если (а) из-за неудачного выбора химических форм, учтенных в модели, и/или плохого выбора начальных приближений параметров велики невязки $\tilde{\Delta}_u$ и (б) функция $\tilde{M}(\lg \beta)$ существенно нелинейна (велики вторые производные $\nabla J(\lg \beta)$) [328]. В то же время, алгоритм метода Гаусса-Ньютона экономно потребляет ресурсы ЭВМ и сходится к минимуму в подавляющем большинстве задач.

10.3.5. Обеспечение глобальной сходимости методов Ньютона и Гаусса-Ньютона

Как указано в п. 9.2.2.4, для обеспечения глобальной сходимости и высокой скорости расчетов классическую вычислительную схему метода Ньютона необходимо модифицировать.

Проблеме глобальной сходимости методов ньютоновского типа посвящены многочисленные монографические и оригинальные работы (см., например, [323, 327, 328, 369–373]). В нашем алгоритме CLINP 2.1 воплощены результаты исследований последнего времени.

На каждой итерации критериальная функция должна уменьшаться. Шаг s , вычисляемый в методе Ньютона, обеспечивает такое убывание тогда, когда матрица Гессе положительно определена. Если это условие нарушено, матрицу Гессе следует модифицировать, превращая в положительно определенную. Движение вдоль направления, полученного с использованием модифицированной матрицы, обеспечит убывание критериальной функции¹.

Для коррекции неположительно определенной матрицы Гессе использовали метод, основанный на ее спектральном разложении [323, 328, 374]. Исходную матрицу H представляли в виде произведения трех матриц

$$H = U \cdot K \cdot U^T, \quad (10.63)$$

где K – диагональная, U – ортогональная матрицы, составленные из собственных чисел и собственных векторов матрицы H . Модифицированную матрицу \tilde{H} получали, заменяя отрицательные собственные значения κ_i их абсолютными величинами:

$$\tilde{H} = U \cdot \tilde{K} \cdot U^T, \quad (10.64)$$

где \tilde{K} – диагональная матрица с элементами

$$\tilde{\kappa}_{ii} = \begin{cases} \tilde{\kappa}_{ii} = \kappa_{ii} & \text{при } \kappa_{ii} > 10^{-16}, \\ \tilde{\kappa}_{ii} = |\kappa_{ii}| & \text{при } \kappa_{ii} < -10^{-16}, \\ \tilde{\kappa}_{ii} = 10^{-16} & \text{при } 10^{-16} \leq \kappa_{ii} \leq 10^{-16}. \end{cases} \quad (10.65)$$

При такой модификации матрицы Гессе вектор поправок s , вычисленный с использованием матрицы \tilde{H} , имеет ту же норму, что и вычисленный обычным методом.

В ходе итераций алгоритм может попасть в седловую точку $\lg \beta_c$. В седловой точке градиент $g(\lg \beta_c)$ равен нулю, вследствие чего и вектор поправок s будет нулевым. Чтобы обойти седловую точку, надо выполнить шаг в направлении «отрицательной кривизны»² [323, 328, 372]. Таким направлением будет любой вектор d , удовлетворяющий неравенству

¹ В методе Гаусса-Ньютона матрица Гессе всегда определена неотрицательно, а при матрице Якоби полного ранга – положительно [286].

² Из-за упрощенной оценки матрицы Гессе в методе Гаусса-Ньютона найти в этом методе направление отрицательной кривизны не удается. Как результат, в окрестности седловой точки итерации сходятся именно к ней.

$$\mathbf{d}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{d} < 0. \quad (10.66)$$

В алгоритме CLINP 2.1 в качестве направления \mathbf{d} выбран собственный вектор, соответствующий наибольшему по абсолютной величине отрицательному собственному значению матрицы \mathbf{H} .

Таким образом, для движения из точки $\lg \beta_c$ предлагаются два направления: ньютоновский (квазиньютоновский) шаг \mathbf{s} и направление отрицательной кривизны \mathbf{d} . Эти векторы называют убывающей парой («descent pair») [328]. На ее основе строили шаг $\Delta\beta$, обеспечивающий глобальную сходимость алгоритма и квадратичную скорость локальной сходимости.

К текущим значениям $\lg \beta_c$ на каждой итерации вводили поправки $\Delta\beta$:

$$\lg \beta^+(\lambda) = \lg \beta_c + \lambda \cdot \Delta\beta(\lambda), \quad (10.67)$$

где $0 < \lambda \leq 1$ – длина шага, вектор $\Delta\beta$ – линейная комбинация векторов \mathbf{s} и \mathbf{d} (в методе Гаусса-Ньютона $\mathbf{d} = 0$). Следуя [373], вектор $\Delta\beta(\lambda)$ находили как

$$\Delta\beta(\lambda) = \lambda \cdot \mathbf{s} + \lambda \cdot \mathbf{d}. \quad (10.68)$$

При движении вдоль вычисленного таким образом направления критериальная функция убывает, но при большой длине шага λ можно «проскочить» минимум и получить такие $\lg \beta^+$, при которых критериальная функция возрастет. Одним из надежных способов обезопасить себя от подобного поведения алгоритма является метод линейного поиска длины шага [327, 328]. При линейном поиске **обеспечено движение к минимуму из начальных точек даже вне области сходимости метода Ньютона**.

Известно [369, 370], что для сходимости итераций к минимуму необходимо выполнение неравенств¹:

$$\Phi(\lg \beta_c + \lambda \cdot \Delta\beta) \leq \Phi(\lg \beta_c) + \alpha \cdot \lambda \cdot \nabla \Phi(\lg \beta_c)^T \Delta\beta, \quad \alpha \in (0, 1), \quad (10.69)$$

или

$$\nabla \Phi(\lg \beta^+)^T \Delta\beta \geq \tau \cdot \nabla \Phi(\lg \beta_c)^T \Delta\beta, \quad \tau \in (\alpha, 1), \quad (10.70)$$

где α и τ – некоторые константы. Достаточным условием сходимости алгоритма является соблюдение обоих неравенств (10.69) и (10.70) [375]. Выполнение условия Армио (10.69) гарантирует достаточно ошутимое убывание Φ по сравнению с длиной шагов, а условия (10.70) – достаточно большую длину шагов.

Для того чтобы избежать чрезмерно малых шагов, величину λ ограничили снизу значением λ_{\min} ; чтобы не допустить выхода алгоритма из области сходимости, максимальный шаг ограничили величиной h_{\max} . При $\|\Delta\beta\| > (h_{\max})^2$ максимальную длину шага находили как

$$\lambda_{\max} = h_{\max} / \|\Delta\beta\|^{1/2}. \quad (10.71)$$

Таким образом, длину шага λ выбирали из интервала $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$ по следующей схеме [328]:

ШАГ 1. Положить $\lambda = 1$.

ШАГ 2. Найти $\|\Delta\beta\|$ и назначить

$$\lambda_{\max} = \begin{cases} 1 & \text{при } \|\Delta\beta\| \leq (h_{\max})^2, \\ h_{\max} / \|\Delta\beta\|^{1/2} & \text{при } \|\Delta\beta\| > (h_{\max})^2. \end{cases} \quad (10.72)$$

ШАГ 3. Оценить

$$\Phi(\lambda_{\max}) = \Phi(\lg \beta_c + \lambda_{\max} \cdot \Delta\beta). \quad (10.73)$$

Если $\Phi(\lg \beta_c + \lambda_{\max} \cdot \Delta\beta)$ удовлетворяет условию (10.69), то принять λ_{\max} как длину шага. В противном случае перейти к шагу 4.

¹ Соблюдение условия $\Phi(\lg \beta^+ = \lg \beta_c + \lambda \cdot \Delta\beta) < \Phi(\lg \beta_c)$ не всегда обеспечивает сходимость итераций к точке минимума.

ШАГ 4. С использованием $\Phi(\lambda_{\max})$,

$$\Phi(\lambda=0) = \Phi(\lg \beta_c) \quad \text{и} \quad \Phi'(\lambda=0) = \nabla\Phi(\lg \beta_c)^T \cdot \Delta\beta, \quad (10.74)$$

аппроксимировать $\Phi(\lambda)$ квадратичной функцией

$$m_q(\lambda) = [\Phi(\lg \beta_c + \lambda_{\max} \cdot \Delta\beta) - \Phi(\lg \beta_c) - \nabla\Phi(\lg \beta_c)^T \cdot \Delta\beta] \cdot \lambda^2 + \nabla\Phi(x_c)^T \cdot \Delta\beta \cdot \lambda + \Phi(\lg \beta_c) = [\Phi(\lambda=\lambda_{\max}) - \Phi(\lambda=0) - \Phi'(\lambda=0)] \cdot \lambda^2 + \Phi'(\lambda=0) \cdot \lambda + \Phi(\lambda=0). \quad (10.75)$$

ШАГ 5. Рассчитать значение $\lambda^{(*)}$, минимизирующее $m_q(\lambda)$:

$$\lambda^{(*)} = -\Phi'(\lambda=0) / (2\{\Phi(\lambda=\lambda_{\max}) - \Phi(\lambda=0) - \Phi'(0)\}). \quad (10.76)$$

ШАГ 6. Выбрать длину шага $\lambda^{(1)}$ как

$$\lambda^{(1)} = \max[\lambda_{\min}; \lambda^{(*)}]. \quad (10.77)$$

ШАГ 7. Для найденного шага $\lambda^{(1)}$ вычислить $\Phi(\lambda^{(1)}) = \Phi(\lg \beta_c + \lambda^{(1)} \cdot \Delta\beta)$ и проверить условие (10.69). Если оно соблюдено, принять $\lambda^{(1)}$ в качестве длины шага. В противном случае перейти к шагу 8.

ШАГ 8. Поскольку известны уже четыре значения $\Phi(\lambda)$ и $\Phi'(\lambda)$, на текущей и последующих итерациях по λ аппроксимировать $\Phi(\lambda)$ полиномом третьей степени [328]:

$$m_{cub}(\lambda) = \eta \cdot \lambda^3 + \zeta \cdot \lambda^2 + \Phi'(\lambda=0) \cdot \lambda + \Phi(\lambda=0), \quad (10.78)$$

где коэффициенты

$$\left. \begin{array}{l} \eta \\ \zeta \end{array} \right\} = \frac{1}{\lambda_{\text{prev}} - \lambda_{2\text{prev}}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ \lambda_{\text{prev}}^2 & \lambda_{2\text{prev}}^2 \\ -\lambda_{2\text{prev}} & \lambda_{\text{prev}} \\ \lambda_{\text{prev}}^2 & \lambda_{2\text{prev}}^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Phi(\lambda_{\text{prev}}) - \Phi(\lambda=0) - \Phi'(\lambda=0) \cdot \lambda_{\text{prev}} \\ \Phi(\lambda_{2\text{prev}}) - \Phi(\lambda=0) - \Phi'(\lambda=0) \cdot \lambda_{2\text{prev}} \end{bmatrix}, \quad (10.79)$$

prev – сокращение от previous (предыдущий), λ_{prev} и $\lambda_{2\text{prev}}$ – последние два из предыдущих пробных значений λ .

ШАГ 9. Найти значение

$$\lambda^{(**)} = \frac{-\zeta + \sqrt{\zeta^2 - 3\eta \cdot \Phi'(\lambda=0)}}{3\eta}, \quad (10.80)$$

соответствующее локальному минимуму полинома (10.78).

ШАГ 10. В качестве новой длины шага выбрать $\lambda^{(2)} = \max[\lambda_{\min}; \lambda^{(**)}]$, вновь проверить условие (10.69) и при его нарушении снова дробить λ , вернувшись к шагу 8.

В описанном способе выбора длины шага не предусмотрена проверка условия (10.70), поскольку доказано [328], что описанная схема поиска λ предотвращает чрезмерно малые шаги. По умолчанию для параметра α в условии Армио (10.69) принято значение 10^{-4} [328].

10.3.6. Критерии останова итераций

Для прекращения итераций можно использовать несколько критериев. Важнейший основан на исследовании градиента минимизируемой функции $\mathbf{g}(\lg \beta)$. В окрестности точки минимума $\lg \beta^*$ градиент $\mathbf{g}(\lg \beta)$ близок к нулю. Поскольку норма градиента $\|\mathbf{g}(\lg \beta)\|$ зависит от масштаба минимизируемой функции Φ , нецелесообразно проверять условие

$$\|\mathbf{g}(\lg \beta)\| \leq \varepsilon, \quad (10.81)$$

где ε – малое число. Действительно, в зависимости от назначения статистических весов w_{ik} функция Φ может меняться в интервале $(10^{-5}-10^{-4} \text{ — } 10^{10}-10^{15})$. Вместо $\|\mathbf{g}(\lg \beta)\|$

правильнее исследовать норму вектора относительного градиента $g_r(\lg \beta)$ [328] с компонентами

$$g_r(\lg \beta)_i = \frac{g(\lg \beta)_i \cdot \lg \beta_i}{\Phi(\lg \beta)}. \quad (10.82)$$

Выполнение условия

$$\|g_r(\lg \beta)\| \leq \varepsilon \quad (10.83)$$

не зависит от масштаба независимых переменных и минимизируемой функции. Критерий (10.83) может привести к ошибочному выводу о необходимости остановить расчеты, если в ходе итераций минимизируемая функция $\Phi(\lg \beta)$ или какие-либо из параметров $\lg \beta_i$ становятся близкими к нулю. Проблему решают, заменяя малые значения $\lg \beta_i$ и $\Phi(\lg \beta)$ их «типичными значениями» $\text{typ} \beta$ и $\text{typ} \Phi$. Таким образом, проверяя возможность останова итераций при значениях параметров $\lg \beta^+$, следует:

а) рассчитать модифицированный вектор относительного градиента $g_r(\lg \beta^+)$ с компонентами

$$\tilde{g}_r(\lg \beta^+)_i = g(\lg \beta^+)_i \cdot \max[\text{typ} \beta, \lg \beta^+_i] / \max[\Phi(\lg \beta^+), \text{typ} \Phi], \quad (10.84)$$

б) остановить итерации, если

$$\|\tilde{g}_r(\lg \beta^+)\| \leq \varepsilon_{\text{град}}, \quad (10.85)$$

где $\varepsilon_{\text{град}}$ – малое число $10^{-7} - 10^{-4}$.

Остановить расчеты можно и по другому критерию: при малой величине поправок $\Delta \beta_i$ ко всем уточняемым параметрам. Итерации прекращаем при выполнении неравенства

$$\max_{1 \leq i \leq p} \frac{|\Delta \beta_i|}{\max\{|\Delta \beta_i|, \text{typ} \beta\}} \leq \varepsilon_{\text{шаг}}, \quad (10.86)$$

где $\varepsilon_{\text{шаг}}$ – минимально допустимая относительная длина шага ($10^{-6} - 10^{-4}$).

10.3.7. Схема уточнения начальных оценок $\lg \beta^0$ в алгоритме CLINP 2.1

При минимизации критериальной функции выполняются следующие шаги:

4. Получить от пользователя начальные оценки искомых параметров $\lg \beta^0$, а также значения параметров α (для правила Армио), $\lambda_{\text{мин}}$, $h_{\text{макс}}$, $\varepsilon_{\text{град}}$, $\varepsilon_{\text{шаг}}$, $\text{typ} \beta$ и $\text{typ} \Phi$.

5. Присвоить масштабному параметру σ значение 1.

6. Для текущего значения σ модифицированным методом Ньютона или Гаусса-Ньютона добиться сходимости итераций по $\lg \beta$.

7. По формуле (10.42) найти новое значение σ . Если оно отличается от предыдущего более, чем на 1 %, повторить расчет $\lg \beta$, вернувшись к шагу 3.

10.3.8. Особенности проверки адекватности модели, расчета ковариационной матрицы параметров и выявления избыточных комплексов при робастной параметрической идентификации

10.3.8.1. Модификация критерия χ^2

Как и при использовании нелинейного МНК, при параметрической идентификации с использованием М-оценок недостаточно получить точечные оценки параметров. После прекращения итераций необходимо проверить адекватность модели, выявить избыточные химические формы и оценить точность расчета параметров.

Глобальные критерии χ^2 и F (см. п. 9.3.1) основаны на гипотезе о нормальном распределении погрешностей измерений. Процедура М-оценивания применяется как раз в том случае, если эта гипотеза нарушена. Очевидно, что оценки α_{ii} и β_i , найденные

минимизацией функционала \tilde{M} , не соответствуют минимуму остаточной дисперсии, а стандартная процедура проверки адекватности модели по критерию χ^2 становится неприменимой. Не желая создавать пропасть между процедурами МНК- и M -оценивания, будем оценивать адекватность моделей по критерию χ^2 , внося необходимые коррективы в стандартную процедуру проверки.

Если при нормальном распределении погрешностей для адекватной модели справедливо неравенство (9.95) при числе степеней свободы $f = N \cdot \Lambda - z$, то в случае M -оценивания критерий адекватности следует смягчить. Для этого следует уменьшить f в зависимости от степени отклонения распределения погрешностей от нормального. Мерой такого отклонения служит величина выборочного эксцесса γ_2 распределения взвешенных невязок (9.100). Следуя [293], число степеней свободы оценивали как

$$f = \text{int} [(N \cdot \Lambda - z) \cdot \{1 + 0.5 \cdot \gamma_2 \cdot (N \cdot \Lambda - z) / N \cdot \Lambda\}^{-1}], \quad (10.87)$$

где int – оператор отбрасывания дробной части числа.

Другими глобальными критериями адекватности служили значения средней взвешенной невязки $\bar{\Delta}$ (для адекватной модели близка к нулю), среднее значение модулей невязок $\tilde{\Delta}$ (для адекватной модели близко к 0.8) и остаточная дисперсия s_0^2 (для адекватной модели близка к единице).

10.3.8.2. Перекрестная оценка достоверности

Традиционные критерии проверки адекватности модели – и глобальные, и локальные – оценивают лишь качество описания эксперимента (подгоночную способность модели). Более полно исследовать свойства модели помогает перекрестное оценивание достоверности (кросс-оценивание, кросс-валидация, cross-validation) [215–217, 376–379]. В частности, кросс-валидация позволяет судить о прогностических свойствах модели. В моделирование равновесий комплексообразования этот метод анализа данных внедрен недавно в нашей работе [367].

Напомним, что при кросс-валидации множество N экспериментальных точек делят на два подмножества. В одно включают $(N-1)$ точек и используют его для параметрической идентификации модели. В другом множестве остается одна точка с номером g , используемая для оценки качества модели. Пользуясь значениями параметров θ , найденными по остальным измерениям, рассчитывают \hat{A}_{lg} и взвешенные невязки кросс-оценивания

$$d_{lg} = w_{lg}^{1/2} \cdot (\hat{A}_{lg} - A_{lg}), \quad l = 1, 2, \dots, \Lambda. \quad (10.88)$$

Процедуру повторяют для всех N возможных разбиений множества точек и вычисляют

$$\tilde{U} = \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{g=1}^N d_{lg}^2 \quad (10.88)$$

и остаточную дисперсию кросс-оценивания

$$\tilde{s}_0^2 = \tilde{U} / f, \quad (10.89)$$

где $f = N \cdot \Lambda - z$. Для модели с устойчивыми оценками параметров дисперсия кросс-оценивания незначительно превышает остаточную дисперсию.

Кросс-валидация – весьма эффективное средство апостериорного выявления точек разбалансировки («leverage points») и «риск-параметров» [298, 360]. Подгоночный параметр θ_i относят к риск-параметрам в том случае, если его значение определяется по результатам измерений всего в одной или нескольких экспериментальных точках (точках разбалансировки). Невязки кросс-оценивания d_{lg} в точке разбалансировки значительно превышают невязки в остальных точках, а изменение риск-параметра θ_i при отбрасывании этой точки из набора данных существенно превышает оценку погрешности параметра, найденную при обработке полного массива данных.

10.3.8.3. Расчет ковариационных матриц. Выявление избыточности модели

При М-оценивании неприменима и стандартная процедура (см. п. 9.5.1.) расчета ковариационной матрицы параметров $D(\lg \beta^*)$. Следуя П. Хьюберу, $D(\lg \beta^*)$ оценивали по формуле [298]

$$D(\lg \beta^*) = \Xi^2 \cdot \bar{s}_0^2 \cdot H(\lg \beta^*)^{-1}, \quad (10.90)$$

где «робастная» остаточная дисперсия

$$\bar{s}_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \phi^2(\xi_{lk}), \quad f = N \cdot \Lambda - z, \quad (10.91)$$

функция $\phi^2(\xi_{lk})$, как следует из (10.22), имеет вид

$$\phi^2(\xi_{lk}) = \left[\frac{\partial \rho(\xi_{lk} / \sigma)}{\partial (\xi_{lk} / \sigma)} \right]^2 = \begin{cases} \xi_{lk}^2 & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} \leq c_{out}, \\ c_{out}^2 & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} > c_{out}, \end{cases} \quad (10.92)$$

коэффициент

$$\Xi = \frac{1}{\eta} \cdot \left(1 + \frac{z}{N \cdot \Lambda} \times \frac{1 - \eta_{норм}}{\eta_{норм}} \right), \quad (10.93)$$

доля «нормальных» (не признанных грубыми выбросами) наблюдений в выборке

$$\eta_{норм} = \frac{1}{N \cdot \Lambda} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \phi(\xi_{lk} / \sigma)}{\partial (\xi_{lk} / \sigma)}, \quad (10.94)$$

$$\frac{\partial \phi(\xi_{lk} / \sigma)}{\partial (\xi_{lk} / \sigma)} = \begin{cases} 1 & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} \leq c_{out}, \\ 0 & \text{при } \frac{|\xi_{lk}|}{\sigma} > c_{out}, \end{cases} \quad (10.95)$$

H – матрица Гессе (или ее приближенная оценка в методе Гаусса-Ньютона).

При $\delta \rightarrow 0$ формула (10.90) переходит в выражение (9.112), применяемое для расчета ковариационной матрицы в методе наименьших квадратов.

Полученная матрица $D(\lg \beta^*)$ используется для оценки доверительных интервалов параметров – индивидуальных и совместных (Бонферони), а также множественных, частных и общих коэффициентов корреляции параметров. Высокие значения коэффициентов корреляции служат признаком избыточности модели. Более полную информацию об избыточных комплексах и плохоразрешимых комбинациях параметров предоставляют результаты сингулярного разложения матрицы Якоби J (9.110) (см. п. 9.4).

Описанные процедуры стали основой вычислительных алгоритмов в программе CLINP 2.1 (см. Приложение) для параметрической идентификации моделей комплексообразования по данным методов спектрофотометрии, потенциометрии, растворимости, распределения и др.

10.4. Исследование свойств М-оценок с помощью имитационного моделирования

Свойства М-оценок изучали с помощью имитационного моделирования. Результаты исследования системы Cu(II) – этилендиамин (En) – щавелевая кислота (H₂Ox) спектрофотометрическим методом описаны в п. 9.6.4. Считая найденные оценки кон-

стант равновесия и молярных коэффициентов поглощения комплексов Cu(II) известными точно, для описанного в [244] плана эксперимента (21 раствор и 6 длин волн поглощаемого света) рассчитали светопоглощения растворов. В них внесли погрешности ε , сгенерированные согласно модели грубых промахов (10.18):

$$\varepsilon = [(100 - q) \cdot \varepsilon(0; \sigma_{\text{Гаусс}}) + q \cdot \varepsilon_{\text{логист.}}] / 100, \quad (10.96)$$

где q – процент вносимых промахов, $\varepsilon_{\text{Гаусс}}$ – нормально распределенная погрешность с нулевым средним и стандартным отклонением $\sigma_{\text{Гаусс}}$, $\varepsilon_{\text{логист.}}$ – погрешность, описываемая функцией плотности логистического распределения с нулевым средним [332]

$$h(0; k) = \frac{\exp(\varepsilon_{\text{логист.}} / k)}{k \cdot [1 + \exp(\varepsilon_{\text{логист.}} / k)]^2}, \quad (10.97)$$

где k – масштабный параметр. Он связан со стандартным отклонением $\sigma_{\text{логист}}$ соотношением

$$\sigma_{\text{логист}} = k \cdot \pi / 3^{1/2} = 1.81 \cdot k. \quad (10.98)$$

Экссесс функции плотности логистического распределения $\gamma_2 = 1.2$. Графики функций плотности стандартного нормального распределения $\varphi(0, \sigma_{\text{Гаусс}}=1)$ и логистического распределения $h(0, k=1)$ представлены на рис. 10.3.

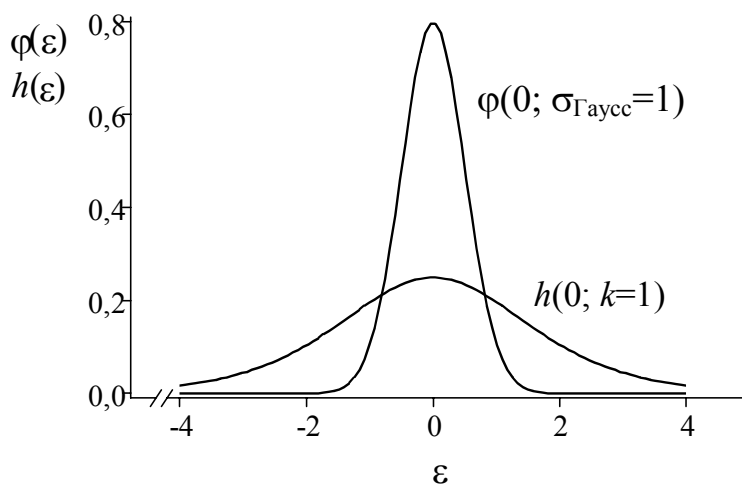


Рис. 10.3. Функции плотности нормального $\varphi(0; \sigma_{\text{Гаусс}} = 1)$ и логистического $h(0; k = 1)$ распределений.

Задавая $\sigma_{\text{Гаусс}} = \sigma_{\text{логист}} = 0.01; 0.05$ или 0.10 ; $q = 0; 20; 50$ или 100% , получили 12 вариантов данных. Примеры внесенных погрешностей и модельные величины светопоглощений приведены на рис. 10.4 и 10.5. На рисунках данные упорядочены в соответствии с номерами аналитических позиций (для каждой позиции выполнено по 21 измерению).

Общий уровень нормально распределенных погрешностей (задано $q = 0$), выше, чем у подчиняющихся логистическому распределению ($q = 100\%$), но в последнем случае выпадающие измерения обнаруживаются даже визуально. Очевидно, что эти точки будут оказывать пагубное влияние на свойства МНК-оценок.

По возмущенным погрешностям данным рассчитывали логарифмы констант равновесия реакций (9.147) и (9.148) и молярные коэффициенты поглощения комплексов α_{ii} (точные значения $\lg K_1 = -4.78$; $\lg K_2 = -5.95$). При расчетах априорную интенсивность грубых ошибок δ задавали равной 0 (метод наименьших квадратов), 20%, 50% и 100% (метод наименьших модулей). Результаты расчетов приведены в табл. 10.2 и на рис. 10.6 – 10.8.

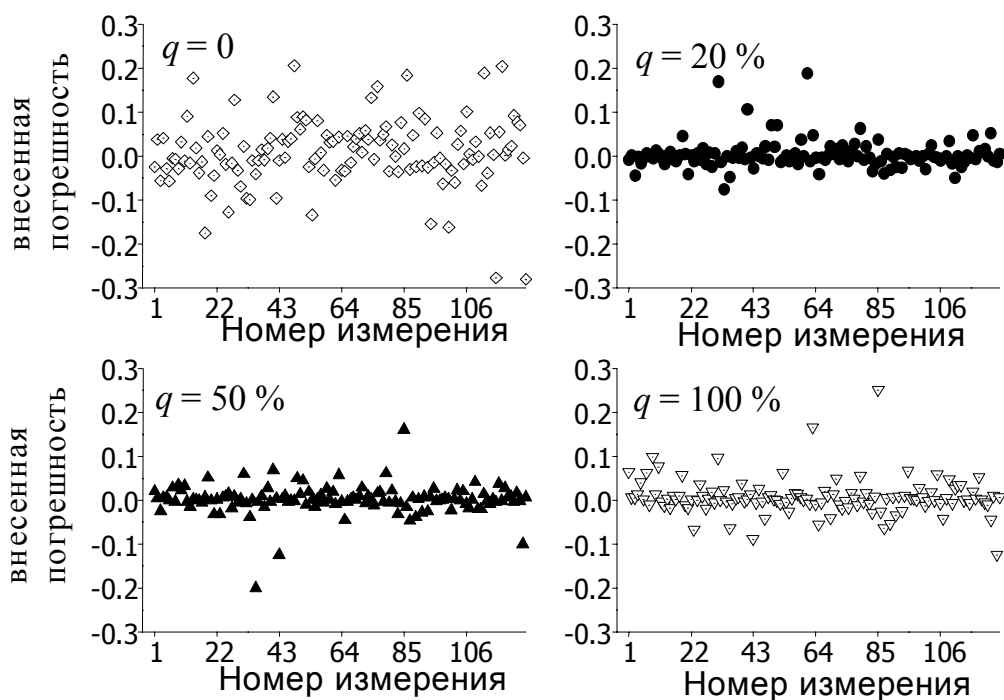


Рис. 10.4. Погрешности, внесенные в рассчитанные величины светопоглощений при $\sigma_{\text{Гаусс}} = \sigma_{\text{логист}} = 0.1$.

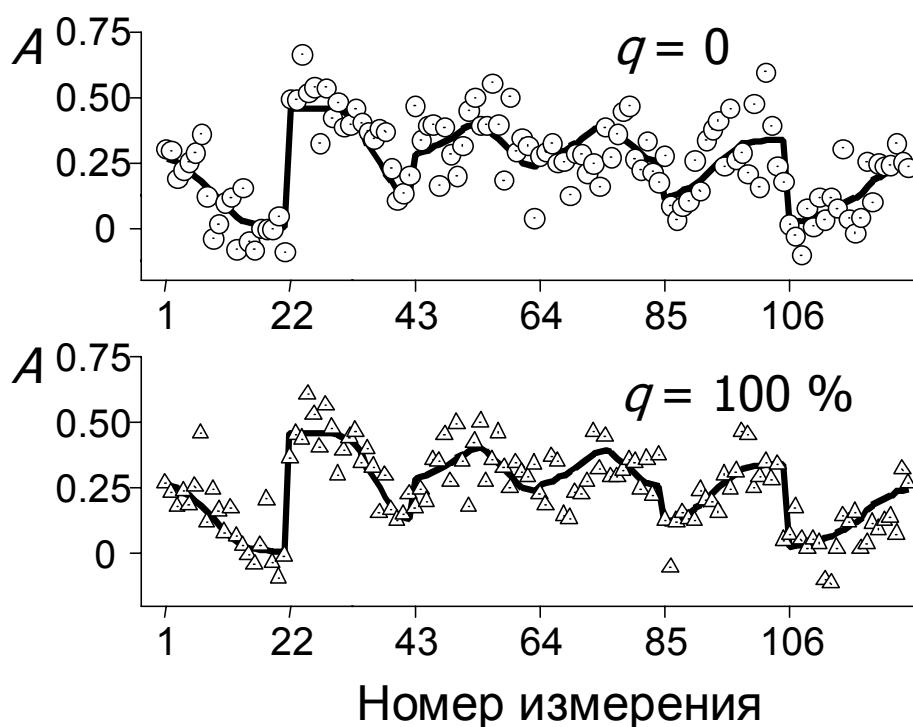


Рис. 10.5. Величины светопоглощений: точные (линия) и с внесенными погрешностями при $\sigma_{\text{Гаусс}} = \sigma_{\text{логист}} = 0.1$.

Таблица 10.2. Результаты расчета по засоренным данным параметров $-\lg K_1$ (верхняя строка) и $-\lg K_2$ (нижняя строка)

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 0$ (МНК)

| $\sigma_{\text{Гаусс}}$ $\sigma_{\text{логист}}$ | Внесенная доля грубых промахов q , % | | | |
|---|--|--------------------|-------------|--------------|
| | 0 | 20 | 50 | 100 |
| 0.01 | 4.80 (0.04) | 4.78 (0.03) | 4.74 (0.03) | 4.68 (0.04) |
| | 5.96 (0.03) | 5.97 (0.03) | 5.99 (0.02) | 6.01 (0.035) |
| 0.05 | 4.66 (0.20) | 4.69 (0.17) | 4.72 (0.14) | 4.71 (0.17) |
| | 5.61 (0.27) | 5.69 (0.21) | 5.76 (0.17) | 5.84 (0.20) |
| 0.10 | 4.77 (0.25) | 4.87 (0.21) | 4.98 (0.19) | 5.25 (0.35) |
| | 13.4 (500) | 13.6 (4000) | 6.76 (0.50) | 6.30 (0.56) |

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 20$ %

| $\sigma_{\text{Гаусс}}$ $\sigma_{\text{логист}}$ | Внесенная доля грубых промахов q , % | | | |
|---|--|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | 20 | 50 | 100 |
| 0.01 | 4.80 (0.05) | 4.77 (0.03) | 4.75 (0.02) | 4.69 (0.04) |
| | 5.95 (0.04) | 5.95 (0.03) | 5.96 (0.02) | 6.02 (0.04) |
| 0.05 | 4.74 (0.26) | 4.76 (0.18) | 4.78 (0.15) | 4.55 (0.16) |
| | 5.53 (0.35) | 5.77 (0.24) | 5.67 (0.18) | 5.97 (0.18) |
| 0.10 | 4.89 (0.42) | 4.79 (0.30) | 4.80 (0.24) | 4.90 (0.56) |
| | 6.66 (0.75) | 6.64 (0.56) | 6.45 (0.39) | 6.15 (0.58) |

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 50$ %

| $\sigma_{\text{Гаусс}}$ $\sigma_{\text{логист}}$ | Внесенная доля грубых промахов q , % | | | |
|---|--|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | 20 | 50 | 100 |
| 0.01 | 4.81 (0.05) | 4.76 (0.03) | 4.75 (0.02) | 4.69 (0.04) |
| | 5.95 (0.04) | 5.96 (0.03) | 5.96 (0.02) | 6.03 (0.04) |
| 0.05 | 4.77 (0.29) | 4.75 (0.18) | 4.79 (0.16) | 4.55 (0.16) |
| | 5.49 (0.38) | 5.80 (0.25) | 5.66 (0.19) | 5.98 (0.18) |
| 0.10 | 4.90 (0.43) | 4.79 (0.31) | 4.82 (0.25) | 4.89 (0.57) |
| | 6.60 (0.74) | 6.61 (0.57) | 6.44 (0.40) | 6.16 (0.59) |

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 100$ % (МНМ)

| $\sigma_{\text{Гаусс}}$ $\sigma_{\text{логист}}$ | Внесенная доля грубых промахов q , % | | | |
|---|--|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | 20 | 50 | 100 |
| 0.01 | 4.80 (0.05) | 4.76 (0.04) | 4.75 (0.03) | 4.69 (0.05) |
| | 5.95 (0.05) | 5.95 (0.03) | 5.95 (0.02) | 6.02 (0.04) |
| 0.05 | 4.78 (0.32) | 4.76 (0.20) | 4.78 (0.16) | 4.61 (0.18) |
| | 5.49 (0.43) | 5.83 (0.27) | 5.77 (0.20) | 5.91 (0.20) |
| 0.10 | 4.75 (0.39) | 4.82 (0.32) | 4.77 (0.26) | 4.89 (0.58) |
| | 6.55 (0.68) | 6.58 (0.58) | 6.40 (0.40) | 6.17 (0.61) |

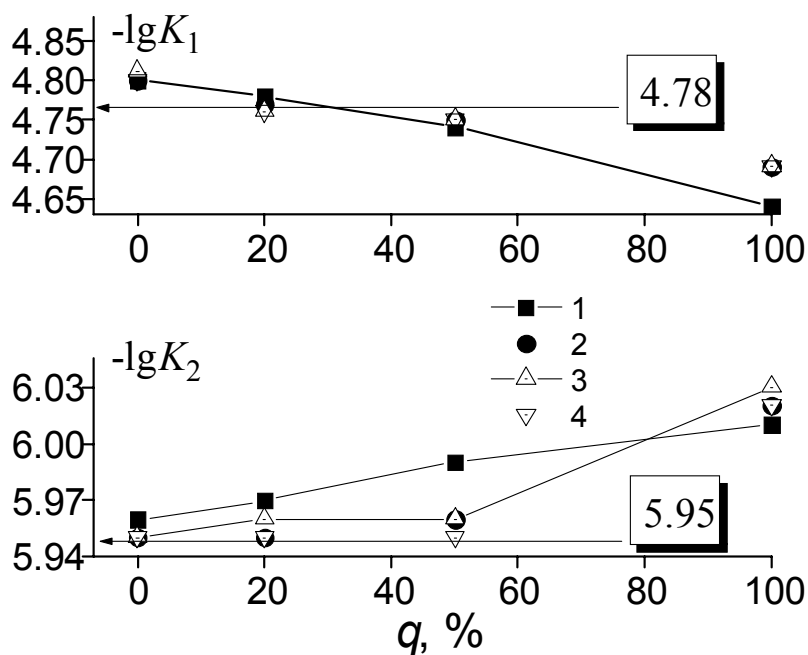


Рис. 10.6. Зависимость оценок $\lg K_1$ и $\lg K_2$ от доли грубых промахов (q) в возмущающих погрешностях ($\sigma_{\text{Гаусс}} = \sigma_{\text{логист}} = 0.01$).

Здесь и на рис. 10.7, 10.8:

- 1 – расчет параметров методом наименьших квадратов,
- 2 – М-оценки, полученные для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 20\%$,
- 3 – М-оценки, полученные для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 50\%$,
- 4 – расчет методом наименьших модулей ($\delta \rightarrow 100\%$).

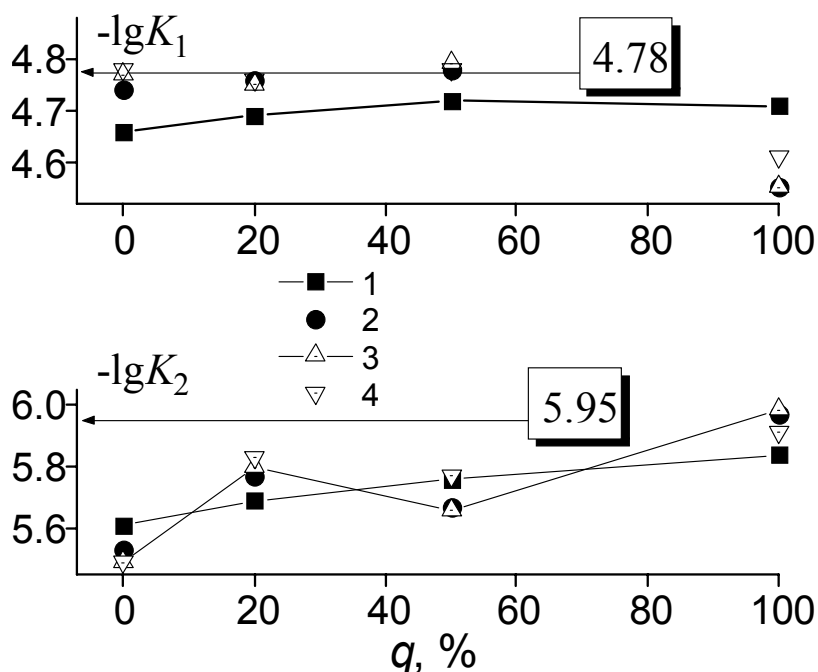


Рис. 10.7. Зависимость оценок $\lg K_1$ и $\lg K_2$ от доли грубых промахов (q) в возмущающих погрешностях ($\sigma_{\text{Гаусс}} = \sigma_{\text{логист}} = 0.05$).

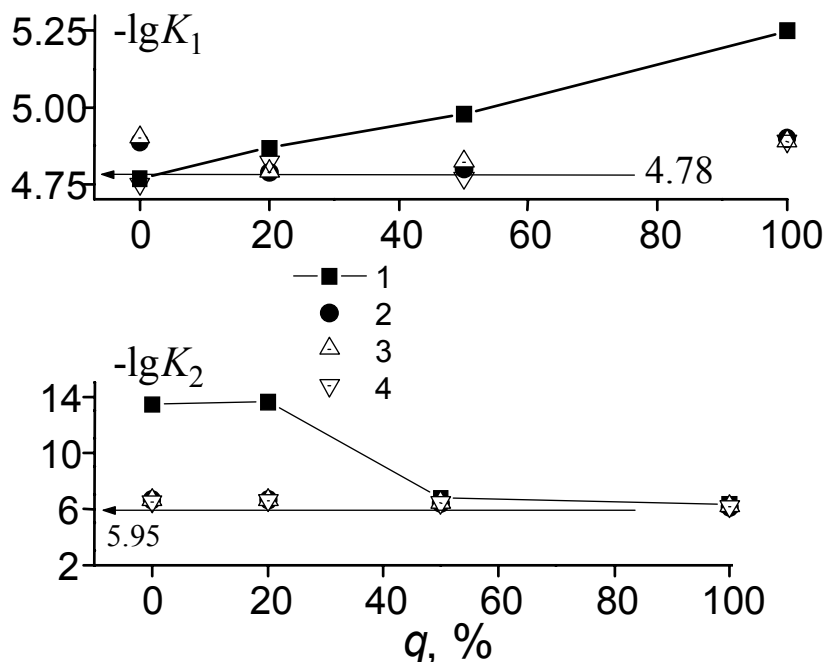


Рис. 10.8. Зависимость оценок $\lg K_1$ и $\lg K_2$ от доли грубых промахов (q) в возмущающих погрешностях ($\sigma_{\text{Гаусс}} = \sigma_{\text{логист}} = 0.10$).

Таким образом, имитационное моделирование подтвердило, что M -оценки Хьюбера ближе к точным значениям параметров, чем оценки МНК. Интересно, что этот феномен наблюдается даже при обработке данных, в которые были внесены лишь нормально распределенные погрешности (рис. 10.7 и 10.8). M -оценивание восстанавливает значения параметров, близкие к модельным, даже при высокой степени засорения данных, хотя при 100 %-ном засорении данных логистически распределенными погрешностями M - и, тем более, МНК-оценки довольно далеки от модельных значений.

ГЛАВА 11. ОБЩАЯ СТРАТЕГИЯ ПОСТРОЕНИЯ И АПОСТЕРИОРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Опасна насильственная и бессмысленная математизация «слаборазвитых» научных областей. Но сколь плодотворно исследование математических моделей, отвечающих сути дела!

Г.С. Яблонский, С.И. Спивак

Настоящая глава демонстрирует достоинства робастного оценивания и других методов анализа данных при анализе результатов реальных исследований, выполненных наиболее распространенными экспериментальными методами. На этой основе обоснована общая стратегия анализа первичных данных КФХА. Чтобы облегчить восприятие рассмотренных ниже примеров, кратко суммируем их содержание:

| Раздел | Объект и метод исследования | Недостатки традиционных подходов, включая МНК-оценивание параметров | Какие свойства алгоритма CLINP 2.1 и M-оценок Хьюбера выявлены |
|--------|--|--|--|
| 11.1 | м-аминобензойная кислота, многоволновая спектрофотометрия | Для данных, описываемых «моделью грубых промахов», оценки МНК недостоверны | 1. Высокое значение выборочного эксцесса γ_2 – признак необходимости робастного оценивания. |
| 11.2 | N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, привитый на поверхность кремнезема | | 2. M-оценки стабилизируются при назначении $\delta \geq 20\%$. |
| 11.3 | pH-метрия Cd(II)–ПАР, многоволновая спектрофотометрия | При выраженной мультиколлинеарности параметров и в отсутствие средств диагностики вероятно получение недостоверных оценок констант устойчивости | 3. M-оценки нечувствительны к варьированию свойства, аппроксимируемого моделью. |
| 11.4.1 | Pt(OH) ₄ , Cu(OH) ₂ , растворимость | | 4. Для диагностики избыточных моделей обязательно исследование а) коэффициентов корреляции параметров и б) результатов сингулярного разложения матрицы Якоби. |
| 11.4.2 | | | 5. При распределениях погрешностей с хвостами, более короткими, чем у нормального, МНК- и M-оценки совпадают. |
| 11.4.3 | Au(OH) ₃ , растворимость | Для данных, описываемых «моделью грубых промахов», оценки МНК недостоверны | 6. При большом эксцессе распределения невязок необходимо сканирование по δ от 0 до 100 %, M-оценки могут стабилизироваться лишь при $\delta \geq 80\%$. |
| 11.4.4 | Sb(OH) ₃ , растворимость | Проверка адекватности модели по глобальным и локальным критериям не вскрывает ее несовершенства, связанного с неудачным планированием эксперимента (наличием в плане точек разбалансировки). | 7. Для обнаружения точек разбалансировки в плане эксперимента и риск-параметров необходима перекрестная оценка достоверности модели (кросс-валидация). 9. Дисперсия кросс-оценивания может служить критерием дискриминации моделей. |

11.1. Робастная параметрическая идентификация модели равновесий в растворах м-аминобензойной кислоты

м-Аминобензойная кислота (НQ) – амфолит с близкими константами диссоциации соответствующих сопряженных кислот. В работе [380] приведены результаты спектрофотометрического исследования равновесий в водных растворах НQ. Авторы [380] измеряли при 25 °С светопоглощения в ультрафиолетовом диапазоне растворов НQ с концентрацией $t(\text{HQ}) = 1.312 \cdot 10^{-4}$ моль/л и различных значениях рН (табл. 11.1). В зависимости от использованных расчетных методов получали отличающиеся оценки констант равновесия реакций



$2.8 \leq \lg K_{\text{H}} \leq 3.3$; $4.45 \leq \text{p}K_{\text{a}} \leq 4.8$ [380]. Разброс полученных значений связан как с близостью $\lg K_{\text{H}}$ и $\text{p}K_{\text{a}}$, так и с отличием в 4 – 40 раз максимальных величин светопоглощения для изученных длин волн (табл. 11.1). Информацию о законе распределении экспериментальных погрешностей авторы [380] не приводят¹.

¹ Согласно Н.П. Комарю и В.П. Самойлову [381], экспериментальные погрешности сильно меняются в зависимости как от используемого прибора, так и от величин измеряемых светопоглощений.

Таблица 11.1. Величины светопоглощений растворов м-аминобензойной кислоты

| рН раствора | Длина волны, нм | | | | |
|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | 206 | 241 | 273 | 280 | 298 |
| 6.16 | 2.952 | 0.702 | 0.080 | 0.239 | 0.119 |
| 5.94 | 2.931 | 0.700 | 0.078 | 0.230 | 0.116 |
| 5.67 | 2.892 | 0.69 | 0.075 | 0.223 | 0.112 |
| 5.40 | 2.847 | 0.669 | 0.072 | 0.216 | 0.109 |
| 5.27 | 2.799 | 0.654 | 0.070 | 0.209 | 0.104 |
| 5.09 | 2.715 | 0.630 | 0.068 | 0.197 | 0.098 |
| 4.92 | 2.610 | 0.600 | 0.065 | 0.185 | 0.092 |
| 4.75 | 2.457 | 0.570 | 0.063 | 0.156 | 0.084 |
| 4.59 | 2.316 | 0.540 | 0.061 | 0.154 | 0.077 |
| 4.42 | 2.145 | 0.501 | 0.058 | 0.136 | 0.07 |
| 4.29 | 1.965 | 0.465 | 0.045 | 0.120 | 0.062 |
| 4.10 | 1.761 | 0.420 | 0.044 | 0.100 | 0.054 |
| 3.91 | 1.578 | 0.390 | 0.044 | 0.085 | 0.049 |
| 3.75 | 1.443 | 0.360 | 0.044 | 0.074 | 0.045 |
| 3.6 | 1.335 | 0.339 | 0.057 | 0.064 | 0.045 |
| 3.44 | 1.236 | 0.315 | 0.059 | 0.056 | 0.046 |
| 3.29 | 1.137 | 0.291 | 0.062 | 0.047 | 0.047 |
| 3.16 | 1.050 | 0.27 | 0.066 | 0.040 | 0.051 |
| 2.99 | 0.921 | 0.237 | 0.073 | 0.030 | 0.057 |
| 2.83 | 0.870 | 0.225 | 0.077 | 0.025 | 0.060 |
| 2.68 | 0.798 | 0.201 | 0.081 | 0.020 | 0.065 |
| 2.50 | 0.720 | 0.180 | 0.086 | 0.013 | 0.069 |
| 2.40 | 0.690 | 0.168 | 0.088 | 0.011 | 0.071 |
| 2.17 | 0.630 | 0.150 | 0.092 | 0.006 | 0.075 |
| 1.96 | 0.591 | 0.138 | 0.095 | 0.002 | 0.078 |
| 1.77 | 0.567 | 0.134 | 0.096 | 0.002 | 0.079 |

Данные табл. 11.1 обработали по программе CLINP 2.1, рассчитывая $\lg K_H$, pK_a и молярные коэффициенты поглощения химических форм H_2Q^+ , HQ и Q^- [367]. Применяли модель погрешностей, в которой средние квадратические отклонения светопоглощений $\sigma_A = 10^{-2}$, а статистические веса всех измерений $w_{lk} = 10^4$.

Задав процент грубых выбросов $\delta = 0$, нашли МНК-оценки (табл. 11.2, рис. 11.1). Значения статистик $\chi^2_{\text{эксп}}$, $\bar{\Delta}$, $\tilde{\Delta}$ указывают на адекватность модели эксперименту. Вместе с тем, выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок $\gamma_2 = 1.88$, т.е. хвосты распределения намного тяжелее, чем у распределения Гаусса.

Варьируя процент грубых выбросов δ , повторили процедуру параметрической идентификации (табл. 11.2, рис. 11.1). Начиная с $\delta = 20\%$, оценки параметров и γ_2 стабилизируются; можно принять М-оценки $\lg K_H = 2.93 \pm 0.01$; $pK_a = 4.425 \pm 0.005$. Заметим, что в указанные интервалы МНК-оценки параметров не попадают. Рассчитанные молярные коэффициенты поглощения реагентов приведены в табл. 11.3.

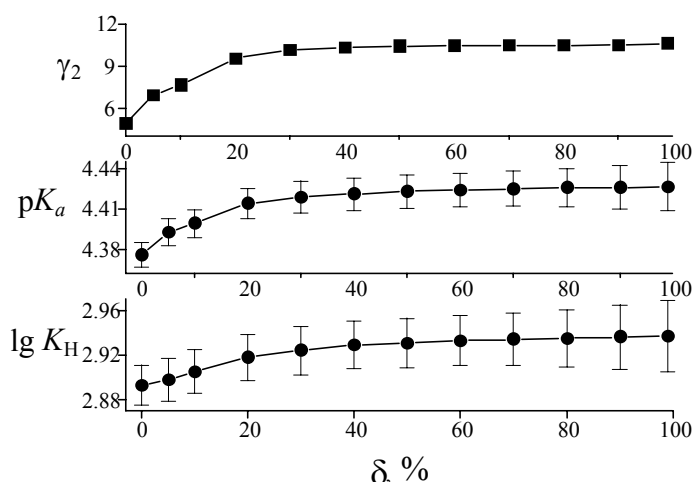


Рис. 11.1. Зависимость $\lg K_H$, pK_a и выборочного эксцесса γ_2 от значения параметра δ . Здесь и далее вертикальными отрезками отмечены 90 %-ные доверительные интервалы Бонферони параметров.

Таблица 11.2. Результаты моделирования равновесий м-аминобензойной кислоты

| δ , % | Параметр | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|---------------------|------------------|-------------|------------|-----|------------------------|------------------|
| | $\lg K_H$ | pK_a | $\bar{\Delta}$ | $\tilde{\Delta}$ | \tilde{A} | γ_2 | f | $\chi^2_{\text{эксп}}$ | $\chi^2_f(0.05)$ |
| 0 | 2.893 | 4.376 | $-1 \cdot 10^{-14}$ | 0.51 | 0.26 | 1.88 | 113 | 67.5 | 138.8 |
| 5 | 2.898 | 4.393 | -0.03 | 0.49 | 0.51 | 3.94 | 43 | 27.9 | 59.3 |
| 10 | 2.905 | 4.399 | -0.03 | 0.48 | 0.63 | 4.63 | 39 | 26.5 | 54.6 |
| 20 | 2.919 | 4.417 | -0.03 | 0.48 | 0.39 | 6.54 | 30 | 23.3 | 43.8 |
| 30 | 2.924 | 4.419 | -0.03 | 0.48 | 0.34 | 7.13 | 29 | 23.8 | 42.6 |
| 40 | 2.929 | 4.421 | -0.02 | 0.47 | 0.30 | 7.33 | 28 | 23.6 | 41.3 |
| 50 | 2.931 | 4.423 | -0.02 | 0.47 | 0.25 | 7.40 | 28 | 23.9 | 41.3 |
| 60 | 2.933 | 4.424 | -0.02 | 0.47 | 0.21 | 7.45 | 28 | 24.1 | 41.3 |
| 70 | 2.934 | 4.425 | -0.02 | 0.47 | 0.17 | 7.48 | 28 | 24.3 | 41.3 |
| 80 | 2.935 | 4.426 | -0.01 | 0.47 | 0.14 | 7.49 | 27 | 23.5 | 40.1 |
| 90 | 2.936 | 4.426 | -0.01 | 0.47 | 0.12 | 7.51 | 27 | 23.6 | 40.1 |
| 99 | 2.937 | 4.426 | 0.002 | 0.47 | 0.10 | 7.60 | 27 | 23.65 | 40.1 |

Здесь и далее: \tilde{A} – выборочный коэффициент асимметрии распределения взвешенных невязок ξ_{ik} ; f – число степеней свободы, исправленное при $\delta > 0$ по формуле (10.89); $\chi^2_f(\alpha)$ – 100 α -процентная точка распределения χ^2 для числа степеней свободы f .

Таблица 11.3. Молярные коэффициенты поглощения форм м-аминобензойной кислоты, рассчитанные при $\delta = 20$ %

| Длина волны, нм | Химическая форма | | |
|-----------------|------------------|-----------|------------|
| | H_2Q^+ | HQ | Q^- |
| 206 | 3940 (20) | 9490 (45) | 22970 (11) |
| 241 | 930 (10) | 2450 (15) | 5340 (8) |
| 273 | 790 (11) | 300 (11) | 576 (8) |
| 280 | -6 (10) | 370 (12) | 1760 (8) |
| 298 | 650 (10) | 190 (10) | 880 (8) |

Изучение локальных критериев адекватности (рис. 11.2) показывает наличие в плане эксперимента нескольких областей со взвешенными невязками $|\xi_{kl}| = |w_{kl}^{1/2} \cdot \Delta_{kl}|$, существенно превосходящими средний уровень экспериментальных погрешностей. Можно заключить, что массив обработанных данных действительно содержит промахи, а робастное оценивание в данном случае обязательно.

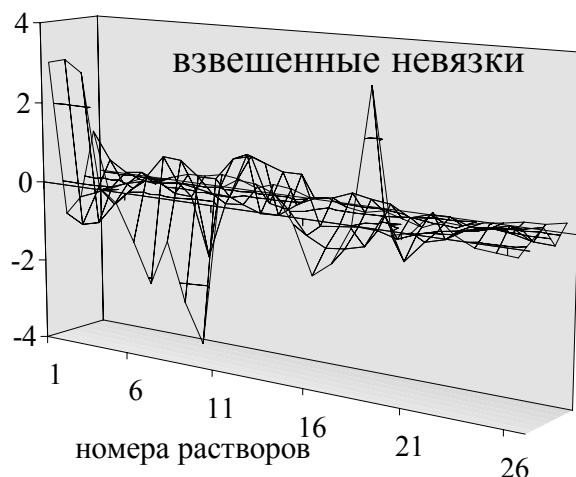


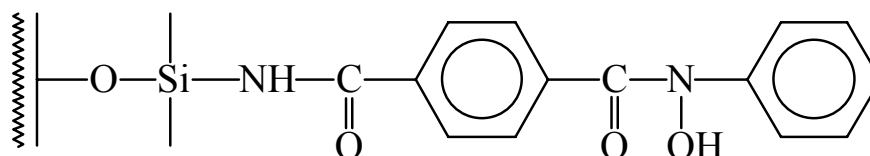
Рис. 11.2. Локальные критерии адекватности для модели равновесий в растворах м-аминобензойной кислоты. Расчет для $\delta = 20\%$.

11.2. Моделирование протолитических равновесий N-бензоил-N-фенилгидроксиламина, ковалентно закрепленного на поверхности кремнезема, по данным рН-метрического титрования

При исследовании равновесий с участием реагентов, закрепленных на поверхности кремнезема, возникают трудности, связанные с низкой поверхностной концентрацией привитых реагентов и химической неоднородностью КХМК. В этом случае даже небольшие погрешности в первичных экспериментальных данных способны повлечь за собой построение неправильных моделей. Мы полагаем, что для таких объектов особое значение приобретают методы анализа данных и, в частности, робастная параметрическая идентификация.

К указанным объектам принадлежат кремнеземы, химически модифицированные N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА, HQ) [382, 383]. БФГА – важный аналитический реагент, образующий прочные металлокомплексы и применяемый при экстракционно-фотометрическом определении ионов металлов [384–386]. Чтобы выбрать оптимальные условия аналитического применения сорбентов SiO_2 -БФГА, необходима информация о протолитических свойствах закрепленного БФГА. При исследовании протолитических свойств SiO_2 -БФГА [367, 383, 387] выявилась потребность в робастном оценивании.

Рассмотрим характерный пример – моделирование протолитических равновесий с участием БФГА, закрепленного на поверхности аэросила А-175 в концентрации 0.21 ммоль/г:



Протолитические свойства БФГА изучали методом рН-метрического титрования водных суспензий сорбентов раствором KOH при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в присутствии фонового электролита KCl (0.75 моль/л) (рис. 11.3)

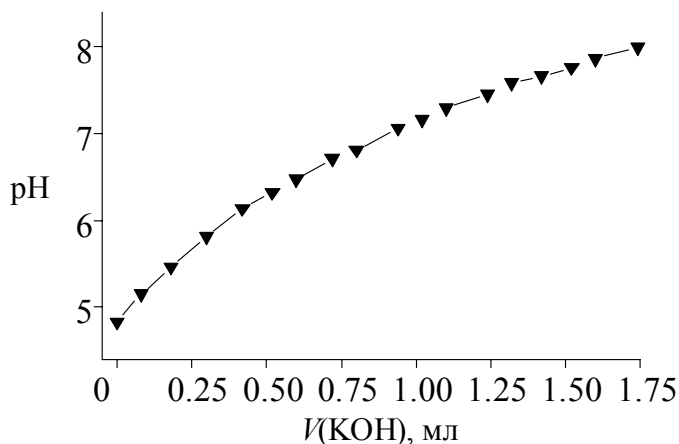


Рис. 11.3. Кривая рН-метрического титрования суспензии SiO₂-БФГА (навеска 0.910 г) в 25 мл водного раствора КСl раствором КОН с концентрацией 0.0410 моль/л.

Результаты титрования интерпретировали в рамках модели химических реакций. Поиск адекватной модели начали с простейшей гипотезы о реакциях привитых групп: учитывали лишь диссоциацию групп БФГА



где K^+ – катион фонового электролита КСl, линией над формулой отмечены закрепленные реагенты, K_a – смешанная константа диссоциации привитых групп. В качестве свойства, аппроксимируемого моделью, выбрали $h = 10^{-pH}$. Назначая статистические веса, принимали относительное стандартное отклонение $s_r(h) = 30\%$, что соответствует погрешности определения рН 0.13. Единственной реакции (11.3) оказалось недостаточно для адекватного описания экспериментальных данных: при оценке интенсивности грубых промахов $\delta = 0$ получено: $\lg K_a = -7.105$ ($s_{\lg K} = 0.06$); глобальные критерии адекватности: $\chi^2_{\text{экс}} = 42.6 > \chi^2_{f=16}(0.005) = 34.0$, $\bar{\Delta} = 0.76$, $\tilde{\Delta} = 1.33$, $\tilde{A} = 0$, $\gamma_2 = -1.5$; взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \cdot (h_k^{\text{вычислено}} - h_k^{\text{экс}})$ велики и носят неслучайный характер (рис. 11.4). Модель нуждается в пополнении.

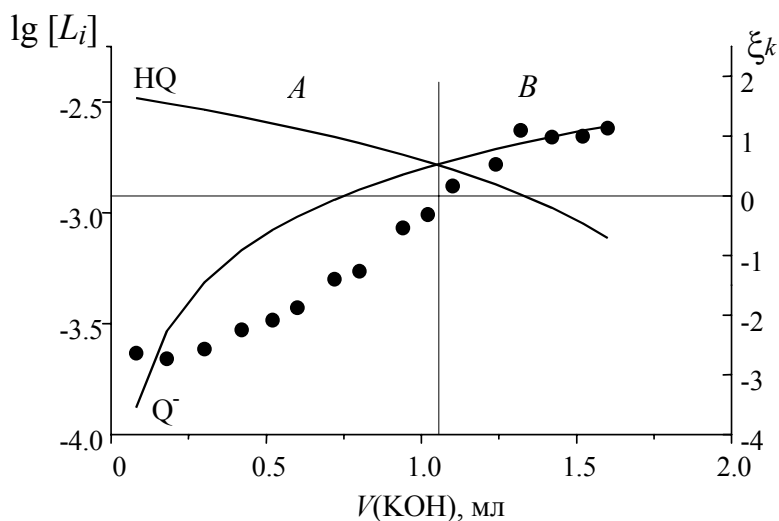
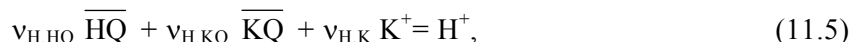


Рис. 11.4. Результаты испытания пробной модели равновесий с участием привитых групп БФГА. Здесь и на рис. 11.5, 11.7 точки – взвешенные невязки ξ_k , линии – логарифмы равновесных молярных концентраций реагентов.

Во всех точках кривой титрования преобладающими компонентами были K^+ , HQ и KQ. Химическая форма H^+ , измерение активности которой обеспечивает рН-метрический метод, является продуктом реакции между преобладающими компонентами



где $v_{H,HQ} = 1$, $v_{H,KQ} = -1$, $v_{H,K} = 1$. Чтобы компенсировать большие невязки, в модель следует ввести такую химическую форму L_{new} – продукт реакции между преобладающими компонентами

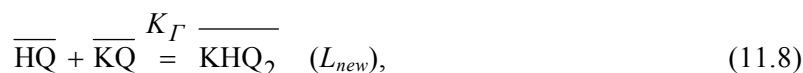


что знаки сумм

$$G = \frac{v_{new,HQ} \cdot v_{H,HQ}}{[HQ]} + \frac{v_{new,KQ} \cdot v_{H,KQ}}{[KQ]} + \frac{v_{new,K} \cdot v_{H,K}}{[K^+]} =$$

$$= \frac{v_{new,HQ}}{[HQ]} - \frac{v_{new,KQ}}{[KQ]} + \frac{v_{new,K}}{[K^+]} \quad (11.7)$$

будут совпадать со знаками исправляемых невязок ξ_k (см. уравнение (9.27)). На рис. 11.4 вертикальная линия делит кривую титрования на области A и B. В первой невязки $\xi_k < 0$, $[HQ] > [KQ]$, во второй – $\xi_k > 0$, $[HQ] < [KQ]$. Очевидно, что и положительные, и отрицательные невязки компенсирует пополнение модели реакцией, в которой коэффициенты $v_{new,HQ}$ и $v_{new,KQ}$ равны и положительны. Простейшее решение – их приравнять единице, а $v_{new,K}$ – нулю, т.е. дополнить модель реакцией гомосопряжения привитых групп



где K_G – концентрационная константа равновесия реакции гомосопряжения. Модель с реакциями (11.3) и (11.8) значительно лучше описывала экспериментальные данные (рис. 11.5).

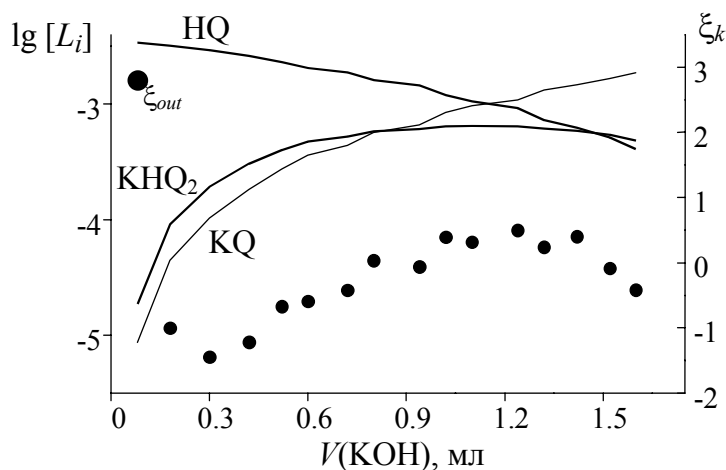


Рис. 11.5 Характеристики дополненной модели равновесий (расчет для $\delta = 0$).

Меняя априорную интенсивность грубых выбросов δ в интервале 0 – 100 %, рассчитали параметры новой модели (табл. 11.4, рис. 11.6). Начиная с $\delta = 20$ %, значения γ_2 и искоемых параметров стабилизируются. В качестве робастных оценок можно принять $-\lg K_a = 7.03 \pm 0.01$; $\lg K_G = 2.94 \pm 0.025$. Заметим, что в доверительный интервал $\lg K_G$ МНК-оценка этого параметра не входит.

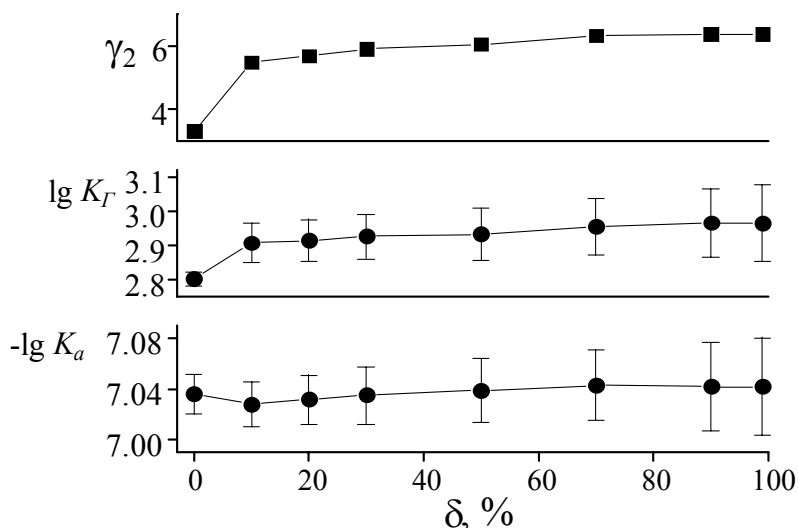


Рис. 11.6. Зависимость $\lg K_a$, $\lg K_G$ и выборочного эксцесса γ_2 от значения δ при параметрической идентификации модели равновесий с участием групп БФГА.

Таблица 11.4. Результаты параметрической идентификации модели равновесий с участием привитых групп БФГА

| $\delta, \%$ | Параметр | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|-------------|------------|-----|-----------------------|------------------|
| | $-\lg K_a$ | $\lg K_G$ | \tilde{A} | γ_2 | f | $\chi^2_{\text{экс}}$ | $\chi^2_f(0.05)$ |
| 0 | 7.036 | 2.803 | 2.30 | 3.29 | 15 | 14.6 | 25.0 |
| 10 | 7.028 | 2.907 | 4.73 | 5.47 | 4 | 4.28 | 9.49 |
| 20 | 7.032 | 2.915 | 4.96 | 5.66 | 4 | 4.30 | 9.49 |
| 30 | 7.035 | 2.926 | 5.23 | 5.89 | 4 | 4.36 | 9.49 |
| 50 | 7.039 | 2.934 | 5.41 | 6.04 | 4 | 4.39 | 9.49 |
| 70 | 7.043 | 2.955 | 5.70 | 6.31 | 4 | 4.52 | 9.49 |
| 90 | 7.042 | 2.966 | 5.74 | 6.36 | 4 | 4.61 | 9.49 |
| 99 | 7.042 | 2.965 | 5.74 | 6.35 | 4 | 4.62 | 9.49 |
| 0* | 7.025±0.02 | 2.95±0.03 | 0.12 | -1.17 | 14 | 4.22 | 23.7 |

* Обработка массива данных после исключения первого измерения.

Локальные критерии адекватности (рис. 11.5) указывают на единственный промах – первое измерение. Отбросив его из массива данных, нашли МНК-оценки параметров. Оказалось, что они совпадают с робастными, найденными по полному массиву данных (табл. 11.4), а качество аппроксимации экспериментальных данных моделью вполне удовлетворительное (рис. 11.7).

Кросс-валидация подтвердила заключение, что измерение в первой точке подвержено воздействию грубого промаха: наибольшая невязка кросс-валидации получена именно в первой точке кривой титрования: $d_1 = 3.68$, а все остальные невязки d_k по абсолютной величине не превышают 1.2.

Мы рассчитали [383] также МНК-оценки, соответствующие минимуму критерия

$$U = \sum_{k=1}^N \omega_k (\text{p}\hat{H}_k - \text{p}H_k)^2. \quad (11.9)$$

Статистические веса ω_k в (11.9) назначали согласно модели погрешностей, в которой стандартное отклонение $s(\text{pH}) = 0.13$. Минимизация критерия (11.9) соответствует гипотезе о логарифмически нормальном распределении погрешностей величин $h = 10^{-\text{pH}}$.

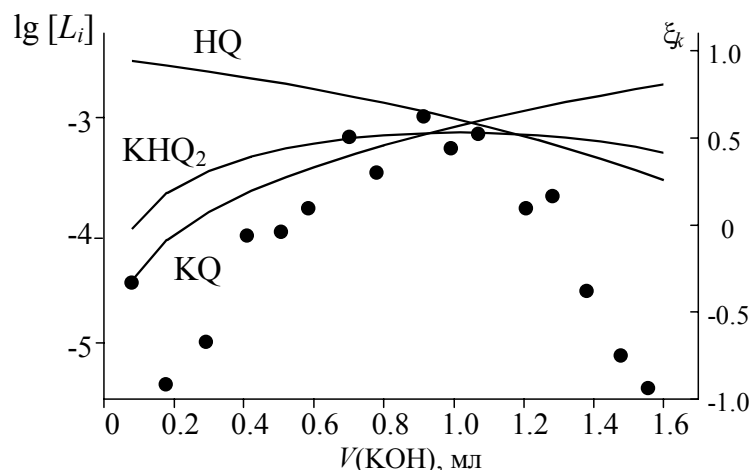


Рис. 11.7 Характеристики модели после исключения из набора данных первого измерения. Расчет для $\delta = 0$.

Полученные МНК-оценки $-\lg K_a = 6.96 \pm 0.03$; $\lg K_f = 2.75 \pm 0.10$ далеки от M -оценок. Исключение первого измерения из массива данных привело к таким значениям параметров: $-\lg K_a = 7.045 \pm 0.03$; $\lg K_f = 2.99 \pm 0.08$. Эти значения уже совпадают с M -оценками, найденными для полного набора данных, и согласуются с МНК-оценками, полученными минимизацией критерия

$$U = \sum_{k=1}^N w_k \left(h^{\text{выч}} - h^{\text{эксп}} \right)^2, \quad (11.10)$$

по данным с исключенным выбросом (табл. 11.4).

Полученный результат представляется весьма важным: он демонстрирует высокую устойчивость M -оценок Хьюбера не только к засорению данных промахами, но и к варьированию свойств равновесной системы, аппроксимируемых моделью.

11.3. Комплексообразование Cd(II) с ПАР: испытание методов борьбы с мультиколлинеарностью параметров

До настоящего времени в литературе дискутируется ряд гипотез о составе и устойчивости комплексов Cd^{2+} с пиридил-(2-азо-4)резорцином (ПАР, H_2L) [250, 388, 389]. В работе [250] приведены данные о светопоглощениях водных растворов с общими концентрациями $t(\text{Cd}^{2+}) = 0.048$ моль/л, $t(\text{H}_2\text{L}) = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л при $2.71 < \text{pH} < 7.48$ и одиннадцати длинах волн в интервале 365 – 555 нм (часть данных представлена на рис. 11.8).

Данные [250] обработали по программе CLINP 1.0 [252] и получили адекватное описание эксперимента при учете в модели трех видов комплексов Cd(II) с ПАР при искомым параметрах:

$$\lg K_1 \left(\text{Cd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{L} = \text{CdL}_2^{2-} + 4 \text{H}^+ \right) = -9.07 \quad (0.15), \quad (11.11)$$

$$\lg K_2 \left(\text{Cd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{L} = \text{CdLHL}^- + 3 \text{H}^+ \right) = -2.45 \quad (0.15), \quad (11.12)$$

$$\lg K_3 \left(\text{Cd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{L} = \text{Cd}(\text{HL})_2 + 2 \text{H}^+ \right) = 1.06 \quad (0.17). \quad (11.13)$$

При проверке адекватности по критерию χ^2 (уровень значимости $\alpha = 0.5\%$) модель признана адекватной эксперименту. Для комплекса CdL_2^{2-} максимум светопоглощения ($\alpha_{\text{CdL}_2^{2-}}^{\text{max}} = 63300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) наблюдается при 495 нм, что согласуется с литературными данными [388].

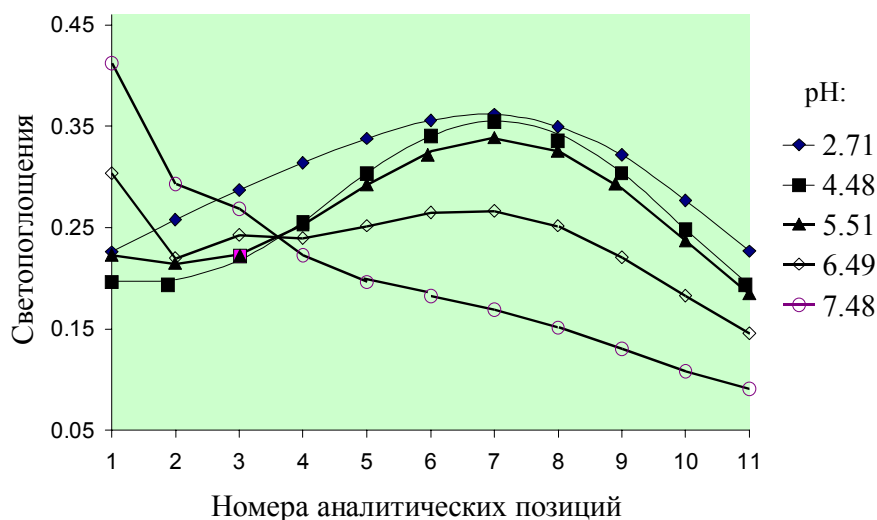


Рис. 11.8. Светопоглощения растворов Cd(II) и ПАР при различных pH.

Располагая программой CLINP 2.1, мы вновь обратились к данным работы [250] и повторно рассчитали значения параметров $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$. При оценке погрешности измерения светопоглощений $\sigma(A) = 0.005$ и $\alpha = 5\%$ модель признана адекватна эксперименту, поскольку выполняется неравенство

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = 163.6 < \chi_{137}^2(0.05) = 165.3. \quad (11.14)$$

Использование новой версии программы привело к значительному – более чем на единицу – изменению оценок $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ (табл. 11.5). Понять причину неустойчивости оценок и пересмотреть структуру модели помогло исследование коэффициентов корреляции параметров (табл. 11.6) и результатов сингулярного разложения матрицы Якоби $J = \|\partial A_{kl} / \partial \lg \beta_i\|$. Значения коэффициентов r_{ij} , R_i и s_{ij} свидетельствуют о высокой коррелированности параметров. При сингулярном разложении матрицы J выяснилось, что ее сингулярные числа κ_i отличаются весьма значительно: $\kappa_1 : \kappa_2 : \kappa_3 = 1 : 0.041 : 4.6 \cdot 10^{-4}$. Столбцы матрицы V , соответствующие наименьшему сингулярному числу, указывают на плохо разрешимую комбинацию искомых параметров:

$$X = 1.000 \cdot \Delta \lg K_1 + 0.999 \cdot \Delta \lg K_2 + 1.000 \cdot \Delta \lg K_3. \quad (11.14)$$

Согласно (11.14), изменение подгоночных параметров на одинаковую величину практически не влияет на значение критериальной функции; наблюдается почти строгая мультиколлинеарность [286] параметров, и, следовательно, точно оценить можно только две независимые переменные модели. Пересмотрев структуру модели, рассчитывали значения $\lg K_1$, а также, вместо $\lg K_2$ и $\lg K_3$, параметры $\lg K_2^*(\text{CdL}_2^{2-} + \text{H}^+ = \text{CdLHL}^+)$ и $\lg K_3^*(\text{CdLHL}^+ + \text{H}^+ = \text{Cd}(\text{HL})_2)$. В отличие от $\lg K_2$ и $\lg K_3$, величины $\lg K_2^*$ и $\lg K_3^*$ удалось найти с высокой точностью (табл. 11.5).

Таблица 11.5. Результаты моделирования равновесий в системе Cd^{2+} – ПАР

| Параметр | Значение |
|-------------|--------------|
| $\lg K_1$ | -7.99 (0.23) |
| $\lg K_2$ | -1.37 (0.23) |
| $\lg K_3$ | 2.045 (0.24) |
| $\lg K_2^*$ | 6.61 (0.01) |
| $\lg K_3^*$ | 3.42 (0.05) |
| \tilde{A} | 0.47 |
| γ_2 | 0.43 |

Таблица 11.6. Коэффициенты корреляции параметров в исходной и модифицированной моделях комплексообразования Cd^{2+} с ПАР

| Коэффициенты корреляции | Параметры исходной модели | | | Параметры модифицированной модели | | |
|-------------------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| | $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | $\lg K_3$ | $\lg K_1$ | $\lg K_2^*$ | $\lg K_3^*$ |
| Множественные (R_i) | 0.998 | 0.999 | 0.98 | 0.09 | 0.31 | 0.31 |
| Общие (s_{ij}) | 1 | | | 1 | | |
| | 0.998 0.97 | 1 0.98 | | -0.07 -0.07 | 1 0.30 | |
| Частные (r_{ij}) | -1 | | | -1 | | |
| | 0.97 | -1 | | -0.06 | -1 | |
| | -0.30 | 0.51 | -1 | -0.05 | 0.30 | -1 |

11.4. Исследование гидролитических равновесий Pt(IV), Au(III), Sb(III), Cu(II): условия перехода к робастному оцениванию и перекрестная оценка достоверности

Измерение растворимости гидроксидов металлов (A , моль/л) в зависимости от pH растворов – один из основных методов исследования мономерного гидролиза ионов металлов. В гетерогенных гидролитических системах мономерному гидролизу сопутствуют такие процессы, как гидролитическая полимеризация в твердой фазе, образование полиядерных гидроксокомплексов в растворах, окислительно-восстановительные реакции [390]. Как правило, велико время, необходимое для достижения равновесия в гетерогенных системах. Можно предположить, что уровень экспериментальных погрешностей в методе растворимости будет высоким, а данные могут быть засорены промахами.

В работе [390] приведены результаты изучения гидролитических равновесий Pt(IV), Au(III), Sb(III), Cu(II) по данным о растворимости гидроксидов в зависимости от pH растворов (рис. 11.9). В качестве исходных фаз использовали: для Pt(IV), Sb(III) – водные оксиды; для Au(III) – свежесажженный водный оксид золота (III); для Cu(II) – свежесажженный гидроксид меди(II). Эксперименты выполняли при 25 °C, ионной силе раствора 0.1 моль/л (NaClO_4) при экспозиции до 40 суток.

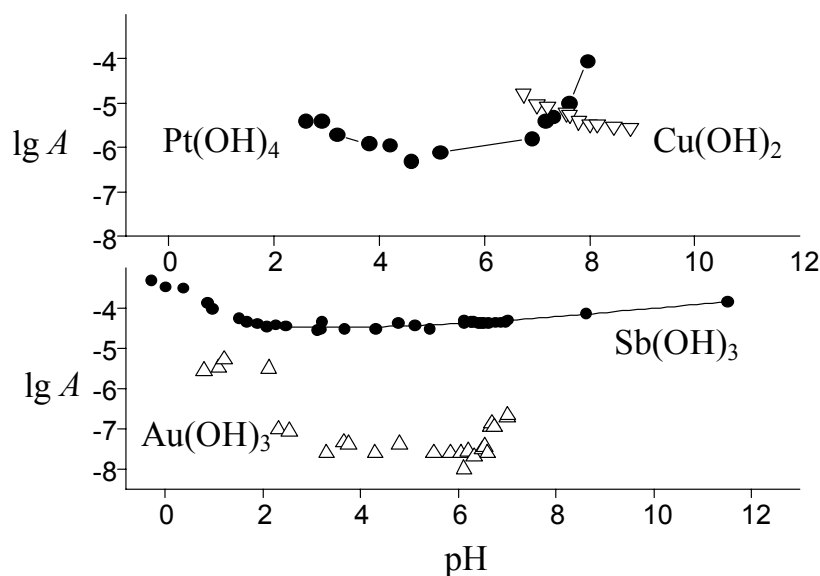
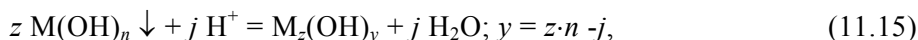


Рис. 11.9. Зависимость $\lg A$ от pH для гидроксидов Au(III), Cu(II), Pt(IV) и Sb(III).

Определение состава и констант устойчивости гидроксокомплексов по данным о растворимости гидроксидов основано на том, что измеряемая растворимость представляет собой линейную комбинацию равновесных концентраций металлосодержащих химических форм в растворе. Если гидроксид $M(OH)_n$ участвует в реакциях (заряды комплексов опущены)



то растворимость

$$A = \sum_{z,y} z \cdot [M_z(OH)_y] = \sum_{z,y} z \cdot K_{Syz} \cdot a_H^j, \quad (11.16)$$

где K_{Syz} – смешанная константа равновесия реакции (11.15), $a_H = 10^{-pH}$ – оценка активности ионов H^+ в растворе. Пренебрегая вкладом в растворимость полиядерных комплексов (это допустимо при малых общих концентрациях ионов металлов в растворе), формулу (11.16) можно переписать в виде

$$A = \sum_y [M(OH)_y] = \sum_y K_{Sy} \cdot a_H^j. \quad (11.17)$$

По экспериментальным данным строят зависимость $\lg A$ от pH. Если на этой зависимости обнаруживают линейные участки, то делают вывод о том, что в широком интервале pH в сумме (11.17) доминирует одно слагаемое, и для этих участков, пользуясь соотношением

$$\lg A \approx \lg K_{Sy} - j \cdot pH, \quad (11.18)$$

находят коэффициент j (а, значит, и стехиометрический состав гидроксокомплекса) и значение $\lg K_{Sy}$. В дальнейшем полученные значения $\lg K_{Sy}$ уточняют при компьютерном расчете констант равновесия.

Такую процедуру использовали при обработке данных [367] о растворимости гидроксидов Au(III), Cu(II), Pt(IV) и Sb(III), а найденные по графикам зависимости $\lg A$ от pH значения $\lg K_{Sy}$ в дальнейшем уточняли по программе CLINP 2.1. При расчетах статистические веса задавали как

$$w_k = 1 / \{s_r(A) \cdot A_k\}^2, \quad (11.19)$$

где $s_r(A)$ – оценка относительного среднего квадратического отклонения A .

11.4.1. Гидролитические равновесия Cu(II)

По данным о растворимости $Cu(OH)_2$ рассчитывали параметры $\lg K_{S1}(Cu(OH)_2 \downarrow + H^+ = CuOH^+ + H_2O)$ и $\lg K_{S2}(Cu(OH)_2 \downarrow = Cu(OH)_{2,p-p})$. Принимали, что растворимость измерена с относительной погрешностью 10 % ($s_r(A) = 0.10$). МНК-оценивание (задана вероятность грубых промахов $\delta = 0$) привело к величине выборочного эксцесса взвешенных невязок $\gamma_2 = -0.93$. Это означает, что хвосты распределения невязок ξ_k короче, чем у нормального распределения, а M -оценки не имеют преимуществ по сравнению с МНК-оценками. Действительно, варьирование δ 0 до 100 % не приводило к изменению $\lg K_{S1}$ и $\lg K_{S2}$ (табл. 11.7, рис. 11.10).

Таблица 11.7. Результаты моделирования гидролитических равновесий Cu(II)

| $\delta, \%$ | Параметр | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|-------------|------------|-----|-----------------------|------------------|
| | $\lg K_{S1}$ | $\lg K_{S2}$ | \tilde{A} | γ_2 | f | $\chi^2_{\text{экс}}$ | $\chi^2_f(0.05)$ |
| 0 | 1.884 | -5.553 | 0.36 | -0.93 | 8 | 9.5 | 15.5 |
| 10 | 1.881 | -5.555 | 0.37 | -0.94 | 12 | 15.2 | 21.0 |
| 30 | 1.870 | -5.561 | 0.40 | -0.96 | 13 | 16.3 | 22.4 |
| 50 | 1.866 | -5.562 | 0.43 | -0.97 | 13 | 16.8 | 22.4 |
| 70 | 1.866 | -5.562 | 0.43 | -0.98 | 13 | 16.9 | 22.4 |
| 90 | 1.865 | -5.561 | 0.44 | -0.98 | 13 | 16.9 | 22.4 |
| 99 | 1.863 | -5.562 | 0.44 | -0.99 | 13 | 17.3 | 22.4 |

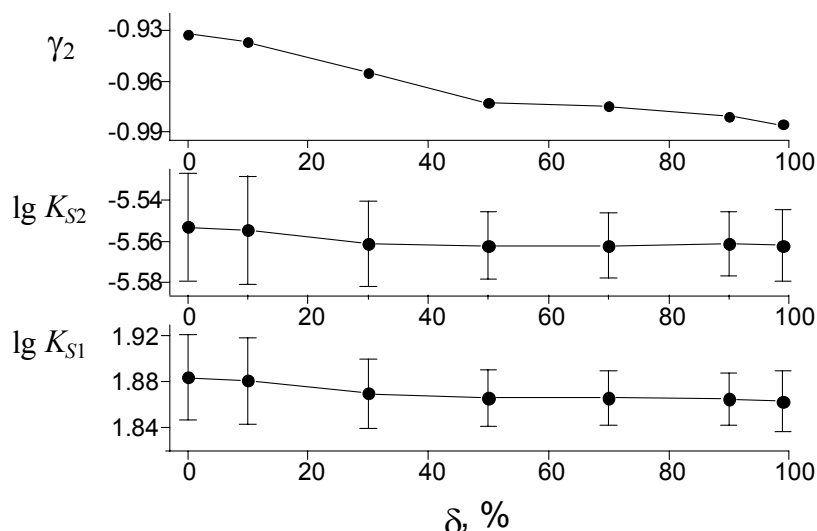
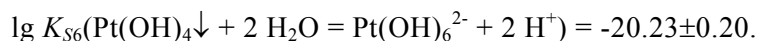
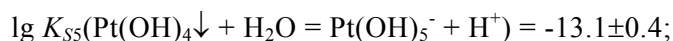
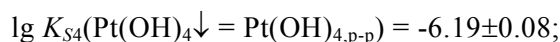
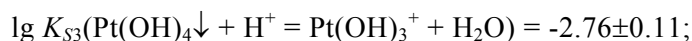


Рис. 11.10. Зависимость логарифмов констант равновесия реакций с участием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и выборочного эксцесса распределения невязок γ_2 от значения δ .

11.4.2. Гидролитические равновесия Pt(IV)

Вывод о совпадении МНК- и M -оценок при низких значениях γ_2 подтверждается и при анализе данных о растворимости $\text{Pt}(\text{OH})_4$. Обработывая зависимость A от рН, принимали среднее относительное квадратическое отклонение $s_r(A) = 0.25$ и рассчитали МНК-оценки четырех параметров:



Построенная модель адекватна эксперименту:

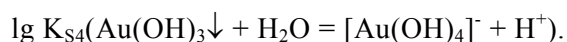
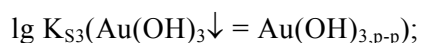
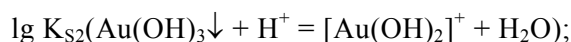
$$\bar{\Delta} = 0.28; \tilde{\Delta} = 0.96; \tilde{A} = 0.36; \gamma_2 = -1.09; \quad (11.20)$$

$$\chi^2_{\text{эксп}} = 13.4 < \chi^2_{f=8}(\alpha=0.05) = 15.5. \quad (11.21)$$

Варьирование априорной интенсивности грубых промахов δ практически не влияет на величины рассчитанных констант равновесия (рис. 11.11).

11.4.3. Гидролитические равновесия Au(III)

Судя по зависимости растворимости $\text{Au}(\text{OH})_3$ от рН (рис. 11.9), можно предположить образование в растворе комплексов $[\text{Au}(\text{OH})_2]^+$, $\text{Au}(\text{OH})_{3,p-p}$ и $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Полагая $s_r(A) = 0.5$, рассчитывали следующие параметры:



При $\delta = 0$ получено значение $\gamma_2 = 0.87$, что служит признаком длинных хвостов у распределения взвешенных невязок ξ_k . Параметрическая идентификация модели при различных значениях δ (табл. 11.8) показала, что γ_2 , $\lg K_{S2}$, $\lg K_{S3}$ и $\lg K_{S4}$ стабилизируются лишь при $\delta \geq 80\%$, а МНК-оценки параметров $\lg K_{S3}$ и $\lg K_{S4}$ не попадают в доверительные интервалы M -оценок (табл. 11.8, рис. 11.12). В качестве окончательных при-

няты значения параметров: $\lg K_{S2} = -4.77 \pm 0.08$; $\lg K_{S3} = -7.64 \pm 0.03$; $\lg K_{S4} = -14.68 \pm 0.15$. В данном случае применение M -оценок обязательно.

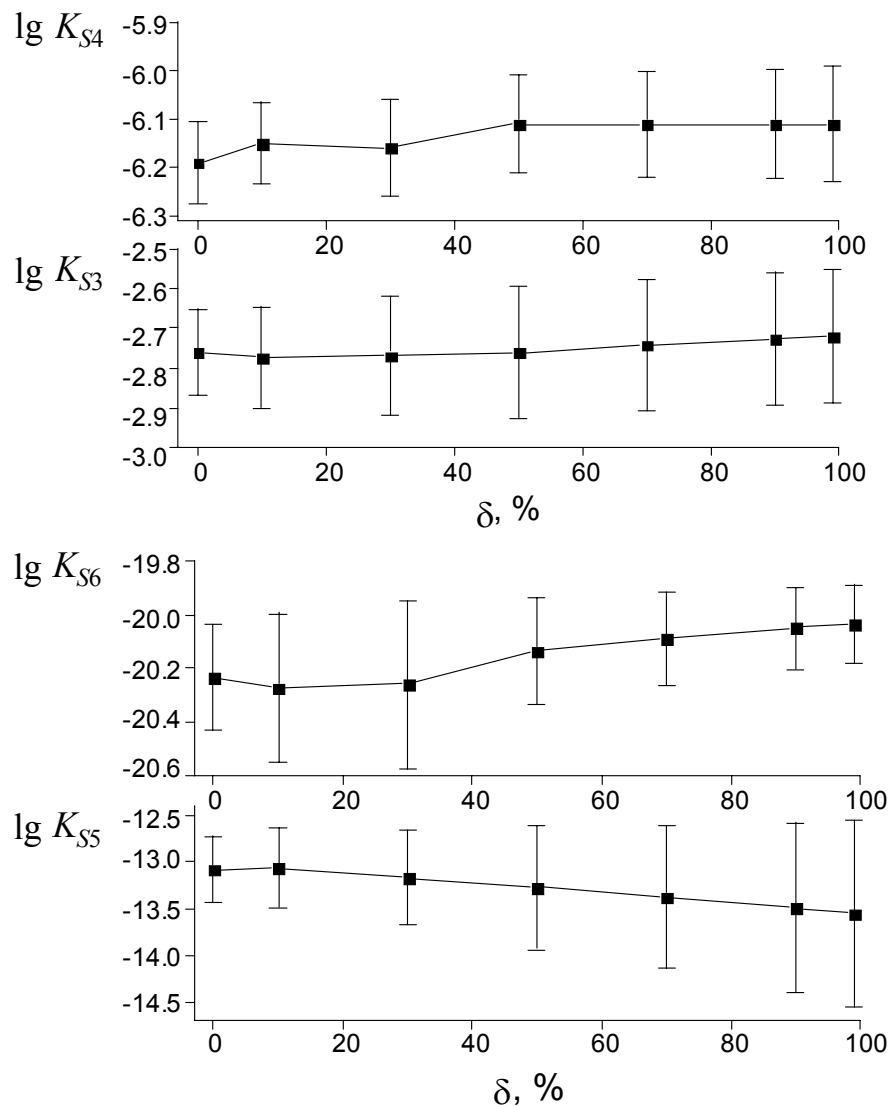


Рис. 11.11. Зависимость логарифмов констант равновесия реакций с участием Pt(IV) от значения δ .

Таблица 11.8. Результаты моделирования гидролитических равновесий Au(III)

| $\delta, \%$ | Параметр | | | | | | | |
|--------------|---------------|---------------|---------------|-------------|------------|-----|------------------------|------------------|
| | $-\lg K_{S2}$ | $-\lg K_{S3}$ | $-\lg K_{S3}$ | \tilde{A} | γ_2 | f | $\chi^2_{\text{эксп}}$ | $\chi^2_f(0.05)$ |
| 0 | 4.66 | 7.85 | 14.33 | 0.97 | 0.87 | 22 | 27.5 | 33.9 |
| 10 | 4.67 | 7.79 | 14.34 | 1.12 | 1.38 | 13 | 17.3 | 22.4 |
| 20 | 4.69 | 7.75 | 14.40 | 1.23 | 1.75 | 12 | 16.0 | 21.0 |
| 30 | 4.71 | 7.71 | 14.51 | 1.30 | 2.10 | 11 | 15.0 | 19.7 |
| 40 | 4.73 | 7.69 | 14.58 | 1.36 | 2.33 | 10 | 14.0 | 18.3 |
| 50 | 4.74 | 7.68 | 14.62 | 1.41 | 2.47 | 10 | 14.2 | 18.3 |
| 60 | 4.75 | 7.68 | 14.64 | 1.45 | 2.55 | 10 | 14.4 | 18.3 |
| 70 | 4.75 | 7.68 | 14.62 | 1.53 | 2.68 | 10 | 14.9 | 18.3 |
| 80 | 4.77 | 7.64 | 14.69 | 1.63 | 2.89 | 9 | 13.9 | 16.9 |
| 90 | 4.77 | 7.63 | 14.70 | 1.64 | 2.92 | 9 | 13.9 | 16.9 |
| 99 | 4.775 | 7.63 | 14.69 | 1.68 | 2.96 | 9 | 13.9 | 16.9 |

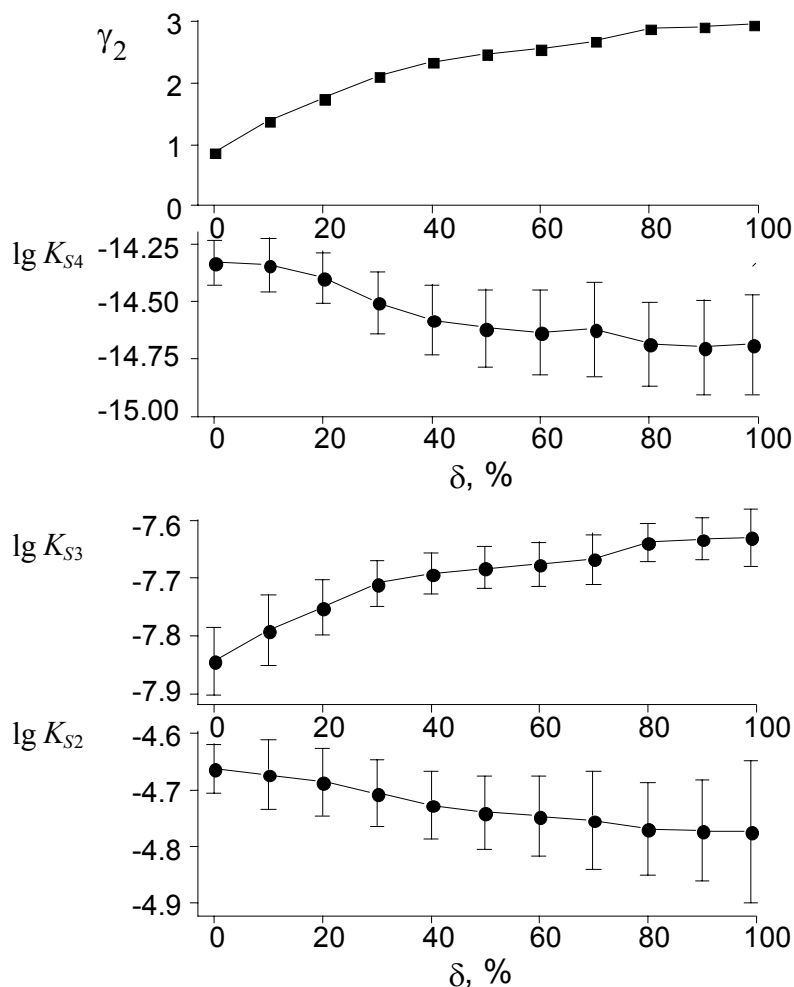
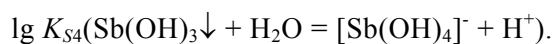
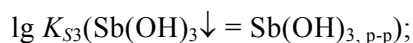
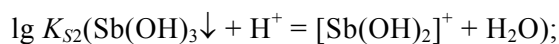


Рис. 11.12. Зависимость логарифмов констант равновесия реакций с участием $\text{Au}(\text{OH})_3$ и выборочного эксцесса распределения невязок (γ_2) от значения δ .

11.4.4. Гидролитические равновесия $\text{Sb}(\text{III})$. Апостериорный анализ моделей с помощью кросс-валидации

Основой моделирования служила зависимость растворимости $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) от pH водных растворов 0.1 моль/л NaClO_4 (тридцать четыре измерения при $-0.3 \leq \text{pH} \leq 11.5$, рис. 11.9). Предполагая растворение $\text{Sb}(\text{OH})_3$ с образованием трех гидроксокомплексов $\text{Sb}(\text{III})$, искали оценки следующих параметров равновесий:



Назначая статистические веса, принимали среднее относительное квадратическое отклонение $s_r(A) = 0.25$. Поскольку при априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 0$ выборочный эксцесс $\gamma_2 < 0$ (табл. 11.9), а значения параметров при варьировании δ практически не меняются (рис. 11.13), МНК-оценки приемлемы. И по глобальным (табл. 11.9), и по локальным (рис. 11.14) критериям модель адекватна эксперименту. Нет оснований и признать модель избыточной: множественные коэффициенты корреляции R_i параметров малы (табл. 11.9), а отношение минимального сингулярного числа матрицы Якоби к максимальному $\kappa_{\text{мин}} / \kappa_{\text{макс}}$ составляет всего лишь 1 / 333.

Таблица 11.9. Результаты моделирования гидролитических равновесий с участием Sb(III) при заданной интенсивности грубых промахов $\delta = 0$

| Характеристики адекватности модели: | | Характеристики рассчитанных параметров: | | |
|-------------------------------------|----------|---|---------------|--|
| характеристика | значение | параметр | значение | множественный коэффициент корреляции R_i |
| s_0^2 | 1.02 | $\lg K_{S2}$ | -3.53 (0.03) | 0.11 |
| \tilde{A} | 0.008 | $\lg K_{S3}$ | -4.44 (0.01) | 0.12 |
| $\bar{\Delta}$ | 0.23 | $\lg K_{S4}$ | -15.48 (0.10) | 0.15 |
| $\tilde{\Delta}$ | 0.80 | | | |
| γ_2 | -1.13 | | | |
| $\chi^2_{\text{эксп}}$ | 31.7 | | | |
| $\chi^2_{f=31}(0.05)$ | 45.0 | | | |

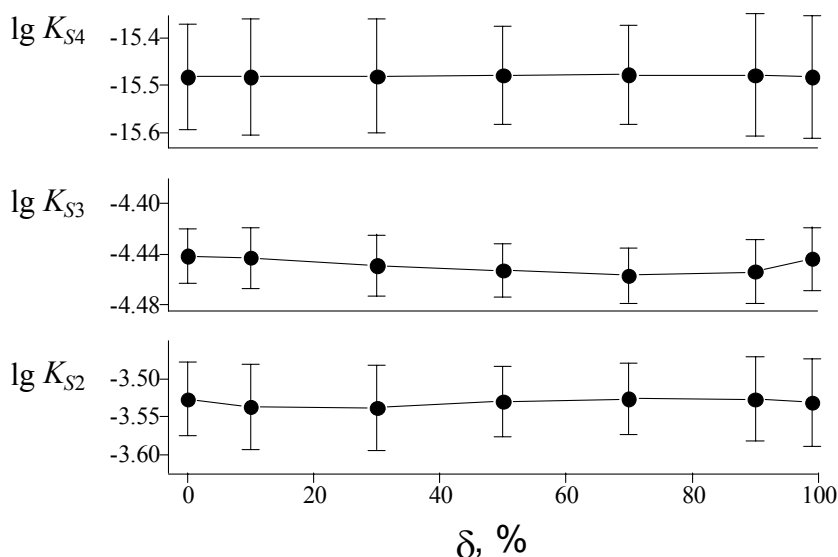


Рис. 11.13. Зависимость логарифмов констант гидролитических равновесий Sb(III) от значения δ .

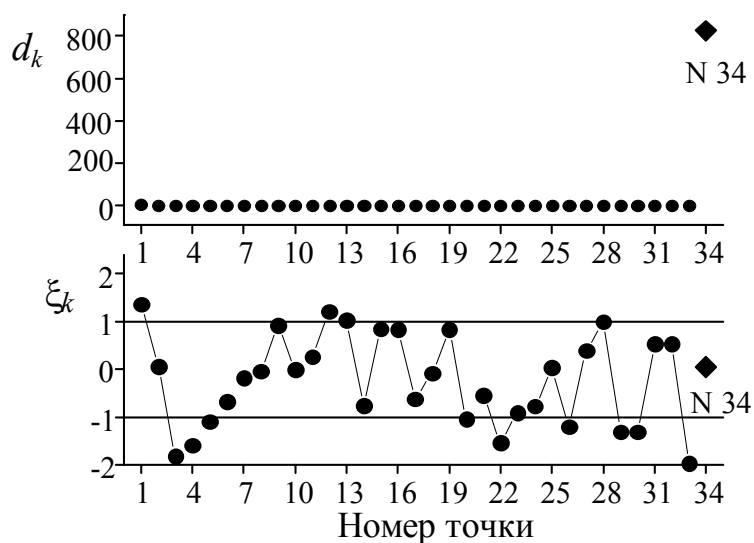


Рис. 11.14. Невязки кросс-оценки d_k и локальные критерии адекватности ξ_k для модели гидролитических равновесий Sb(III).

Неадекватность построенной модели обнаружила перекрестная оценка достоверности (п. 10.3.8.2). Отбрасывая из массива 34 экспериментальных точек по одному измерению, нашли значения неизвестных параметров и взвешенные невязки кросс-оценивания d_k , а по ним – дисперсию кросс-оценивания $\tilde{s}_0^2 = 2.19 \cdot 10^4$. Невязка $d_{34} = 800$ на порядок превосходит невязку $\xi_{34} = 0.5$ (рис. 11.14). При отбрасывании тридцать четвертой точки из массива данных значение $\lg K_{S4}$ меняется на две с половиной единицы, в то время как удаление других измерений на значение $\lg K_{S4}$ практически не влияет (рис. 11.15). Очевиден вывод: тридцать четвертое измерение является точкой разбалансировки для риск-параметра $\lg K_{S4}$.

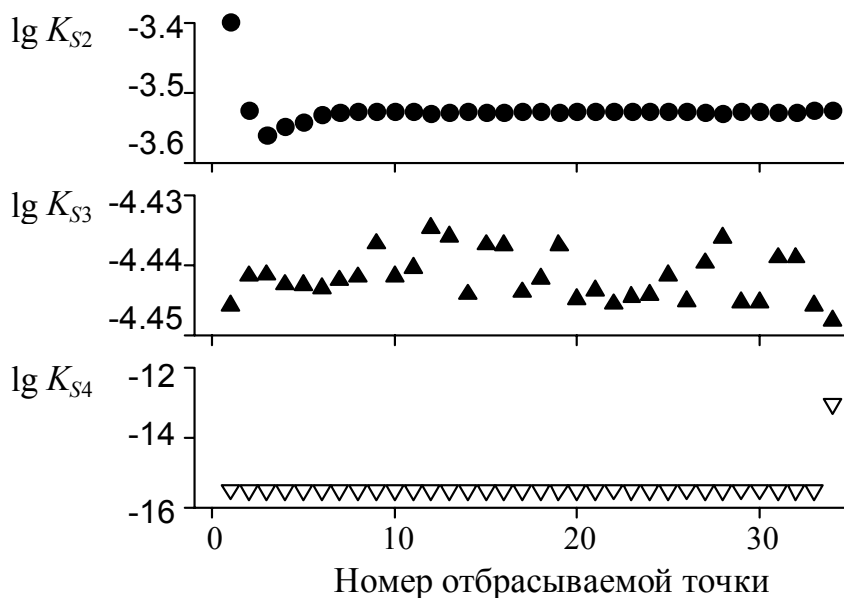


Рис. 11.15. Выявление риск-параметра и точки разбалансировки с помощью кросс-валидации.

Возможен и другой способ выявления точек разбалансировки. Необходимо исследовать матрицу Якоби

$$J_{N \times p} = \|\partial \xi_k / \partial \beta_i\|. \quad (11.21)$$

Если статистические веса соответствуют реальному уровню экспериментальных погрешностей, то в области плана эксперимента, «ответственной» за определение параметра β_i , абсолютные величины производных $J_{ki} = \partial \xi_k / \partial \theta_i$ – величины порядка единицы. Если же, напротив, измерение A_k практически не влияет на оценку θ_i , то производная J_{ki} близка к нулю.

Для риск-параметра θ_r производные J_{kr} малы во всех точках, за исключением одной. Именно то единственное измерение, для которого значение $|J_{kr}|$ велико, и является точкой разбалансировки.

Результаты расчета матрицы J для данных о растворимости $Sb(OH)_3$ приведены на рис. 11.16. Производная $J_{34, \lg K_{S4}}$ на порядок превосходит остальные производные по параметру $\lg K_{S4}$, что и означает, что это – риск-параметр, а тридцать четвертое измерение – точка разбалансировки.

Появление точки разбалансировки можно объяснить, исследовав равновесные концентрации комплексов (рис. 11.17): химическая форма $[Sb(OH)_4]^-$ представлена в системе в единственной экспериментальной точке при $pH = 11.5$.

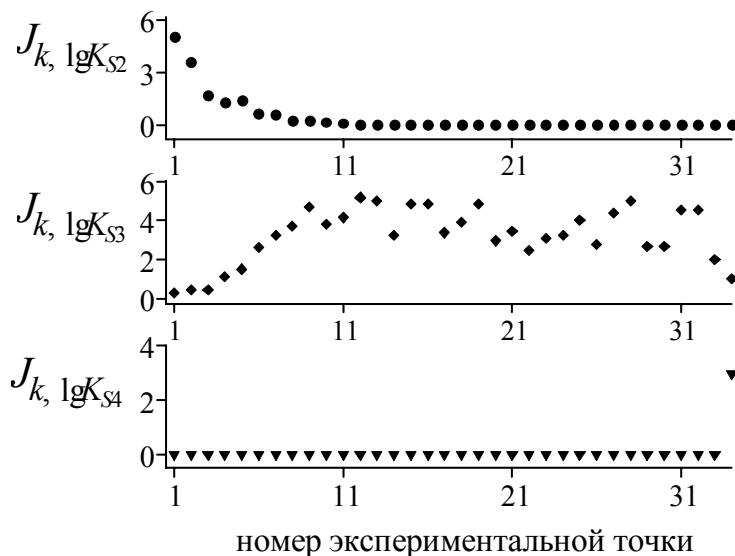


Рис. 11.16. Элементы матрицы Якоби для модели гидролитических равновесий Sb(III).

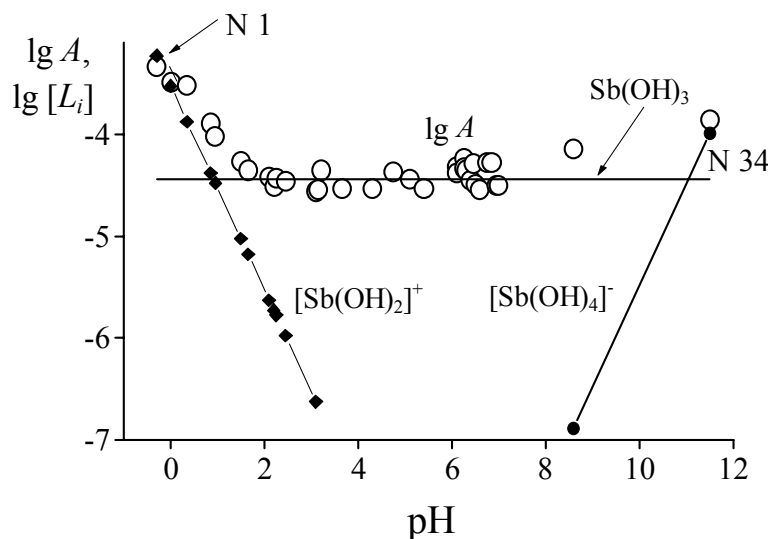


Рис. 11.17. Зависимость логарифмов равновесных концентраций гидроксокомплексов Sb(III) и растворимости $Sb(OH)_3$ от pH.

Кросс-оценивание полезно и при уточнении дискретных переменных модели, а именно при выборе числа реагентов. Перекрестная оценка достоверности семи моделей, описывающих гидролитические равновесия Sb(III) и содержащих от одного до трех подгоночных параметров (табл. 11.10), показала, что наименьшее значение $\tilde{\sigma}_0^2$ характеризует модель с комплексами $[Sb(OH)_2]^+$ и $Sb(OH)_3$ и подгоночными параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$. Включение в модели комплекса $[Sb(OH)_4]^-$ и дополнение перечня уточняемых параметров $\lg K_{S4}$ лишает модели устойчивости и приводит к резкому росту дисперсии кросс-оценивания (рис. 11.18).

По результатам кросс-валидации наиболее устойчивой признана модель с подгоночными параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$ (табл. 11.11). Согласно глобальным критериям, эта модель адекватна эксперименту. В то же время, большие невязки ξ_k в двух последних экспериментальных точках (рис. 11.19) заставляют сомневаться в полноте модели. Поскольку испытание модели с тремя гидроксокомплексами не дало однозначного вывода об образовании или отсутствии комплекса $Sb(OH)_4^-$, требуются дополнительные измерения растворимости $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ при pH 11 – 12.

Таблица 11.10. Модели, подвергнутые кросс-оцениванию

| Номер модели | Подгоночные параметры | Дисперсия кросс-оценивания \tilde{s}_0^2 |
|--------------|--|--|
| 1 | $\lg K_{S4}$ | $8.6 \cdot 10^3$ |
| 2 | $\lg K_{S2}$ | 15.0 |
| 3 | $\lg K_{S3}$ | 1.88 |
| 4 | $\lg K_{S2}$ $\lg K_{S3}$ | 1.57 |
| 5 | $\lg K_{S2}$ $\lg K_{S4}$ | $1.3 \cdot 10^5$ |
| 6 | $\lg K_{S3}$ $\lg K_{S4}$ | $1.9 \cdot 10^4$ |
| 7 | $\lg K_{S2}$ $\lg K_{S3}$ $\lg K_{S4}$ | $2.2 \cdot 10^4$ |

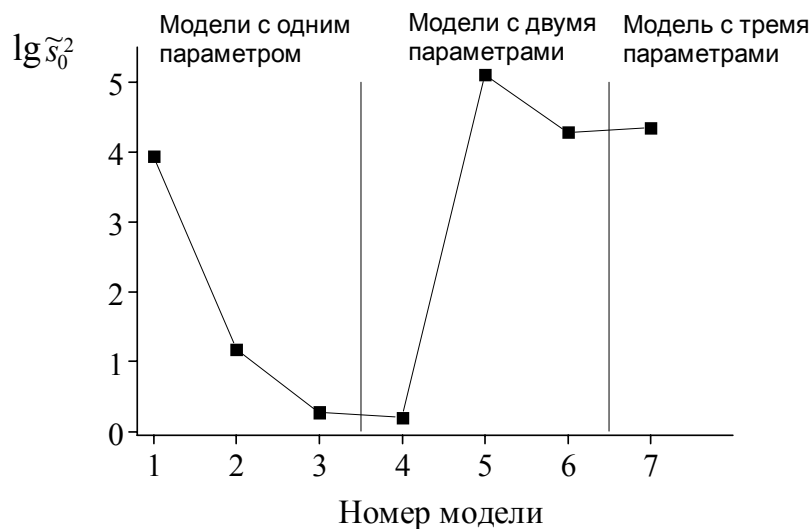


Рис. 11.18. Зависимость дисперсии кросс-оценивания \tilde{s}_0^2 от числа подгоночных параметров модели.

Таблица 11.11. Результаты испытания модели гидролитических равновесий Sb(III) при двух искомым параметрах. Априорная интенсивность грубых промахов $\delta = 0$

| Характеристики адекватности модели: | | Характеристики рассчитанных параметров: | | |
|-------------------------------------|----------|---|--------------|--|
| характеристика | значение | параметр | значение | множественный коэффициент корреляции R_i |
| s_0^2 | 1.27 | $\lg K_{S2}$ | -3.53 (0.05) | 0.11 |
| \tilde{A} | 0.12 | | | |
| $\tilde{\Delta}$ | 0.30 | $\lg K_{S3}$ | -4.44 (0.02) | 0.11 |
| $\tilde{\Delta}$ | 0.89 | | | |
| γ_2 | -0.57 | | | |
| $\chi^2_{\text{эксп}}$ | 40.5 | | | |
| $\chi^2_{f=32}(0.05)$ | 46.2 | | | |

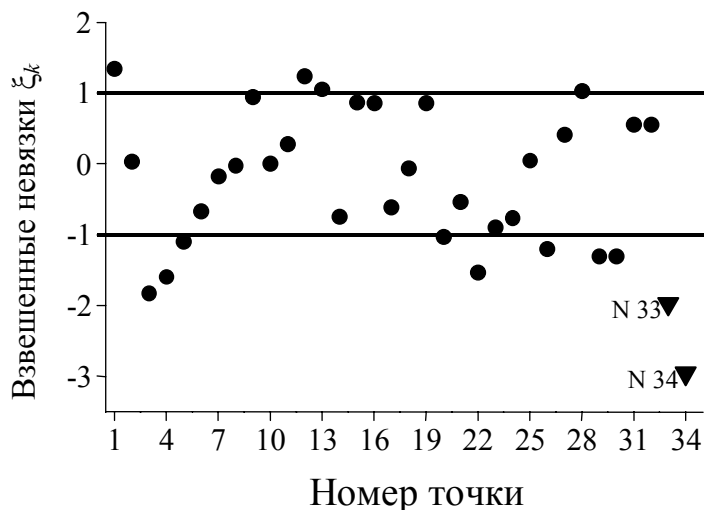


Рис. 11.19. Локальные критерии адекватности для модели с параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$.

Рассмотренный пример убеждает, что общепринятые способы оценки адекватности модели, включая исследование локальных критериев, могут оказаться неэффективными для выявления недостатков построенных моделей комплексообразования, тогда как кросс-валидация легко диагностирует неполноценность модели и позволяет выбрать условия уточняющих экспериментов.

11.5. Общая схема анализа первичных экспериментальных данных КФХА

A prescription is neither true or false; ... it either succeeds or fails.

M. Stone

Разработав численно устойчивые и робастные алгоритмы расчета параметров равновесий, испытав их в совокупности с приемами анализа данных с помощью имитационного моделирования и при обработке реальных экспериментальных результатов, мы получили возможность конкретизировать действия исследователя при построении содержательной физико-химической модели равновесной системы.

Примем, что:

- 1) осуществлено планирование эксперимента (выбран экспериментальный метод, определен диапазон исследуемых концентраций и т.п.),
- 2) выполнены измерения и оценен уровень их погрешностей и
- 3) осуществлена структурная идентификация модели.

Предлагается [367] следующая последовательность действий.

- 4) Зафиксировать подлежащие определению дискретные переменные модели – сформулировать исходную гипотезу о числе сортов и стехиометрическом составе химических форм в системе.
- 5) Задавая значение процента грубых выбросов $\delta = 0$, рассчитать МНК-оценки непрерывных параметров – констант равновесия и факторов интенсивности. Если полученный выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок γ_2 незначительно превышает теоретическое значение для распределения Гаусса ($\gamma_2 \leq 0.8$), принять найденные МНК-оценки параметров и перейти к шагу 7.

- 6) Выполнить расчеты, варьируя δ от 0 до 100 %. Установить, при каких δ значения γ_2 и рассчитываемых параметров стабилизируются, принять эти значения в качестве робастных оценок параметров и перейти к шагу 7.
- 7) По глобальному критерию χ^2 оценить адекватность модели: признать модель адекватной, если $\chi^2_{\text{экс}} \leq \chi^2_f(0.05)$ и перейти к шагу 9. Если справедливо неравенство $\chi^2_f(0.05) < \chi^2_{\text{экс}} \leq \chi^2_f(0.005)$, то увеличить оценку уровня экспериментальных погрешностей, назначить новые статистические веса и повторить расчет параметров, перейдя к шагу 5. Если $\chi^2_{\text{экс}} > \chi^2_f(0.005)$, сделать вывод о неполноте модели и перейти к шагу 8.
- 8) Выявить области плана эксперимента с одинаковыми во всех экспериментальных точках преобладающими компонентами и $|\xi_{lk}| \gg 1$ (взвешенные невязки $\xi_{lk} = w_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}$). Дополнить модель новой химической формой, состав которой определить методом последовательной коррекции пробных моделей (п. 9.1.2), и перейти к шагу 5.
- 9) Изучить множественные, общие и парные коэффициенты корреляции параметров и результаты сингулярного разложения матрицы Якоби. Если абсолютные значения коэффициентов корреляции параметров превышают 0.9 и/или обнаружены такие сингулярные числа, что $\kappa_i / \kappa_{\text{макс}} < 10^{-5}$, пересмотреть набор рассчитываемых параметров (перейти от вычисления общих констант устойчивости комплексов к расчету ступенчатых констант, исключить избыточные химические формы и т.п.) и повторить расчеты, перейдя к шагу 5. Если структура модели не нуждается в пересмотре, перейти к шагу 10.
- 10) Провести перекрестную оценку достоверности модели. При обнаружении точек разбалансировки выявить риск-параметры и спланировать уточняющие эксперименты.

Таким образом, робастное оценивание параметров в совокупности с другими приемами анализа данных составляет надежную основу моделирования равновесий и повышает надежность выводов о составе, константах устойчивости и других физико-химических параметрах комплексов даже в сложных системах.

Литература

147. Тьюки Дж.У. Анализ данных, вычисления на ЭВМ и математика // Современные проблемы математики: Пер. с англ. – М.: *Знание*, 1977. – С. 41-64.
148. Мостеллер Ф., Тьюки Дж. Анализ данных и регрессия. Вып.1; Вып.2: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1982. – 317 с.; 239 с.
149. Tasaki T., Goto M. Date adaptive methods in multivariate analysis // Recent Developments in Clustering and Data Analysis. – Boston, e.a.: *Academic Press*, 1988. – P.49-65.
150. Адлер Ю. Наука и искусство анализа данных. Предисловие к книге Мостеллер Ф., Тьюки Дж. Анализ данных и регрессия. Вып.1.– М.: *Финансы и статистика*, 1982. – С. 5-12.
151. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: *Наука*, 1986. – 288 с.
152. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. – Киев: *Наукова думка*, 1986. – 544 с.
153. Bradley E. A leisurely look at the bootstrap, the jackknife and the cross-validation // *American statistician*. – 1983. – V. **37**. – P.36-48.
154. Налимов В.В. Анализ трудностей, связанных с построением нелинейных по параметрам моделей в задачах химической кинетики // *Зав. лаб.* – 1978. – No 3. – С. 325-331.
155. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика: Пер. с англ. – Л.: *Химия*, 1989. – 272 с.

156. Chemometrics: a textbook. / Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N., e.a. – Amsterdam, e.a.: *Elsevier*, 1988. – 488 p.
157. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. – М.: *Химия*, 1976. – 248 с.
158. Zeldowitch J. On the theory of the Freundlich adsorption isotherm // *Acta Physicochimica U.R.S.S.* – 1935. – V. **1**, No 6. – P.961-974.
159. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. – М.-Л.: *Изд-во АН СССР*, 1948. – 643 с.
160. Джейкок М., Парфит Д.А. Химия поверхности раздела фаз: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1984. – 269 с.
161. Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1979. – 568 с.
162. Jaroniec M., Madey R. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. – Amsterdam, e.a.: *Elsevier*, 1988. – 354 p.
163. Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П. Неоднородность сорбентов: (феноменологические модели). – Алма-Ата: *Наука*, 1989. – 288 с.
164. Темкин М.И., Левич М. Адсорбционное равновесие на неоднородных поверхностях // *Журн. физ. химии.* – 1946. – Т. **20**, No 12. – С.1441-1457.
165. Тодес О.М., Бондарева А.К., Хачкурузов Г.А. Теория адсорбции на неоднородных поверхностях. Определение закона распределения участков поверхности сорбента по теплотам сорбции из экспериментально наблюдаемых изотерм сорбции // Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах. – М.-Л.: *Изд-во АН СССР*, 1949. – С.263-296.
166. House W.A. Adsorption on heterogeneous surfaces // *Colloid Sci.* – 1983. – V. **4**. – P. 1-58.
167. Sips R. On the structure of a catalyst surface // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. **16**, No 5. – P. 490-495.
168. An improved method for evaluation of surface heterogeneity for various models of local adsorption / C.C. Hsu, B.W. Wojciechowski, W. Rudzinski, J. Narkiewicz // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – V. **67**, No 2. – P. 292-303.
169. House W.A. Surface heterogeneity effects in adsorption from solution // *Chem. Phys. Lett.* – 1978. – V. **60**, No 1. – P.169-174.
170. Ross S., Morrison I.D. Computed adsorptive energy distribution in the monolayer (CAEDMON) // *Surface Sci.* – 1975. – V. **52**, No 1. – P. 103-119.
171. Sacher R.S., Morrison I.D. An improved CAEDMON program for the adsorption isotherm on heterogeneous substrates // *J. Colloid Interface Sci.* – 1977. – V. **70**, No 1. – P.153-166.
172. Cerofolini G.F. Extension of the asymptotically-correct approximation to Fowler-Guggenheim adsorption // *Surface Sci.* – 1975. – V. **52**, No 1. – P.195-198.
173. Hsu C.C., Rudzinski W., Wojciechowski B.W. On the adsorption energy distribution associated with the modified Dubinin-Radushkevich isotherm // *Phys. Lett.* – 1975. – V. **A54**, No 5. – P. 365-367.
174. Jaroniec M., Sokolanski S., Cerofolini G. Adsorption parameters and the form of the energy distribution function – discussion // *Thin Solid Films.* – 1976. – V. **31**, No 3. – P. 321-328.
175. Landman U., Montroll E.W. Adsorption on heterogeneous surfaces. I. Evaluation of the energy distribution function via the Winer and Hopf method // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. **64**, No 4. – P. 1762-1769.
176. Braner P., House W.A., Jaroniec M. Surface heterogeneity effects in nitrogen adsorption on chemically modified aerosiles. III. Comparative discussion of adsorption energy distribution involving physical, mathematical and numerical aspects of their evaluation // *Thin Solid Films.* – 1982. – V. **97**, No 4. – P. 369-379.
177. House W.A., Jaycock M.J. Determination of the surface heterogeneity of solid particulates using the pathwise adsorption model // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1.* – 1977. – V. **73**, No 6. – P. 942-949.
178. House W.A. Adsorption on a random configuration of adsorptive heterogeneities // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – V. **67**, No 1. – P. 166-180.
179. Brauer P., Szombathely M.V. The numerical solution of adsorption integral equations: Possibilities and restrictions // Proc. Int. Symp. «Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids» (ISSHAC). – Poland, Lublin, 1992. – P. 56-57.

180. Koopal L.K. Heterogeneity characterization by adsorption // Proc. Int. Symp. «Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids» (ISSHAC). – Poland, Lublin, 1992. – P. 106-108.
181. Proc. Int. Symp. «Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids» (ISSHAC). – Poland, Lublin, 1992. – 225 p.
182. Nederlof M. Analysis of binding heterogeneity. Ph. D. Thesis. – Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1992.
183. Jagiello J., Bandoz T.J., Schwarz J.A. Heterogeneity of pillared clays determined by adsorption of SF₆ at temperatures near ambient // *Langmuir*. – 1997. – V. **13**, No 5. – P. 1010-1015.
184. Roles J., Guiochon G. Determination of the surface energy distribution using adsorption isotherm data obtained by gas-solid chromatography // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. **95**, No 10. – P. 4098-4109.
185. Stability constants of metal humate complexes: titration data analyzed by bimodal Gaussian distribution / Manunza B., Deiana S., Maddan V., e.a. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1995. – V. **59**. – P.1570-1574.
186. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. – М.: Физматгиз, 1961. – 542 с.
187. Gamble D., Underdown A.W., Langford C.H. Copper(II) titration of fulvic acid ligand system with theoretical, potentiometric and spectrophotometric analysis // *Anal. Chem.* – 1980. – V. **52**, No 12. – P. 1901-1908.
188. Nederlof M., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Determination of adsorption affinity distributions: a general framework for methods related to local isotherm approximation // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. **135**, No 2. – P. 410-425.
189. Nederlof M., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Heterogeneity analysis for binding data using an adapted smoothing spline technique // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – V. **28**, No 6. – P. 1037-1044.
190. Högfeldt E. A comparison of some methods of evaluating site distribution density functions for heterogeneous surfaces // *Arkiv för Kemi.* – 1962. – V. **20**, No 19. – P. 215-224.
191. Jaroniec M. Adsorption on heterogeneous surfaces: the exponential equation for the overall adsorption isotherm // *Surf. Sci.* – 1975. – V. **50**, No 2. – P. 553-564.
192. Яронек М., Осчик Я., Бройер П. Применение функции распределения энергии для описания свойств адсорбентов // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение.* – Л.: Наука, 1985. – С. 80-85.
193. Quiñones I., Guiochon G. Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **183**. – P. 57-67.
194. An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals / Villéras F., Michor L.J., Bardot F., e.a. // *Langmuir*. – 1997. – V. **13**, No 5. – P. 1104-1117.
195. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов: Пер. с англ. – М.: Наука, 1980. – 252 с.
196. Phillips D.L. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind // *J. Assoc. Comput. Mach.* – 1962. – V. **9**. – P. 84-97.
197. Numerical solution of Fredholm integral equations of the first kind / C.T.H. Baker, L. Fox, D.F. Mayers, K. Wright // *Comput. J.* – 1964. – V. **7**. – P. 141-148.
198. Hanson R.J. A numerical method for solving Fredholm integral equations of the first kind using singular values // *SIAM J. Numer. Anal.* – 1971. – V. **8**, No 3. – P. 616-622.
199. Leunberger B., Schindler P.W. Application of integral pK spectrometry to the titration curves of fulvic acid // *Anal. Chem.* – 1986. – V. **58**, No 7. – P. 1471-1474.
200. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 265-271.
201. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии / Гармаш А.В., Устимова И.В., Кудрявцев А.В. и др. // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 241-248.
202. Гармаш А.В., Воробьева О.Н. Проверка правильности результатов при потенциометрическом анализе полиэлектролитов методами рК-спектроскопии // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – Т. **53**, No 3. – С. 258-264.

203. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
204. Воеводин В.В., Кузнецов Ю.А. Матрицы и вычисления. – М.: Наука, 1984. – 320 с.
205. Stanley B.J., Guiochon G. Numerical estimation of adsorption energy distributions from adsorption isotherm data with the expectation-maximization method // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. **97**, No 30. – P. 8098-8104.
206. Characterization of ligand-binding systems by continuous affinity distribution of arbitrary shape / A.M. Thakur, P.J. Munson, D.L. Hunston, D. Rodbard // *Anal. Biochem.* – 1980. – V. **103**, No 2. – P.240-254.
207. Turner D.R., Varney M.S., Whitfield M. Electrochemical studies of copper and lead complexation by fulvic acid // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1986. – V. **50**, No 2. – P. 289-297.
208. Исследование эффектов энергетической неоднородности на модельных сорбентах / Р. Лебода, С. Соколовский, А. Лодыга, А.Н. Король // *Теор. и эксп. химия.* – 1990. – Т. **26**, No 6. – С. 698-705.
209. Comparison of various numerical procedures for analysis of structural heterogeneity / Puziy A.M., Puziy V.V., Poznayeva O.I., e.a. // *Langmuir.* – 1997. – V. **13**, No 5. – P. 1303-1306.
210. Badosz T. Analysis of silica surface heterogeneity using butane and butene adsorption data // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. **193**. – P. 127-131.
211. Тихонов А.Н. О регуляризации некорректно поставленных задач // *Докл. АН СССР.* – 1963. – Т. **153**, No 1. – С. 49-52.
212. Численные методы решения некорректных задач. / А.Н. Тихонов, А.В. Гончарский, В.В. Степанов, А.Г. Ягола. – М.: Наука, 1990. – 232 с.
213. Бакушинский А.Б., Гончарский А.В. Некорректные задачи. Численные методы и приложения. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 199 с.
214. Лаврентьев М.М. О некоторых некорректных задачах математической физики. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния АН СССР, 1962. – 68 с.
215. Stone M. Cross-validators choice and assessment of statistical predictions // *J. of the Royal Stat. Soc.* – 1974. – V. **36**, No 2. – P. 111-147.
216. Osten D.W. Selection of optimal regression models via cross-validation // *J. of Chemometrics.* – 1988. – V. **2**. – P. 39-48.
217. Brünger A.T. Free R-value: cross-validation in crystallography // *Methods in Enzymology.* V. **277**. – New York: Academic Press, 1997. – P. 366-396.
218. Stanley B.J., Bialkowski S.E., Marshall D.B. Analysis of first-order rate constant spectra with regularized least-squares and expectation maximization. 1. Theory and numerical characterization // *Anal. Chem.* – 1993. – V. **65**, No 3 – P. 259-267.
219. Semianalytical methods to determine first-order rate constant distributions / L.K. Koopal, M.N. Koopal, W.H. Van Riemsdijk, P.A. Barneveld // *Langmuir.* – 1997. – V. **13**, No 5. – P. 961-969.
220. Contescu C., Jagiello J., Schwarz J.A. Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface // *Langmuir.* – 1993.- V. **9**, No 7. – P. 1754-1765.
221. Wahba G. Spline models for observational data // CBMS-NSF Regional Conf. Series in Appl. Math. Chapter 4. – Philadelphia: Soc. for Industrial and Appl. Mathematics, 1990. – P. 45-65.
222. Холин Ю.В., Мерный С.А. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнезёмов // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. **67**, No 11. – С. 2224-2228.
223. House W.A., Jaycock M.J. A numerical algorithm for the determination of the adsorptive energy distribution function from isotherm data // *J. Colloid and Polym. Sci.* – 1978. – V. **256**, No 1. – P. 52-61.
224. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. – М.: Наука, 1987. – 600 с.
225. Kholin Yu.V., Merny S.A. Two algorithms for estimating the energetic inhomogeneity of chemically modified silicas // *Functional Materials.* – 1995. – V. **2**, No 1. – P. 75-84.
226. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнезёмов. II. // *Журн. физ. химии.* – 1996. – Т. **70**, No 6. – С. 1101-1107.
227. Мерный С.А., Холин Ю.В. Программа «CAS» (Constants Affinity Spectrum) // *Журн. аналит. химии.* – 1993. – Т. **48**, No 5. – С. 919.
228. Аминокремнезём с решеточным распределением закрепленных групп / Зайцев В.Н., Скопенко В.В., Холин Ю.В. и др. // *Журн. общей химии.* – 1995. – Т. **65**, No 4. – С. 529-537.

229. Холин Ю.В., Мерный С.А. Количественный физико-химический анализ равновесий в адсорбционных слоях кремнезёмов с привитыми аминокислотной и амидофосфорной кислотами // *Журн. физ. химии.* – 1995. – Т. **69**, No 6. – С. 1053-1060.
230. Холин Ю.В. Протолитические свойства и комплексообразование с Cu(II) кремнезёмов, химически модифицированных этилендиамином и диэтиленetriамином // *Журн. неорг. химии.* – 1996. – Т. **41**, No 3. – С. 459-463.
231. Холин Ю.В., Шабаета Ю.В. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства и комплексообразование с медью(II) аминов, привитых на поверхность кремнезёма // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – Т. **71**, No 9. – С. 1433-1439.
232. Протолитические и комплексообразующие свойства 2-аминометилхинолина, ковалентно закрепленного на поверхности аэросила / Ю.В. Холин, И.В. Христенко, Ю.В. Шабаета, Н.Р. Сумская // *Журн. неорг. химии.* – 1998. – Т. **43**, No 1. – С. 82-87.
233. Кислотно-основные свойства волокнистого сорбента ТИОПАН-1. I. Природа функциональных групп и модель кислотно-основных равновесий / В.М. Зареченский, Ю.М. Хорошевский, Ю.Е. Казакевич, Ю.В. Холин // *Журн. прикл. химии.* – 1995. – Т. **68**, No 4. – С. 636-642.
234. Кислотно-основные свойства волокнистого сорбента ТИОПАН-1. II. Константы кислотно-основных равновесий / В.М. Зареченский, Ю.В. Холин, Ю.М. Хорошевский, Ю.Е. Казакевич // *Журн. прикл. химии.* – 1995. – Т. **68**, No 4. – С. 643-649.
235. О механизме сорбции ртути(II) гуминовыми кислотами / Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д., Холин Ю.В. и др. // *Почвоведение.* – 1998. – No 9. – С. 1071-1078.
236. Взаимодействие ртути с гуминовыми кислотами как определяющий фактор механизма ее концентрирования в объектах окружающей среды / Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д., Холин Ю.В. и др. // *Разведка и охрана недр.* – 1998. – No 3. – С. 29-31.
237. On the mechanism of platinum group element accumulation in carbonaceous rocks / Varshal G.M., Velyukhanova N.K., ..., Kholin Yu.V., et al. // *The geological society of South Africa. Symposium series S18. 8th Int. Platinum Symp.* – Johannesburg: *The South African institute of mining and metallurgy*, 1998. – P. 415-417.
238. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1965. – 564 с.
239. Шлефер Г.А. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений: Пер. с англ. – М.-Л.: *Химия*, 1964. – 380 с.
240. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. – Казань: *Изд-во Казанского ун-та*, 1988. – 192 с.
241. Комарь Н.П. Ионные равновесия. Их спектрофотометрическое исследование и применение в аналитической химии // *Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии ХГУ.* Т. **18**. – Харьков: *Изд-во ХГУ*, 1957. – С. 117-142.
242. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд. – Л.: *Химия*, 1986. – 432 с.
243. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. – 2-е изд. – Л.: *Химия*, 1986. – 200 с.
244. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – Москва: *Мир*, 1983. – 360 с.
245. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых равновесий: Пер. с англ. – М.: *Изд-во иностр. лит-ры*, 1961. – 308 с.
246. Тертых В.А., Янишпольский В.В. Равновесия комплексообразования и адсорбции на поверхности исходных и модифицированных кремнезёмов // *Теор. и эксп. химия.* – 1991. – Т. **27**, No 3. – С. 36-40.
247. Wallace R.M., Katz S.M. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. **68**, No 12. – P. 3890-3892.
248. Alcock R.M., Hartley F.R., Rogers D.E. A damped non-linear least-squares computer program (DALSFEC) for the evaluation of equilibrium constants from spectrophotometric and potentiometric data // *J. Chem. Soc. (Dalton)*. – 1978. – No 1. – P. 115-123.
249. Legget D.J., Mc Bryde W.A.E. General computer program for the computation of stability constants from absorbance data // *Anal. Chem.* – 1975. – V. **47**, No 7. – P. 1065-1070.
250. Meloun M., Havel J. Computation of solution equilibria. 1. Spectrophotometry. 1984. – 184 p. 2. Potentiometry. 1985. – 145 p. – Brno: *Univerzita J.E. Purkyně – Přírodovědecká Fakulta*.
251. Meloun M., Havel J., Högfeltdt E. Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry. – Chichester: *Ellis Horwood*, 1988. – 298 p.

252. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Расчет констант комплексообразования по данным спектрофотометрии на персональных ЭВМ // *Журн. неорг. химии.* – 1993. – Т. **38**, No 2. – С. 350-356.
253. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Программа «CLINP» // *Журн. аналит. химии.* – 1993. – Т. **48**, No 5. – С. 918.
254. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data. III. Model-free analysis of spectrophotometric and ESR titrations / H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbuhler // *Talanta.* – 1985. – V. **32**, No 12. – P. 1133-1139.
255. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data. IV. Model-free least-squares refinement by use of evolving factor analysis / H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbuhler // *Talanta.* – 1986. – V. **33**, No 12. – P. 943-951.
256. Evolving factor analysis of spectrophotometric titrations / H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbuhler // *Chimia.* – 1985. – V. **39**, No 10. P. 315-327.
257. Благуш П. Факторный анализ с обобщениями: Пер. с чешск. – М.: *Финансы и статистика*, 1989. – 248 с.
258. Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ: Подход с использованием ЭВМ: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1982. – 488 с.
259. Solvent extraction studies of tantalum fluoride complexes with N-benzoylphenylhydroxylamine, tri-N-octylphosphine oxide and methyl isobutyl ketone using computer techniques / Varga L.P., Wakley W.D., Nicolson L.S., e.a. // *Anal. Chem.* – 1965. – V. **37**, No 8. – P. 1003-1009.
260. Computational methods for the determination of formation constants. / Ed. by D.J. Legget. – New York: *Plenum Press*, 1985. – 478 p.
261. Sillen L.G., Warnqvist B. High-speed computers as a supplement to graphical methods. VII. Model selection and rejection with LETAGROP. Elimination of species with negative or «insignificant» equilibrium constants // *Arkiv Kemi.* – 1968. – V. **31**, No 4. – P. 341-351.
262. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD. A comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives // Computational methods for the determination of formation constants. / Ed. by D.J. Legget. – New York: *Plenum Press*, 1985. – P. 291-353.
263. Gans P., Sabatini A., Vacca A. SUPERQUAD: An improved general program for computation of formation constants from potentiometric data // *J. Chem. Soc. (Dalton).* – 1985 – V. **20**, No 2. – P. 141-162.
264. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta.* – 1996. – V. **43**. – P. 1739-1753.
265. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Т.1: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1986. – 366 с.
266. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: *Гос. изд-во физ.-мат. л-ры*, 1960. – 430 с.
267. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1980. – 456 с.
268. Об эффективности статистических дискриминирующих методов проверки гипотез / Писаренко В.Н., Мержанова Р.Ф., Жукова Т.Б. и др. // *Зав. лаб.* – 1978. – No 3. – С. 331-333.
269. Determination of stability constants using genetic algorithms / M.K. Hartnet, M. Bos, W.E. van der Linden, D. Diamond // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. **316**. – P. 347-362.
270. Havel J., Meloun M. Multiparametric curve fitting. IX. Simultaneous regression estimation of stoichiometry and stability constants of complexes // *Talanta.* – 1986. – V. **33**, No 5. – P. 435-441.
271. Havel J., Meloun M. Multiparametric curve fitting. XI. POLET computer program for estimation of formation constants and stoichiometric indices from normalized potentiometric data // *Talanta.* – 1986. – V. **33**, No 6. – P. 526-530.
272. Kostrowicki J., Liwo A. A general method for the determination of the stoichiometry of unknown species in multicomponent systems from physicochemical measurements // *Comp. & Chem.* – 1987. – V. **11**, No 3. – P. 195-210.
273. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Computer aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – V. **249**. – P. 353-365.
274. Бугаевський О.А. Теорія буферних властивостей розчинів і її застосування. Наук. доп. ... докт. хім. наук. – Харків, 1993. – 34 с.
275. Бугаевский А.А. Буферные свойства растворов // Математические задачи химической термодинамики. – Новосибирск: *Наука*, 1985. – С. 42-49.

276. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Испытание метода интерпретации сложных равновесий в растворах с помощью данных имитационного моделирования // Вестник Харьк. ун-та. No 378. Химический анализ и экология. – Харьков Харьков: *Основа*, 1993. – С. 72-77.
277. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Выбор адекватных моделей равновесных систем // *Журн. неорг. химии*. – 1986. – Т. **31**, No 12. – С. 3011-3015.
278. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. К определению состава и устойчивости полиядерных комплексов в растворах // Проблемы совр. химии координац. соединений. Вып. 9. – Л.: *Изд-во ЛГУ*, 1989. – С. 52-65.
279. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами. II. Способ повышения адекватности модели // *Радиохимия*. – 1987. – Т. **29**, No 1. – С. 29-32.
280. Термодинамика взаимодействия $4d^{10}$ -ионов с 1,10-фенантролином в водных растворах / Бугаевский А.А., Дилавераки Е., Логинова Л.П. и др. // *Журн. физ. химии*. – 1989. – Т. **63**, No 11. – С. 2881-2887.
281. Complexing thermodynamics of 3-amino-5-sulfosalicylic acid with rare-earth elements / Baranova T.A., Pirkes S.B., Bugaevskii A.A., e.a. // *J. Chem. Thermodynamics*. – V. **23**. – P. 543-546.
282. Комплексообразование в адсорбционных слоях кремнеземов с привитыми группами аминфосфоновых и аминодифосфоновых кислот / Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Зайцева Г.Н. и др. // *Журн. неорг. химии*. – 1995. – Т. **40**, No 2. – С. 275-283.
283. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1989. – 413 с.
284. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. – Новосибирск: *Наука*, 1978. – 256 с.
285. Scatchard G. The attractions of proteins for small molecules and ions // *Annals of the New York Acad. of Sci.* – 1949. – V. **51**, No 4. – P. 660-672.
286. Демиденко Е.З. Линейная и нелинейная регрессии. – М.: *Финансы и статистика*, 1981. – 302 с.
287. Rydberg J., Sullivan J.C. Least squares computer calculation of stability constants // *Acta Chem. Scand.* – 1959. – V. **13**. – P. 186-188.
288. Some methods for analysis of solvent extraction data and their applications / T. Sato, T. Maeda, Y. Mizuno, T. Nakamura // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1984. – V. **2**, No 6. – P. 755-763.
289. Meloun M., Javurek M., Havel J. Multiparametric curve fitting. X. A structural classification of programs for analysing multicomponent spectra and their use in equilibrium-model determination // *Talanta*. – 1988. – V. **33**, No 6. – P. 513-524.
290. Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М. Автоматизированная система моделирования химических равновесий с учетом кинетики баланса масс (AUTOEQUIL). Приложение 3 к книге: Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: *Изд-во МГУ*, 1988. – С. 146-186.
291. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. – М.: *Финансы и статистика*, 1985. – 487 с.
292. Уилкс С. Математическая статистика: Пер. с англ. – М.: *Наука*, 1967. – 632 с.
293. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ: Пер. с болг. – М.: *Финансы и статистика*, 1987. – 239 с.
294. Бугаевский А.А., Рудная Л.Е. Конфлюэнтный анализ при расчете констант равновесия по измеренной концентрации одной из частиц // *Журн. неорг. химии*. – 1976. – Т. **21**, No 10. – С. 2827-2831.
295. Белеванцев В.И., Малкова В.И. Конфлюэнтные поправки и анализ адекватности как элементы в процедуре решения некоторых обратных задач физической химии // Тез. докл. V Всесоюзн. школы «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Ч. III. – Новосибирск: ИХ СО АН СССР, 1985. – С. 37-39.
296. Белеванцев В.И., Малкова В.И. Комплекс программ для определения параметров физико-химических моделей процессов в растворе // Тез. докл. VI Всесоюзн. школы «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Ч. II. – Новосибирск: ИХ СО АН СССР, 1989. – С. 5.
297. Lindeberg J.W. Eine neue Herleitung des Exponentiengesetzes in der Wahrscheinlichkeitsrechnung // *Math. Zettschr.* – 1922. – B. **15**. – S. 211-229.
298. Хьюбер П. Робастность в статистике: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1984. – 303 с.

299. Мудров В.И., Кушко В.Л. Методы обработки измерений. Квазиправдоподобные оценки. – М.: Радио и связь, 1983. – 304 с.
300. Корнилов А.Н. Метод наименьших квадратов и метод наименьших модулей // Математические методы в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 164-167.
301. Statistical methods for the computation of stability constants. Part I. Straight-line fitting of points with correlated errors / G.L. Cumming, J.S. Rollett, F.J.C. Rossotti, R.J. Whewell // *J. Chem. Soc. (Dalton)*. – 1972. – No 23. – P. 2652-2673.
302. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Фомина Н.Е. Статистические веса при определении ступенчатых констант равновесия // Тез. докл. III Всесоюзн. школы «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Ч. II – Новосибирск: ИХ СО АН СССР, 1980. – С. 171-174.
303. Белеванцев В.И. Методологические и практические аспекты анализа соответствия модели и эксперимента на примере сложных химических равновесий в растворе // Тез. докл. V Всесоюзн. школы «Применение математических методов для описания и исследования физико-химических равновесий». Ч. I. – Новосибирск: ИХ СО АН СССР, 1985. – С. 3-7.
304. Dimitrov S.D., Kamenski D.I. Overall stability constants: estimation by non-linear least squares methods // *Comp. & Chem.* – 1997. – V. **21**, No 3. – P. 167-173.
305. Белеванцев В.И. Изучение образования смешанных комплексов в растворе и роль вспомогательных функций // Математические методы в химической термодинамике – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 39-55.
306. Белеванцев В.И. Моделирование сложных химических равновесий в растворах: теория и практика // Неформальные математические модели в химической термодинамике – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 15-26.
307. Dyrssen D., Ingri N., Sillen L.G. «Pit-mapping» – a general approach for computer refining of equilibrium constants // *Acta Chem. Scand.* – 1961. – V. **15**. – P. 694-696.
308. Sayce I.G. Computer calculation of equilibrium constants of species present in mixtures of metal ions and complexing agents // *Talanta*. – 1968. – V. **15**, No 12. – P. 1397-1411.
309. Sayce I.G., Sharma V.S. Computer calculations of equilibrium constants using programme SCOGS. A further modification // *Talanta*. – 1972. – V. **19**, No 6. – P. 831.
310. Gamp P., Sabatini A., Vacca A. An improved computer program for the calculation of formation constants from potentiometric data // *Inorg. Chim. Acta*. – 1976. – V. **18**, No 3. – P. 237-239.
311. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Развитие метода Бринкли для решения различных прямых и обратных задач равновесной химии // Математика в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 36-47.
312. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов // *Журн. аналит. химии*. – 1971. – Т. **26**, No 2. – С. 205-210.
313. Bugaevsky A.A., Nikishina L.E. On the analytical method of calculating the derivatives of equilibrium concentrations // *Talanta*. – 1981. – V. **28**, No 12. – P. 977.
314. Nagypal I., Paka I., Zekany L. Analytical evaluation of the derivatives used in equilibrium calculations // *Talanta*. – 1978. – V. **25**, No 9. – P. 549-550.
315. Математические вопросы исследования химических равновесий. / Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Кумок В.Н. и др. – Томск: Изд-во ТГУ, 1978. – 232 с.
316. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Программы для расчета констант равновесия реакций в растворах по данным о концентрации одной из частиц, растворимости индивидуального вещества или распределения компонента между фазами. – Харьков: ХГУ, Деп. УкрНИИИТИ 08.07.88. No 1809 – Ук 88. – 80 с.
317. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data / H. Gamp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbuhler // *Talanta*. – 1985. – V. **32**, No 2. – P. 95-101.
318. Новиков В.П., Раевский О.А. Расчет равновесий в растворах путем совместной обработки данных различных физико-химических методов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1983. – No 6. – С. 1336-1341.
319. Kostrowicki J., Liwo B. DECFAM – a new computer oriented algorithm for the determination of equilibrium constants from potentiometric measurements. I. Basic principles of the method and calculations of equilibrium concentrations // *Comp. & Chem.* – 1984. – V. **8**, No 2. – P.91-99.
320. Худсон Д. Статистика для физиков: Пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 296 с.
321. von Anderegg G. Die Anwendung der Fehlerrechnung bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen nach der pH-Methode. I. // *Helv. Chim. Acta*. – 1961. – V. **XLIV**, No VI. – P. 1673-1690.

322. Бейко И.В., Бублик Б.Н., Зинько П.Н. Методы и алгоритмы решения задач оптимизации. – Киев: *Наукова думка*, 1983. – 512 с.
323. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1985. – 509 с.
324. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: *Изд-во МГУ*, 1988. – 192 с.
325. Уайльд Д.Дж. Методы поиска экстремума: Пер. с англ. – М.: *Наука*, 1967. – 268 с.
326. Kaden T., Zuberbuhler A. Zwei neue Computerprogramme zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten aus potentiometrischen und spectrophotometrischen Messungen // *Talanta*. – 1971. – V. **18**, No 1. – P. 61-89.
327. Моисеев Н.Н., Иванилов Ю.П., Столяров Е.М. Методы оптимизации: Пер. с англ. – М.: *Наука*, 1978. – 352 с.
328. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1988. – 440 с.
329. Rydberg J. On the calculation of complexity constants by the method of least squares // *Acta Chem. Scand.* – 1961. – V. **15**, No 8. – P. 1723-1738.
330. Fletcher R., Powell M.J.D. A rapidly convergent method for minimization // *Comp. J.* – 1963. – V. **6**, No 2. – P. 163-168.
331. Спивак С.И., Шмелев А.С. Методологические аспекты определения физико-химических параметров по экспериментальным данным // *Математика в химической термодинамике*. – Новосибирск: *Наука*, 1980. – С. 84-91.
332. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям: Пер. с англ. – М.: *Статистика*, 1980. – 95 с.
333. Большев Х.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. – М.: *Наука*, 1983. – 413 с.
334. Холин Ю.В. Функционализированные материалы. Том 2. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Око*, 1997. – 138 с.
335. Быстров Л.В., Горский В.Г. Техника выявления нелинейных моделей неполного ранга при решении обратных задач химического равновесия // *Математические задачи химической термодинамики*. – Новосибирск: *Наука*, 1985. – С. 9-42.
336. Измерения с Cu(II)-селективным электродом при верификации моделей комплексообразования Cu(II) с диаминокислотами / Бугаевский А.А., Мерный С.А., Хименко Н.Л. и др. // *Укр. хим. журн.* – 1987. – Т. **53**, No 10. – С. 1073-1076.
337. Бугаевский А.А., Мерный С.А., Холин Ю.В. Планирование эксперимента при выборе условий эксперимента по дискриминации гипотез о составе комплексных соединений в растворе // *Вестник Харьк. ун-та*. No 319. Электрохимия. Ионные равновесия в растворах. – Харьков: *Выща школа*, 1988. – С. 38-42.
338. Loginova L., Bazilyanskaya V. Cu²⁺- and Cd²⁺-buffers in water-ethanol media // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. **315**. – P. 55-61.
339. Белеванцев В.И., Малкова В.И. Методологические и практические аспекты соответствия модели и эксперимента на примере сложных систем химических равновесий в растворах // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. – Новосибирск: *Наука*, 1987. – С. 13-20.
340. Бугаевский А.А., Мерный С.А., Холин 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.
341. Meloun M., Cermak J. Multiparametric curve fitting. V. The general program «ABLET», a system for regression analysis in studies of solution equilibria // *Talanta*. – 1984. – V. **31**, No 11. – P. 947-954.
342. The determination of formation constants of weak complexes by potentiometric measurements: experimental procedures and calculation method / A. De Robertis, C. De Stephano, S. Sammartano, C. Rigano // *Talanta*. – 1987. – V. **34**, No 11. – P. 933-938.
343. Meloun M., Javurek M., Bartos M. Complexation equilibria of some sulphoazoxines. VII. Complexes of SNAZOXS with copper(II), lead(II) and cadmium(II) ions evaluated by regression analysis of potentiometric data // *Analyst.* – 1988. – V. **113**. – P. 1357-1364.
344. Kaden T., Scheller R.H., Sigel H. Complex formation between Cu²⁺ and 1,N⁶-ethenoadenosine-5'-triphosphate (ϵ -ATP) // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. **25**, No 9. – P. 1313-1315.

345. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. Обработка результатов потенциометрического исследования комплексообразования в растворах на ЭЦВМ // *Журн. неорг. химии.* – 1986. – Т. **31**, No 1. – С. 10-16.
346. Havel J., Korinek P. Computer applications in chemistry. X. SQUAD-MINUIT program for simultaneous regression estimation of stoichiometric indices, stability constants and molar absorptivities from absorbance data // *Sripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.* – 1987. – V. **17**, No 6 (Chemia). – P. 327-336.
347. Корнилов А.Н. Неформальные причины численной неустойчивости некоторых задач аппроксимации экспериментальных данных // Неформальные математические модели в химической термодинамике. – Новосибирск: *Наука*, 1991. – С.65-81.
348. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Т. 2: Пер. с англ.– М.: *Финансы и статистика*, 1987. – 351 с.
349. Комарь Н.П. Измерение параметров равновесий в растворах // *Журн. аналит. химии.* – 1975. – Т. **30**, No 3. – С. 421-442.
350. Некоторые методологические вопросы математической обработки экспериментальных данных по исследованию равновесий / Г.А. Коковин, В.А. Титов, А.А. Титов, С.И. Спивак // *Математика в химической термодинамике.* – Новосибирск: *Наука*, 1980. – С. 50-58.
351. О совместной обработке данных статического и динамического методов измерения давления пара / Е.Ф. Титова, Г.А. Коковин, Т.П. Чусова, В.А. Титов // Неформальные математические модели в химической термодинамике. – Новосибирск: *Наука*, 1991. – С. 81-92.
352. Канторович Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке измерений // *Сиб. мат. журн.* – 1962. – Т. **3**, No 5. – С. 701-709.
353. Sillen L.G., Warnqvist B. High-speed computers as a supplement to graphical methods. VIII. Analysis of absorbance curves of various concentration dependencies // *Arkiv Kemi.* – 1968. – V. **31**. – P. 377-394.
354. Бугаевский А.А. Новый проекционный метод расчета равновесного состава растворов // *Докл. АН СССР.* – 1984. – Т. **274**, No 1. – С. 94-96.
355. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data. II. SPECFIT: Two user-friendly programs in Basic and standard FORTRAN 77 / H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbuhler // *Talanta.* – 1985. – V. **32**, No 4. – P. 257-264.
356. Слинько М.Г., Спивак С.И., Тимошенко В.И. О критериях определения параметров кинетических моделей // *Кинетика и катализ.* – 1972. – Т. **13**, No 6. – С. 1570-1579.
357. Щербакова Э.С. Сравнение критериев определения физико-химических параметров комплексных соединений // *Математика в химической термодинамике.* – Новосибирск: *Наука*, 1980. – С. 113-119.
358. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Использование метода максимального правдоподобия для оценки параметров нелинейных моделей в случае ошибок, распределенных по Стьюденту // *Математика в химической термодинамике.* – Новосибирск: *Наука*, 1980. – С. 110-113.
359. Мудров В.И., Кушко В.Л. Метод наименьших модулей. – М.: *Знание*, 1971. – 64 с.
360. Huber P. Robust statistical procedures. CBMS-NSF regional conference series in applied mathematics. – Philadelphia: *Soc. for Industrial and Appl. Mathematics (SIAM)*, 1996. – 68 p.
361. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в науке и технике: Методы обработки данных: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1980. – 312 с.
362. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Основы моделирования и первичная обработка данных. – М.: *Финансы и статистика*, 1983. – 471 с.
363. Мешалкин Л.Д., Смирнов Н.П., Сосновский Н.Н. Об устойчивости оценок центра распределения // *Зав. лаб.* – 1969. – Т. **35**, No 5. – С. 594-597.
364. Edlund O., Ekblom H., Madsen K. Algorithms for non-linear M-estimation // *Computational Statistics.* – 1997. – V. **12**. – P. 373-383.
365. Ekblom H., Madsen K. Algorithms for non-linear L_p -estimation // L_1 -Statistical analysis and related methods. / Ed. by Y. Dodge. – Amsterdam, e.a.: *Elsevier*, 1992. – P. 327-335.
366. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа // *Вісник. Харк. ун-ту.* 1998. No 420. Хімія. Вип. 2. – С. 112-120.
367. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту // *Вісник. Харк. ун-ту.* 1999. No 437. Хімія. Вип. 3 (26). – С. 17-35.

368. Ekblom H., Madsen K. Algorithms for non-linear Huber estimation // *BIT*. – 1989. – V. **29**. – P. 60-76.
369. Goldstein A.A. Constructive real analysis. – New York: *Harper&Row*, 1967. – 267 p.
370. Armijo L. Minimization of functions giving Lipschitz-conditions first partial derivatives // *Pacific J. Math.* – 1966. – V. **16**. – P.1-3.
371. Mc Cormick G.P. A modification of Armijo's step-size rule for negative curvature // *Math. Programming.* – 1977. – V. **13**. – P. 111-115.
372. More J.J., Sorensen D.C. On the use of directions of negative curvature in a modified Newton method // *Math. Programming.* – 1979. – V. **16**. – P. 1-20.
373. Goldfarb D. Curvilinear path steplength algorithms for minimization which use directions of negative curvature // *Math. Programming.* – 1980. – V. **18**. – P. 31-40.
374. Хорн Р., Джонсон Ч. Матричный анализ: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1989. – 655 с.
375. Wolf P. Convergence conditions for ascent methods // *SIAM Review.* – 1969. – V. **11**. – P. 226-235.
376. Craven P., Wahba. G. Smoothing noisy data with spline functions: estimating the correct degree of smoothing by the method of generalized cross-validation // *Numer. Mathematics.* – 1979. – V. **31**. – P. 377-403.
377. Wahba G. How to smooth curves and surfaces with splines and cross-validation // Proc. the 24th Conf. on the design of experiments. – U.S. Army Research Office, Report 79-2, 1979. – P. 167-192.
378. Wahba G. Spline bases, regularization, and generalized cross validation for solving approximation problems with large quantities of noisy data // Proc. the Conf. «Approximation Theory III». / Ed. by W. Cheney. – New York: *Academic Press*, 1980. – P. 905-912.
379. Wahba G.A. Comparison of GCV and GML for choosing the smoothing parameters in the generalized spline smoothing problem // *Ann. Statist.* – 1985. – V. **13**, No 4. – P.1378-1402.
380. Garcia B., Domingo P., Leal J.M. Overlapping equilibria: applications to m-Aminobenzoic acid // *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* – 1987. – V. **52**, No 5. – P. 1087-1096.
381. Комарь Н.П., Самойлов В.П. Точность дифференциального метода спектрофотометрии // *Журн. аналит. химии.* – 1975. – Т. **30**, No 5. – С. 465-471.
382. Silica chemically modified with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions / V.N. Zaitsev, Yu.V. Kholin, E.Yu. Gorlova, I.V. Khristenko // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. **379**, No 1-2. – P. 11-21.
383. Холин Ю.В., Христенко И.В., Коняев Д.С. Протолитические свойства бензоилфенилгидроксиламина, привитого на поверхность кремнезема // *Журн. физ. химии.* – 1997. – Т. **71**, No 3. – С. 517-520.
384. Пилипенко А.Т., Зульфикаров О.С. Гидроксамовые кислоты. – М.: *Наука*, 1989. – 312 с.
385. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вьюнш: Пер. с нем. – М.: *Мир*, 1975. – 531 с.
386. Агравал И.К. Изучение гидроксамовых кислот и их металлокомплексов // *Успехи химии.* – 1979. – Т. **48**, No 10. – С. 1773-1803.
387. Коняев Д.С. Методы анализа данных и химической информатики в исследовании комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов. Дис. ... канд. хим. наук. – Харьков, 1999. – 175 с.
388. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Complexing indicators: characteristics and applications // *Pure Appl. Chem.* – 1983. – V. **55**, No 7. – P. 1137-1230.
389. Spectrophotometric study of the complex equilibria of cadmium(II) ions with 4-(2-pyridylazo)resorcine (PAR) using the SQUAD-G program and the method of determining Cd(II) ions with PAR / S. Vlkova, L. Jancar, V. Kuban, J. Havel // *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* – 1982. – V. **47**, No 4. – P. 1086-1099.
390. Определение констант гидролитических равновесий по данным о растворимости гидроксидов Au(III), Pt(IV), Pd(II), Cu(II), Sb(III), Hg(II) / Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Буачидзе Н.С., ..., Холин Ю.В. и др. // Вестник Харьк. ун-та. No 395. Физико-органическая химия. – Харьков: *Основа*, 1991. – С. 94-97.

ЧАСТЬ IV. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОБОБЩЕНИЯ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ КФХА

Описан метод аппроксимации констант равновесия реакций в растворах и на поверхности комплексообразующих кремнеземов в зависимости от состава и концентрации фоновых электролитов. Для экспертизы и систематизации данных о свойствах веществ и материалов предложен алгоритм кластерного анализа, позволяющий восполнять пропуски в данных.

Получение и обработка многочисленных зависимостей состав – свойство – не самоцель количественного физико-химического анализа. За обработкой массивов первичных экспериментальных данных, полученных для однотипных или родственных объектов, обязательно должны следовать систематизация и обобщение результатов КФХА. При этом необходимо привлекать методы как содержательного (физико-химического), так и эмпирического (хеометрического, формально-математического) анализа. Именно благодаря обобщению результатов КФХА о комплексообразовании в растворах физическая и координационная химия обогатились и достоверными справочными данными, и важными теоретическими обобщениями. В то же время, один из центральных вопросов – определение термодинамических констант равновесия по зависимости концентрационных (смешанных) констант от ионной силы – все еще не нашел окончательного решения. В главе 12 представлен основанный на работах Питцера способ решения этой задачи. Оказалось, что он полезен при моделировании равновесий не только в растворах, но и на поверхности многих образцов КХМК.

В последнее время КФХА стал распространенным средством исследования равновесий на поверхности КХМК, в результате чего получены многообразные данные о комплексообразующих свойствах кремнеземов с десятками привитых на поверхность лигандов [391–394]. Разбросанную в различных источниках информацию необходимо собрать, подвергнуть экспертизе и превратить в эмпирическую базу для формирования теоретических концепций химии КХМК. Первая попытка сбора информации и создания библиографической и фактографической базы данных по свойствам КХМК принята в [395]. Уже на этапе наполнения базы данных и, тем более, при дальнейшей систематизации результатов КФХА потребовалось использовать существующие и разрабатывать новые алгоритмы анализа данных. Один из важнейших – способ классификации данных с пропусками – описан в главе 13.

ГЛАВА 12. АППРОКСИМАЦИЯ И ПРЕДРАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ОТ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕВОГО ФОНА

12.1. Описание зависимости констант равновесия реакций в растворах от концентрации фоновых электролитов

В 1973 г. К. Питцер предложил полуэмпирический способ расчета коэффициентов активности компонентов водных растворов электролитов [396, 397]. Метод Питцера получил широкое признание у специалистов по термодинамике растворов [398], поскольку он очень точно аппроксимирует концентрационные зависимости средних коэффициентов активности электролитов как в одно-, так и в многокомпонентных растворах. Одно из несомненных преимуществ метода – малое число подгоночных эмпирических параметров, причем наборы параметров для сотен электролитных систем уже давно рассчитаны и табулированы [396, 397, 399]. Модель Питцера не описывает явно химизма взаимодей-

ствия ионов с растворителем и между собой, а предложена для описания стехиометрических [400] коэффициентов активности в растворах чистых и смешанных электролитов.

В большинстве работ по исследованию равновесий в водных растворах применяют метод постоянной ионной силы (гл. 4), создавая концентрацию фонового электролита, намного превышающую концентрации реагентов. Принимают модель, в которой реакции частиц солевого фона между собой и с реагентами явно не рассматриваются, а под константами равновесия понимают условные константы [401]. Отсутствие явного учета продуктов взаимодействия с частицами солевого фона роднит метод постоянной ионной силы с подходом Питцера.

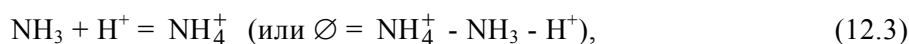
Рассмотрим реакцию общего вида

$$\emptyset = \sum_{i=1}^S \nu_i L_i, \quad i = 1, 2, \dots, S, \quad (12.1)$$

где S – число реагентов, ν_i – стехиометрические коэффициенты, положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных частиц, L_i – реагенты. Логарифм концентрационной константы равновесия реакции (12.1) $\lg K^m$ связан с логарифмом термодинамической константы $\lg K^T$ и логарифмами коэффициентов активности реагентов $\lg \gamma_i$ соотношением

$$\lg K^m = \lg K^T - \sum_{i=1}^S \nu_i \lg \gamma_i \quad (12.2)$$

Например, для реакции



$$\lg K^m = \lg K^T - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} + \lg \gamma_{\text{NH}_3} + \lg \gamma_{\text{H}^+}. \quad (12.4)$$

Поскольку в термодинамическом эксперименте коэффициенты активности отдельных ионов определить невозможно, точнее было бы записать

$$\lg K^m = \lg K^T - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+ Y^\pm}^\pm + \lg \gamma_{\text{NH}_3} + \lg \gamma_{\text{HY}^\pm}^\pm, \quad (12.5)$$

где γ^\pm – соответствующие средние коэффициенты активности электролитов с (в принципе, произвольным) анионом Y^- . Деление средних коэффициентов активности на ионные составляющие

$$\lg \gamma_{\text{HY}^\pm}^\pm = \lg \gamma_{\text{H}^+} + \lg \gamma_{Y^\pm}, \quad (12.6)$$

$$\gamma_{\text{NH}_4^+ Y^\pm}^\pm = \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} + \lg \gamma_{Y^\pm} \quad (12.7)$$

не приводит к противоречиям, если $\lg \gamma_{Y^\pm}$ совпадают для всех электролитов системы.

Полагая, что влияние компонентов фона на коэффициенты активности значительно превышает влияние ионов реагентов, формулу Питцера для среднего коэффициента активности i -ой частицы (точнее, для имеющей строгий термодинамический смысл линейной комбинации коэффициентов активности отдельных частиц) можно записать в виде [402]:

$$\lg \gamma_i \approx \frac{1}{\ln 10} \left\{ z_i^2 f^\gamma + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\}, \quad (12.8)$$

где

$$f^\gamma = -A^\Phi \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right\}; \quad (12.9)$$

A^Φ – коэффициент Дебая-Хюккеля для осмотической функции (0.3921 при 298.15 К); $b = 1.2$ – параметр модели Питцера; m_j, m_k – моляльности ионов солевого фона, индекс j относится к катионам фона, индекс k – к анионам; NK – число видов катионов фона; NA – число видов анионов фона; N – суммарное число видов ионов, входящих в состав фоновых электролитов; ионная сила $I = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N z_l^2 m_l$, z_l – заряд ионов l -го сорта в атомных единицах,

$$\lambda_{il} = \beta_{il}^{(0)} - \frac{2\beta_{il}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}; \quad (12.10)$$

$\beta_{il}^{(0)}$ и $\beta_{il}^{(1)}$ – параметры взаимодействия i -ой частицы с l -м ионом; $\alpha = 2$ – постоянный параметр модели Питцера;

$$\lambda'_{jk} = d\lambda_{jk} / dI = \frac{2\beta_{jk}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left\{ \left(1 + \alpha\sqrt{I} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\} \quad (12.11)$$

$\beta_{jk}^{(1)}$ – параметр взаимодействия j -го и k -го сортов ионов. Если L_i – незаряженный реагент, то выражение для коэффициентов активности имеет вид

$$\lg \gamma_i \approx \frac{2}{\ln 10} \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il}. \quad (12.12)$$

Интересно заметить, что при высоких I уравнение (12.12) переходит в уравнение Сеченова.

Подставив в уравнение (12.2) выражения для коэффициентов активности, получаем соотношение, связывающее $\lg K^m$ и $\lg K^{T1}$:

$$\begin{aligned} \lg K^m + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \\ = \lg K^T + \frac{2}{\ln 10} \sum_{l=1}^N g_l m_l + \frac{4}{\alpha^2 \cdot \ln 10 \cdot I} \sum_{l=1}^N q_l m_l \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}, \end{aligned} \quad (12.13)$$

$$\text{где } \Delta z^2 = \sum_{i=1}^S \nu_i z_i^2, \quad g_l = - \sum_{i=1}^S \nu_i \beta_{il}^{(0)}, \quad q_l = - \sum_{i=1}^S \nu_i \beta_{il}^{(1)}.$$

Если в рассматриваемой системе солевой фон создается одним электролитом или несколькими электролитами при постоянном отношении их моляльностей, формула (12.13) упрощается:

¹ В работе [403] на основе метода Питцера получено другое уравнение, менее точно описывающее концентрационную зависимость $\lg K^m$.

$$\begin{aligned} & \lg K^m + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \\ & = \lg K^T + \frac{2}{\ln 10} B_1 I + \frac{4}{\alpha^2 \cdot \ln 10} B_2 \left\{ (1 + \alpha \sqrt{I}) \exp(-\alpha \sqrt{I}) - 1 \right\} \end{aligned} \quad (12.14)$$

где

$$B_1 = \sum_{l=1}^N \frac{m_l}{I} g_l = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^S \frac{m_l v_i \beta_{il}^{(0)}}{I}, \quad (12.15)$$

$$B_2 = \sum_{l=1}^N \frac{m_l}{I} q_l = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^S \frac{m_l v_i \beta_{il}^{(1)}}{I}. \quad (12.16)$$

Необходимые для вычисления λ'_{jk} величины параметров $\beta_{jk}^{(1)}$ приведены в работах [396, 397, 399]. Таким образом, зависимость концентрационных констант равновесия от моляльностей фоновых электролитов аппроксимируется выражением (12.14), линейным по подгоночным параметрам $\lg K^T$, B_1 и B_2 , а природу электролитов учитывают параметры $\beta_{jk}^{(1)}$. Подгоночные параметры легко найти линейным методом наименьших квадратов по экспериментальным $\lg K^m$ для разных ионных сил, а качество аппроксимации – оценить по величине остаточной дисперсии

$$s_0^2 = \frac{1}{P-3} \sum_{p=1}^P \{(\lg K_p^m)^{\text{эксп}} - \lg \hat{K}_p^m\}^2, \quad (12.17)$$

где P – число измерений, шляпкой отмечены величины констант, рассчитанных с использованием параметров $\lg K^T$, B_1 и B_2 по уравнению (12.14). Метод успешно справляется с аппроксимацией не только концентрационных, но и смешанных¹ констант равновесия. Как показано в работах [402, 404], погрешность аппроксимации $\lg K^m$ находится на уровне ошибки их определения, лишь в редких случаях превышая 0.10.

12.2. Предрасчет зависимости констант равновесия от ионной силы раствора

Согласно модели Питцера, параметр B_1 является мерой электростатического, а B_2 – короткодействующего взаимодействия реагентов с ионами солевого фона. Составляя линейные комбинации $\lg K^T$, B_1 и B_2 , определенных для одной и той же реакции на разных солевых фонах, можно оценить $(\lg K^T)^{\#}$, $(B_1)^{\#}$ и $(B_2)^{\#}$ для фонов, еще не исследованных экспериментально.

Рассмотрим в качестве примера предрасчет $(\lg K^T)^{\#}$, $(B_1)^{\#}$ и $(B_2)^{\#}$ для реакции



где $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{H}$ – п-нитрофенол (данные о протолитических равновесиях нитрофенолов на чистых и смешанных солевых фонах приведены в работах [405, 406]). Результаты расчета $\lg K^T$, B_1 и B_2 представлены в табл. 12.1.

Пусть для индивидуальных фонов KCl и KNO_3 известны параметры $\lg K^T$, B_1 и B_2 . Найдем параметры $(\lg K^T)^{\#}$, $(B_1)^{\#}$ и $(B_2)^{\#}$ для солевого фона $\{\text{KCl}+\text{KNO}_3\}$ при соотношении моляльностей $m(\text{KCl}):m(\text{KNO}_3)=1:1$. Учтем, что

$$B_1^{\text{KCl}} = - \left\{ \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i,\text{K}^+}^{(0)} + \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i,\text{Cl}^-}^{(0)} \right\}, \quad (12.19)$$

¹ Аппроксимация зависимости логарифмов смешанных констант равновесия от I включает нетермодинамический шаг – выделение активности отдельного вида ионов (например, H^+ при рН-метрических измерениях).

² Знаком $\#$ отмечены параметры, оцениваемые как линейные комбинации уже известных $\lg K^T$, B_1 и B_2 .

Часть IV. Некоторые методы обобщения и систематизации
результатов КФХА

Таблица 12.1. Оценки $\lg K^T$, B_1 и B_2 , найденные аппроксимацией зависимости $\lg K^m$ от I

| Фон | Значения параметров | | | |
|--------------------------------------|---------------------|--------------|------------|----------------------|
| | $\lg K^T$ | B_1 | B_2 | s_0^2 |
| KCl | 7.12±0.03 | 0.014±0.003 | -0.41±0.05 | 1.7·10 ⁻⁵ |
| NaNO ₃ | 7.16±0.02 | -0.025±0.004 | -0.36±0.06 | 9.1·10 ⁻⁵ |
| KNO ₃ | 7.13±0.02 | 0.085±0.005 | -0.71±0.05 | 6.9·10 ⁻⁵ |
| NaCl + KCl | 7.14±0.02 | 0.058±0.004 | -0.25±0.07 | 6.7·10 ⁻⁶ |
| NaCl + NaNO ₃ | 7.12±0.02 | 0.024±0.004 | -0.29±0.08 | 9.2·10 ⁻⁶ |
| NaCl + KNO ₃ | 7.12±0.02 | 0.045±0.005 | -0.41±0.10 | 1.5·10 ⁻⁵ |
| KCl + KNO ₃ | 7.11±0.02 | 0.065±0.006 | -0.54±0.06 | 1.3·10 ⁻⁶ |
| NaNO ₃ + KNO ₃ | 7.09±0.03 | 0.02±0.02 | -0.65±0.20 | 1.2·10 ⁻⁵ |

$$B_2^{\text{KCl}} = - \left\{ \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{K}^+}^{(1)} + \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{Cl}^-}^{(1)} \right\}, \quad (12.20)$$

$$B_1^{\text{KNO}_3} = - \left\{ \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{K}^+}^{(0)} + \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{NO}_3^-}^{(0)} \right\}, \quad (12.21)$$

$$B_2^{\text{KNO}_3} = - \left\{ \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{K}^+}^{(1)} + \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{NO}_3^-}^{(1)} \right\}. \quad (12.22)$$

Тогда, согласно (12.15), (12.16) и с учетом того, что в растворе с солевым фоном, создаваемым KCl и KNO₃, $m(\text{Cl}^-) = m(\text{NO}_3^-) = 0.5 \cdot I$; $m(\text{K}^+) = I$,

$$\begin{aligned} (B_1^{\text{KCl}+\text{KNO}_3})^\# &= - \left\{ \frac{m(\text{K}^+)}{I} \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{K}^+}^{(0)} + \frac{m(\text{Cl}^-)}{I} \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{Cl}^-}^{(0)} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m(\text{NO}_3^-)}{I} \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{NO}_3^-}^{(0)} \right\} = \frac{1}{2} \{ B_1^{\text{KCl}} + B_1^{\text{KNO}_3} \}, \end{aligned} \quad (12.23)$$

$$\begin{aligned} (B_2^{\text{KCl}+\text{KNO}_3})^\# &= \left\{ \frac{m(\text{K}^+)}{I} \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{K}^+}^{(1)} + \frac{m(\text{Cl}^-)}{I} \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{Cl}^-}^{(1)} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m(\text{NO}_3^-)}{I} \sum_{i=1}^S v_i \beta_{i, \text{NO}_3^-}^{(1)} \right\} = \frac{1}{2} \{ B_2^{\text{KCl}} + B_2^{\text{KNO}_3} \}. \end{aligned} \quad (12.24)$$

Значение параметра $(\lg K^{\text{T(KCl}+\text{KNO}_3)})^\#$ находим как $0.5 \times \{ \lg K^{\text{T(KCl)}} + \lg K^{\text{T(KNO}_3)} \}$. Для сокращенной записи полученного результата воспользуемся следующей формой:

$$\{ \text{KCl} + \text{KNO}_3 \} = (1/2) \{ \text{KCl} \} + (1/2) \{ \text{KNO}_3 \}. \quad (12.25)$$

Запись (12.25) следует понимать так, что параметры $(B_1^{\text{KCl}+\text{KNO}_3})^\#$, $(B_2^{\text{KCl}+\text{KNO}_3})^\#$ и $(\lg K^{\text{T(KCl}+\text{KNO}_3)})^\#$ получены как полусуммы соответствующих величин, найденных для фонов KCl и KNO₃.

Для солевого фона NaNO₃+KNO₃ при соотношении $m(\text{NaNO}_3):m(\text{KNO}_3)=1:1$ необходимые параметры можно оценить несколькими способами:

$$\{ \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 \} = (1/2) \{ \text{NaNO}_3 \} + (1/2) \{ \text{KNO}_3 \}; \quad (12.26)$$

Таблица 12.2. Результаты предрасчета параметров $(\lg K^T)^\#$, $(B_1)^\#$ и $(B_2)^\#$

| Солевой фон | Способ оценки параметров | $(\lg K^T)^\#$ | $(B_1)^\#$ | $(B_2)^\#$ |
|--------------------------------------|---|----------------|------------|------------|
| NaCl + KCl | а) $\{\text{NaCl} + \text{NaNO}_3\} + \{\text{KCl} + \text{KNO}_3\} - \{\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3\}$ | 7.12 | 0.068 | -0.32 |
| | б) $\{\text{NaCl} + \text{NaNO}_3\} + (1/2)\{\text{KCl}\} - (1/2)\{\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3\}$ | 7.11 | 0.044 | -0.32 |
| NaCl + NaNO ₃ | $\{\text{NaCl} + \text{KCl}\} + \{\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3\} - \{\text{KCl} + \text{KNO}_3\}$ | 7.12 | 0.014 | -0.36 |
| NaCl + KNO ₃ | $(1/2)\{\text{KCl} + \text{KNO}_3\} + (1/2)\{\text{NaCl} + \text{NaNO}_3\}$ | 7.12 | 0.044 | -0.42 |
| KCl + KNO ₃ | а) $(1/2)\{\text{KCl} + \text{KNO}_3\}$ | 7.12 | 0.050 | -0.56 |
| | б) $\{\text{NaCl} + \text{KCl}\} + \{\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3\} - \{\text{NaCl} + \text{NaNO}_3\}$ | 7.11 | 0.055 | -0.60 |
| NaNO ₃ + KNO ₃ | а) $(1/2)\{\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3\}$ | 7.14 | 0.03 | -0.53 |
| | б) $\{\text{NaCl} + \text{NaNO}_3\} + \{\text{KCl} + \text{KNO}_3\} - \{\text{NaCl} + \text{KCl}\}$ | 7.09 | 0.03 | -0.59 |

$$\{\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3\} =$$

$$\{\text{NaCl} + \text{NaNO}_3\} + \{\text{KCl} + \text{KNO}_3\} - \{\text{NaCl} + \text{KCl}\}. \quad (12.27)$$

Значения параметров $(\lg K^T)^\#$, $(B_1)^\#$ и $(B_2)^\#$ для реакции (12.18) на нескольких солевых фонах (табл. 12.2) близки к соответствующим МНК-оценкам $\lg K^T$, B_1 и B_2 и обеспечивают погрешность предрасчета $\lg K^m$ не выше 0.04 (рис. 12.1).

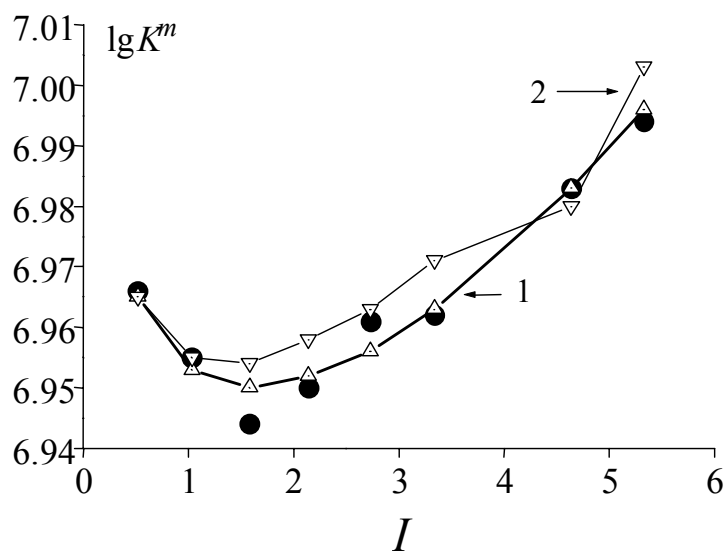


Рис. 12.1. Зависимость $\lg K^m$ от I для реакции (12.18) на солевом фоне NaCl + KNO₃. Здесь и на рис. 12.2 точки – эксперимент; 1 – расчет $\lg K^m$ по $\lg K^T$, B_1 , B_2 , найденным методом наименьших квадратов; 2 – расчет $\lg K^m$ по $(\lg K^T)^\#$, $(B_1)^\#$, $(B_2)^\#$.

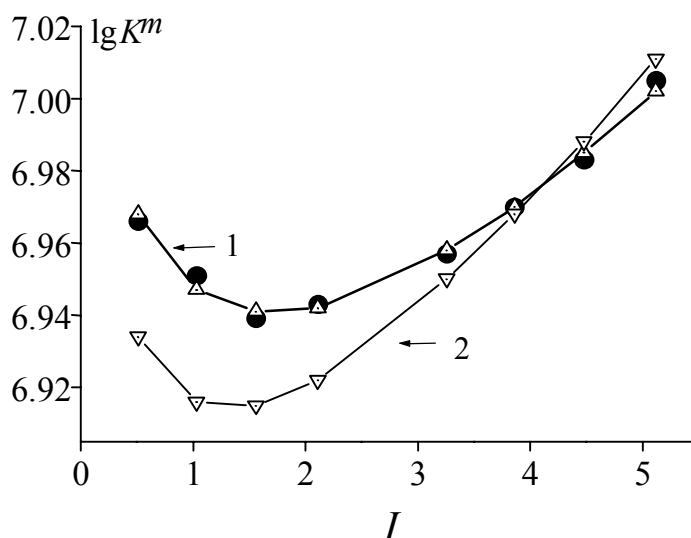


Рис. 12.2. Зависимость $\lg K^m$ от I для реакции (12.18) на солевом фоне $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$.

12.3. Аппроксимации зависимости констант равновесия реакций на поверхности КХМК от ионной силы растворов

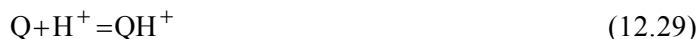
Описывая взаимодействие компонентов растворов с функциональными группами Q, привитыми на поверхность кремнезема, сорбционную систему считают состоящей из трех фаз: внутреннего объема адсорбента, гомогенной жидкой фазы и неоднородного приповерхностного адсорбционного слоя (см. гл. 5). Сложность взаимодействий на поверхности КХМК, несколько условный характер (гл. 6) констант равновесия реакций образования закрепленных комплексов затрудняют поиск уравнений, аппроксимирующих зависимость этих констант от состава солевого фона водной фазы сорбционной системы.

Применяя подход, представленный в п. 12.1, учтем, что при реакциях в приповерхностном слое КХМК сохраняется электронейтральность последнего. Так, при протонировании незаряженной функциональной группы Q в этот слой, помимо ионов H^+ , проникают и, во многих случаях, прочно фиксируются [407–409] у заряженных центров и противоионы:



где чертой над формулой обозначены реагенты в адсорбционном слое. Следовательно, компоненты солевого фона влияют на константы устойчивости закрепленных комплексов и непосредственно (их активности или концентрации входят в выражения для констант ЗДМ), и опосредованно – через коэффициенты активности. Такой дуализм характерен и для процессов другого типа: экстракции ионов (в частности, комплексных) из водной фазы в органическую в виде ионных ассоциатов. В сорбционных системах, содержащих КХМК, происходит взаимодействие реагентов, привитых на поверхность, с компонентами солевого фона. Как результат, соответствующие коэффициенты $\beta_{ij}^{(0)}$, $\beta_{ij}^{(1)}$ нельзя *a priori* приравнять нулю. Отметим, что вследствие записи уравнений хемосорбции, обеспечивающей электронейтральность адсорбционного слоя, коэффициенты активности привитых реагентов описывает уравнение (12.12), т.е. нет необходимости учитывать изменение свойств среды (например, диэлектрической проницаемости) в приповерхностном слое, меняя величины коэффициента A^\ominus (см. уравнение (12.9)); форма аппроксимационных уравнений модели Питцера остается такой же, как для описания равновесий в водных растворах.

При использовании содержательных физико-химических моделей для описания сорбционных процессов обычно не учитывают состояние противоионов. Так, протолитическое равновесие

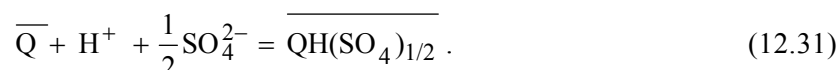


характеризуют, как правило, смешанной константой равновесия $\eta = \frac{[QH^+]}{a_{H^+} \cdot [Q]}$, где a_{H^+} –

оценка активности ионов H^+ в водной фазе. Легко найти значения смешанных констант равновесия реакций, учитывающих переход противоионов в адсорбционный слой, K^m , исходя из значений констант, рассчитанных без учета состояния противоионов:

$$\lg K^m = \lg \eta - x \cdot \lg C. \quad (12.30)$$

где C – концентрация противоионов в водной фазе, равная в случае 1-1 электролита ионной силе раствора, x – стехиометрический коэффициент при противоионе в уравнении реакции, равный, например, 1 для реакции (12.28) или 0.5 для реакции



Возможности метода испытаны [410–412] при аппроксимации концентрационных и смешанных констант равновесия реакций с участием функциональных групп, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема. Объектами были аэросил, химически модифицированный 2-аминометилхинолином при концентрации последнего 0.36 ммоль/г (КХМК-1), силохром с привитыми вторичным амином (0.46 ммоль/г, КХМК-2), и аэросил с закрепленной аминокислотой (0.24 ммоль/г, КХМК-3). При расчете концентрационных и смешанных констант равновесия использовали молярности закрепленных реагентов, относя их количества вещества к массе водной фазы. Сведения о реакциях с участием привитых реагентов и результаты расчетов приведены в табл. 12.3 и на рис. 12.3. Удовлетворительные величины остаточных дисперсий s_0^2 и близость величин $\lg K^T$, оцененных по зависимости $\lg K^m$ от I для одних и тех же реакций, но при разных фоновых электролитах, подтверждают применимость развиваемого подхода. Заметим, что в случае, если при хемосорбции компонентов растворов не происходит прочной фиксации противоионов у заряженных центров поверхности, а, наоборот, противоионы сохраняют подвижность, описанный подход становится неприменимым, а вопрос о способе аппроксимации констант равновесия поверхностных реакций в зависимости от ионной силы раствора остается открытым.

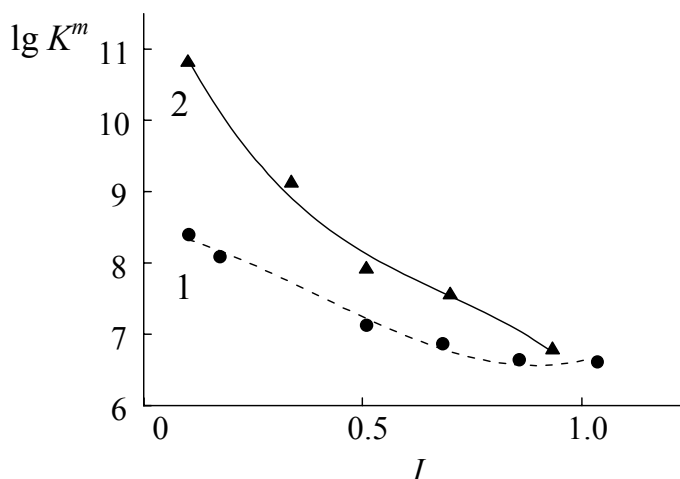


Рис. 12.3. Зависимость $\lg K^m$ от I (фоновый электролит $NaNO_3$) для сорбента КХМК-2. Реакции: $\bar{Q} + H^+ + NO_3^- = \overline{QHNO_3}$ (1) $2\bar{Q} + Cu^{2+} + 2NO_3^- = \overline{CuQ_2(NO_3)_2}$ (2).

Точки – эксперимент, линии – расчет.

Таблица. 12.3. Результаты исследования равновесий на поверхности КХМК

| Сорбент | Реакция | Фоновый электролит | $\lg K^T$ | s_0^2 |
|---------|---|---------------------------------|-----------|---------------------|
| КХМК-1 | $\bar{Q} + H^+ + A^- = \overline{QHA}$ | NaNO ₃ | 5.24 | $4.0 \cdot 10^{-3}$ |
| | | NaCl | 5.10 | $2.3 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\bar{Q} + H^+ + \frac{1}{2} SO_4^{2-} = \overline{QH(SO_4)_{1/2}}$ | MgSO ₄ | 5.11 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ |
| | $2\bar{Q} + Cu^{2+} + 2A^- = \overline{CuQ_2A_2}$ | NaNO ₃ | 12.08 | $9.3 \cdot 10^{-3}$ |
| | | NaCl | 12.06 | $3.7 \cdot 10^{-3}$ |
| КХМК-2 | $\bar{Q} + H^+ + NO_3^- = \overline{QHNO_3}$ | NaNO ₃ | 9.20 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\bar{Q} + H^+ + \frac{1}{2} SO_4^{2-} = \overline{QH(SO_4)_{1/2}}$ | Na ₂ SO ₄ | 9.22 | $1.7 \cdot 10^{-3}$ |
| | $2\bar{Q} + Cu^{2+} + 2NO_3^- = \overline{CuQ_2(NO_3)_2}$ | NaNO ₃ | 12.70 | $6.0 \cdot 10^{-3}$ |
| КХМК-3 | $\overline{KNQ} + H^+ = \overline{H_2Q} + K^+$ | KCl | 3.80 | $6.9 \cdot 10^{-3}$ |

ГЛАВА 13. КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ НЕПОЛНЫХ МАССИВОВ ДАННЫХ О СВОЙСТВАХ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛОВ

Эмпирические закономерности позволяют проводить расчеты, систематизировать факты и количественно описывать новые явления в гораздо более широкой области, чем та, которая доступна строгому теоретическому обобщению.

В.Н. Кумок

Содержательный анализ результатов КФХА невозможен, пока не созданы теоретические модели, параметрам которых приписан физический смысл. Но на этапе построения таких моделей, при экспертизе и систематизации массивов, предназначенных для наполнения баз данных, полезными оказываются формальные математические методы. Учитывая, что информация о статистических характеристиках данных еще беднее, чем при получении данных КФХА, без методов теории анализа данных обойтись невозможно.

Наиболее распространенными методами систематизации и обобщения результатов КФХА следует признать корреляционный, регрессионный и кластерный анализ. Корреляционный и регрессионный анализ – важнейшие способы эмпирического обобщения опытных данных, с их помощью получен огромный объем сведений и построены важные корреляции [413–416]. Но формирование «корреляционного поля», отбор объектов и их признаков для поиска корреляций представляют собой сложную, трудно формализуемую задачу. На этом этапе привлекательно обратиться к кластерному анализу – упорядочению объектов по их схожести. Кластерный анализ [417–426] – разветвленная и быстро развивающаяся область анализа данных, он стал стандартным средством, интегрированным в популярные системы обработки данных (такие, как Statistica for Windows, SPSS for Windows и т.п.). Однако оказалось, что при необходимости классифицировать массивы данных с пропусками (а именно с такими массивами приходится сталкиваться и при эмпирическом обобщении результатов

КФХА, и при экспертизе информации, намеченной к включению в базу данных о свойствах КХМК

[395]) традиционные алгоритмы оказываются неэффективными, а восполнение пропущенных значений на основе теории статистического анализа данных с пропусками [417, 427] невозможно из-за отсутствия информации о законе распределения признаков. Нам пришлось разработать собственный алгоритм.

13.1. Общие положения

Методы классификации разделяют на две группы: классификация с обучением и классификация без обучения. В первом случае группы уже существуют, а классифицируемый объект помещают в одну из них. Во втором случае состав групп заранее не определен, объединение или разбиение групп происходит на основе параметрических или непараметрических критериев. Рассмотрим вкратце принципы кластерного анализа без обучения.

Выберем способ представления объектов. Поскольку большинство признаков веществ и материалов численные, обратимся к классификации по численным признакам и будем характеризовать объекты координатами в пространстве признаков. Каждый объект χ_i можно описать вектором размерности n , где n – число признаков. Признаки m классифицируемых объектов χ_i представляет матрица

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn} \end{pmatrix} \begin{matrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_m \end{matrix},$$

где каждый элемент x_{ij} – значение j -го признака объекта χ_i (в том числе отсутствие информации о признаке). Задача кластерного анализа – разбить совокупность объектов, представленных матрицей X , на некоторое (возможно, известное заранее) число более однородных групп.

Чтобы скорректировать различный масштаб измерения признаков, подвергнем матрицу X автомасштабному преобразованию [418]:

$$x'_{ij} = \begin{cases} (x_{ij} - \bar{x}_j) / \sigma_j, & \chi_i \in \Omega_j, \\ \emptyset, & \chi_i \notin \Omega_j, \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad (13.1)$$

где множества Ω_j сформированы объектами с известными значениями j -го признака,

$$\bar{x}_j = \frac{1}{p_j} \sum_{\chi_i \in \Omega_j} x_{ij}, \quad (13.2)$$

p_j – число объектов с известными величинами j -го признака,

$$\sigma_j = \frac{1}{p_j - 1} \left\{ \sum_{j=1, \chi_i \in \Omega_j}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \right\}^{1/2}. \quad (13.3)$$

В дальнейшем верхний индекс при переменных x_{ij} , подвергнутых автомасштабному преобразованию, опускаем.

Выбирая способ классификации объектов в условиях, возможно, неполной и неточной информации об их признаках, предпочтение следует отдавать тем стратегиям, которые в наименьшей степени используют численно подбираемые параметры. Такими стратегиями считают исключаящие и нечеткие. В исключаящей классификации один объект может появиться в одном и только одном подмножестве, в неисклюкающей – более чем в одном подмножестве. При нечеткой [426, 1–432] классификации объекту приписывают некоторую степень вхождения в то или иное множество (функцию принадлежности).

13.2. Модифицированный алгоритм Дидэ центроидной классификации

Предложенный Э. Дидэ и соавторами [422] алгоритм можно считать типичным представителем современных методов центроидного кластерного анализа без обучения. Мы использовали его для сравнения возможностей нашего алгоритма со стандартными методами классификации. Алгоритм Дидэ модифицировали таким образом, чтобы обеспечить иерархическую классификацию объектов (построение дендрограммы) при возможных пропусках в данных.

Опишем нашу реализацию [433] алгоритма. Введем матрицу W размером $m \times n$ такую, что $w_{ij} = 1$, если значение признака x_{ij} известно, $w_{ij} = 0$, если значение x_{ij} недоступно. Псевдоевклидово расстояние между объектами χ_i и χ_l определим как

$$r(\chi_i, \chi_l) = \left\{ \sum_{j=1}^n w_{ij} w_{lj} (x_{ij} - x_{lj})^2 \right\}^{1/2}. \quad (13.4)$$

Перед началом классификации найдем минимальное и максимальное расстояния между классифицируемыми объектами, r_{\min} и r_{\max} .

Алгоритм включает следующие шаги:

(I). Положить $\varpi := r_{\min}$.

(II). Разбить совокупность объектов на кластеры P_g , $g=1, 2, \dots, G$, такие, что

$$P_g = \left\{ \chi_i \mid r(\chi_i, V_g) < \varpi \right\}, \quad (13.5)$$

где V_g – центр тяжести кластера P_g . Его координаты v_{gj} находим по формуле

$$v_{gj} = \sum_{i=1}^m \delta_{ig} w_{ij} x_{ij}, \quad (13.6)$$

где $\delta_{ig} = \begin{cases} 1, & \text{если } \chi_i \in P_g \\ 0, & \text{если } \chi_i \notin P_g \end{cases}$, $g=1, \dots, G$; $i=1, \dots, m$; $j=1, \dots, n$.

Выполнение шага (II) обеспечивает нахождение кластеров P_g и определение их общего числа G ($G = m$ при $\varpi = r_{\min}$). Если в ходе классификации после построения некоторого числа кластеров остались объекты χ_i , у которых не определено значение одного и того же признака, то координаты центра тяжести следующего кластера вычислить невозможно. В этом случае каждый из неклассифицированных объектов χ_i относим к тому из ранее найденных классов P_g , для которого минимально расстояние $r(\chi_i, V_g)$.

(III). Обновить значение ϖ :

$$\varpi := \varpi \times \left(1 + \frac{r_{\max} - r_{\min}}{m} \right). \quad (13.7)$$

Если оно превышает r_{\max} , закончить работу алгоритма. В противном случае повторить шаг II.

В результате алгоритм строит дендрограмму, характеризующую структуру данных. Устойчивым группировкам объектов по классам соответствуют параллельные оси абсцисс участки на графике зависимости $G(\varpi)$.

13.3. Алгоритм нечеткой классификации неполных данных

Наш алгоритм [433] при классификации неполных данных использует идею нечеткой (размытой, fuzzy) принадлежности объекта группе [1, 429] и восполняет недостающие признаки объектов. Если при традиционных способах классификации функция принадлежности объекта χ_i кластеру P_g

$$\mu_g(\chi_i) = \begin{cases} 1, & \text{если } \chi_i \in P_g, \\ 0, & \text{если } \chi_i \notin P_g, \end{cases} \quad (13.8)$$

то в теории нечетких множеств (fuzzy sets theory) [1, 429] принадлежность объекта χ_i к g -й группе описывает размытая функция принадлежности $\mu_g(\chi_i)$:

$$0 \leq \mu_g(\chi_i) \leq 1, \quad (13.9)$$

и при общем числе групп G

$$\sum_{g=1}^G \mu_g(\chi_i) = 1. \quad (13.10)$$

Таким образом, каждый из m объектов χ_i в той или иной мере принадлежит каждой из G групп, а группы P_g , $g = 1, 2, \dots, G$, представляют собой нечеткие кластеры.

Алгоритм состоит из следующих шагов:

(I) Задать номер итерации $\tau = 0$, число искомым кластеров G и начальные оценки функций принадлежности $\mu_g^0(\chi_i) = 1$, $g = 1, 2, \dots, G-1$. Тем самым все множество объектов $\{\chi_i\}$ произвольным образом разбивается на G групп: объекты $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{G-1}$ образуют $(G-1)$ кластеров P_g , $g = 1, 2, \dots, G-1$, а остальные $(m-G+1)$ объектов – кластер P_G .

(II) Вычислить диагональную весовую матрицу \mathbf{Z} , необходимую для оценки (псевдо)евклидовых расстояний:

$$z_{ii} = \sum_{k=1}^m w_{ki}; \quad z_{ij} = 0 \text{ при } i \neq j; \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (13.11)$$

(III) Рассчитать координаты центров тяжести кластеров:

$$v_{gj}^{(\tau)} = \frac{\sum_{i=1}^n [\mu_g^{(\tau)}(\chi_i)]^2 \cdot x_{ij}}{[\sum_{i=1}^n \mu_g^{(\tau)}(\chi_i)]^2}, \quad g = 1, 2, \dots, G; \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (13.12)$$

(IV) Перейти к следующей итерации ($\tau := \tau + 1$), минимизировав по параметрам $\mu_g^{(\tau+1)}$ и тем x_{ij} , для которых $w_{ij} = 0$, критериальную функцию

$$u = \sum_{i=1}^n \sum_{g=1}^G [\mu_g^{(\tau+1)}(\chi_i)]^2 \cdot r^2(\chi_i, V_g^{(\tau)}), \quad (13.13)$$

где нечеткое (псевдо)евклидово расстояние между объектом χ_i и центром тяжести g -го кластера V_g

$$r^2(\chi_i, V_g) = (\chi_i - V_g) \cdot \mathbf{Z} \cdot (\chi_i - V_g)^T. \quad (13.14)$$

Критериальную функцию (13.13) минимизировали методом сопряженных градиентов [434] с численной оценкой производных.

(V) Вычислить функцию

$$\rho = \sum_{i=1}^n \sum_{g=1}^G [\mu_g^{(\tau)}(\chi_i) - \mu_g^{(\tau+1)}(\chi_i)]^2. \quad (13.15)$$

Если $\rho < \varepsilon$, где

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \min(x_{ij}), \quad (13.16)$$

прекратить расчеты. В противном случае повторить шаг (III).

Алгоритм размытой классификации оценивает недостающие признаки x_{ij} . Однородность групп характеризует значение критерия u , достигнутое на последней итерации.

Построенные кластеры наглядно описывает средняя функция принадлежности объектов, внесенных в k -й кластер, именно этому кластеру:

$$\bar{\mu}_k = \sum_{i=1, \chi_i \in P_k}^m \mu_k(\chi_i). \quad (13.17)$$

Повторяя работу алгоритма для G в интервале $1 \leq G \leq m$, обнаруживаем иерархическую структуру классифицируемых объектов.

13.4. Исследование свойств алгоритмов имитационным моделированием

Для испытания алгоритмов сгенерировали [433] две совокупности объектов, обладающих двуиерархической структурой: одну с центроидной группировкой объектов (табл. 13.1, рис. 13.1), а другую – с дугообразной структурой при равном расстоянии между объектами каждой из дуг (табл. 13.2, рис. 13.2). Каждый объект характеризовали двумя признаками. Случайным образом удалили по (0; 10 и 25) % признаков каждого из объектов и применяли описанные алгоритмы классификации (табл. 13.3).

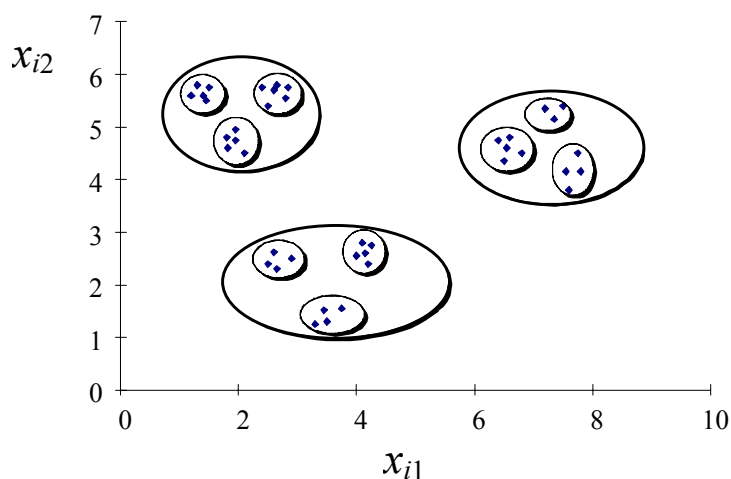


Рис. 13.1. Центроидная структура данных.

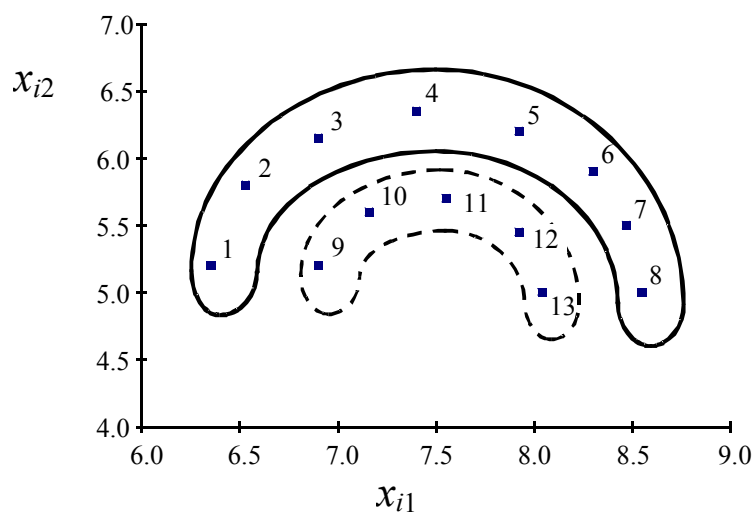


Рис. 13.2. Дугообразная структура данных. Арабские цифры соответствуют номерам объектов.

При двуиерархической модели данных отсутствие до 10% признаков не мешало обоим алгоритмам восстановить правильную структуру данных (модифицированный алгоритм Дидэ при варьировании ϖ в интервале $[r_{\min}, r_{\max}]$ выявил две устойчивых группировки объектов – при $G = 3$ и $G = 9$, рис. 13.3). Однако при отсутствии 25% признаков этот алгоритм не справился с классификацией, тогда как наш алгоритм верно разбил объекты на группы.

В случае данных с дугообразной структурой алгоритм Дидэ не смог классифицировать даже данные без пропусков. Алгоритм нечеткой классификации оказался более эффективным, хотя и допустил несколько ошибок (табл. 13.3). Способность алгоритма обрабатывать неполные данные со сложной структурой объясняется присущей ему модификацией способа задания метрики при итеративном поиске структуры данных на шаге (IV) алгоритма и использованием нечетких функций принадлежности. В табл. 13.4 приведены сведения, характеризующие классификацию данных с дугообразной структурой. Результаты использования алгоритма размытой классификации для исследования свойств кремнеземов, химически модифицированных алифатическими аминами, описаны в гл. 14.

Таблица 13.1. Данные с центроидной структурой

| Номер объекта | Первый признак | Второй признак | Номер объекта | Первый признак | Второй признак |
|---------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 1.20 | 5.60 | 22 | 3.45 | 1.52 |
| 2 | 1.30 | 5.80 | 23 | 3.50 | 1.30 |
| 3 | 1.40 | 5.60 | 24 | 3.75 | 1.55 |
| 4 | 1.45 | 5.50 | 25 | 4.00 | 2.55 |
| 5 | 1.50 | 5.75 | 26 | 4.10 | 2.80 |
| 6 | 2.40 | 5.75 | 27 | 4.15 | 2.60 |
| 7 | 2.50 | 5.40 | 28 | 4.20 | 2.40 |
| 8 | 2.60 | 5.70 | 29 | 4.25 | 2.75 |
| 9 | 2.65 | 5.80 | 30 | 6.40 | 4.75 |
| 10 | 2.80 | 5.55 | 31 | 6.50 | 4.35 |
| 11 | 2.84 | 5.75 | 32 | 6.55 | 4.60 |
| 12 | 1.80 | 4.80 | 33 | 6.60 | 4.80 |
| 13 | 1.82 | 4.60 | 34 | 6.80 | 4.50 |
| 14 | 1.95 | 4.75 | 35 | 7.20 | 5.35 |
| 15 | 1.95 | 4.95 | 36 | 7.35 | 5.15 |
| 16 | 2.10 | 4.50 | 37 | 7.50 | 5.40 |
| 17 | 2.50 | 2.40 | 38 | 7.55 | 4.15 |
| 18 | 2.60 | 2.62 | 39 | 7.60 | 3.80 |
| 19 | 2.65 | 2.30 | 40 | 7.75 | 4.50 |
| 20 | 2.90 | 2.50 | 41 | 7.80 | 4.15 |
| 21 | 3.30 | 1.25 | | | |

Таблица 13.2. Данные с дугообразной структурой

| Номер объекта | Первый признак | Второй признак | Номер объекта | Первый признак | Второй признак |
|---------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 6.35 | 5.20 | 8 | 8.55 | 5.00 |
| 2 | 6.53 | 5.80 | 9 | 6.90 | 5.20 |
| 3 | 6.90 | 6.15 | 10 | 7.16 | 5.60 |
| 4 | 7.40 | 6.35 | 11 | 7.55 | 5.70 |
| 5 | 7.92 | 6.20 | 12 | 7.92 | 5.45 |
| 6 | 8.30 | 5.90 | 13 | 8.04 | 5.00 |
| 7 | 8.47 | 5.50 | | | |

Таблица 13.3. Процент ошибок при классификации модельных данных

| % пропусков в данных | Центроидная модель данных | | Дугообразная модель данных | |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| | алгоритм Дидэ | алгоритм размытой классификации | алгоритм Дидэ | алгоритм размытой классификации |
| 0 | 0 | 0 | 100 | 15 |
| 10 | 0 | 0 | 100 | 15 |
| 25 | 100 | 10 | 100 | 30 |

Таблица 13.4. Информация о ходе расчетов в алгоритме размытой классификации

| Номер итерации | $u^{(\tau)}$ | $\rho^{(\tau)}$ | $\mu_{1i}^{(\tau)*}$ |
|----------------|--------------|----------------------|---|
| 1 | 12.341 | – | 0.600, 0.600, 0.600, 0.600, 0.600, 0.600, 0.600, 0.600, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300 |
| 2 | 11.217 | $2.86 \cdot 10^{-2}$ | 0.616, 0.631, 0.645, 0.648, 0.649, 0.640, 0.635, 0.618, 0.348, 0.356, 0.371, 0.369, 0.347 |
| 3 | 11.215 | $2.73 \cdot 10^{-3}$ | 0.621, 0.645, 0.652, 0.657, 0.659, 0.653, 0.646, 0.622, 0.361, 0.381, 0.388, 0.381, 0.367 |
| 4 | 11.212 | $5.81 \cdot 10^{-5}$ | 0.623, 0.646, 0.655, 0.657, 0.659, 0.654, 0.646, 0.624, 0.367, 0.382, 0.389, 0.383, 0.370 |
| 5 | 11.212 | $6.13 \cdot 10^{-8}$ | 0.623, 0.646, 0.655, 0.657, 0.659, 0.654, 0.646, 0.624, 0.367, 0.382, 0.389, 0.383, 0.370 |

* Значения для $\mu_{2i}^{(\tau)}$ не приведены т.к. $\mu_{2i}^{(\tau)} = 1 - \mu_{1i}^{(\tau)}$.

Таким образом,

- предложены и испытаны способы аппроксимации и предрасчета зависимости констант равновесия реакций в растворах и на поверхности КХМК от вида и концентрации фоновых электролитов;

- показана высокая устойчивость предложенного нами алгоритма кластерного анализа, что обеспечивает эффективность экспертизы и классификации массивов данных о свойствах веществ и материалов. Вместе с методами корреляционного, регрессионного, факторного анализа разработанный способ классификации является полезным средством систематизации данных КФХА.

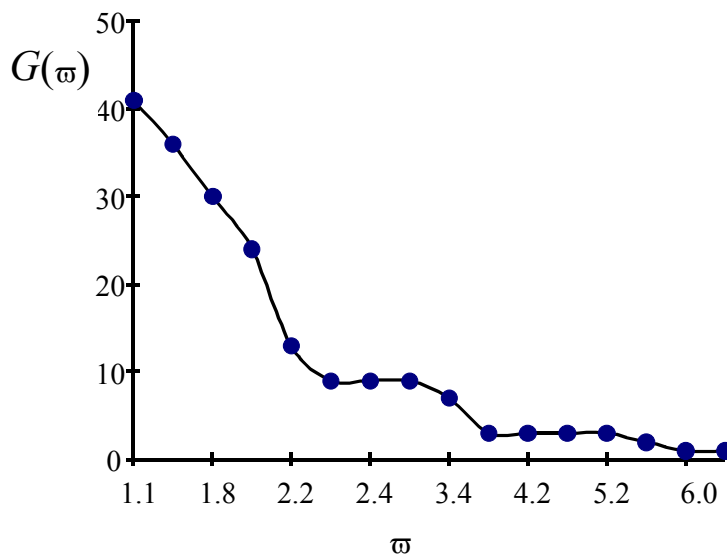


Рис. 13.3. Зависимость $G(\omega)$ при центроидной структуре данных.

Литература

391. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: *Химия*, 1986. – 248 с.
392. Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species / J.F. Biernat, P. Konieczko, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw // *Separation and Purification Methods*. – New York: *Marcel Decker* – 1994. – V. **23**, No 2. – P. 77-348.
393. Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Фолио*, 1997. – 240 с.
394. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 3. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Фолио*, 1997. – 136 с.
395. Коняев Д.С., Холин Ю.В. Фактографическая и библиографическая база данных по свойствам комплексообразующих кремнезёмов // *Вісник Харк. ун-ту*. 1997. No. 395. Хімічні науки. Вип 1. – С.115-119.
396. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // *J. Phys. Chem.* – 1973. – V. **77**, No 2. – P. 268-277.
397. Pitzer K.S., Mayorga G. J. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // *J. Phys. Chem.* – 1973. – V. **77**, No 19. – P. 2300-2308.
398. Сергиевский В.В., Шур В.А., Дубровская В.В. Методы расчета свойств растворов электролитов. Сер. Растворы. Расплавы. Т. 3 (Итоги науки и техники ВИНТИ), 1986. – 116 с.
399. Kim H.-T., Frederick W.J., jr. Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25 °C. 1. Single salt parameters // *J. Chem. Eng. Data* – 1988. – V. **33**. No 2. – P. 177-184.
400. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов: Пер. с англ. – М.: *Иностр. л-ра*, 1952. – 628 с.
401. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Иностр. л-ра*, 1965. – 564 с.
402. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Федоров В.А. Применение метода Питцера для аппроксимации зависимости логарифмов констант равновесия от концентрации солевого фона // *Журн. неорг. химии* – 1987. – Т. **32**. No 1. – С. 7-12.
403. Anderegg G., Kholeif S. The extrapolation of experimental equilibrium constant data to zero ionic strength: critical review and new approach // *Talanta* – 1994. – V. **41**, No 9. – P. 1507-1523.

404. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, А.В. Красовицкий // *Журн. общ. химии*. – 1998. – Т. **68**, No 5. – С. 753-757.
405. Бугаєвський О.А., Сумська Н.Р., Болбат Л.В. Дослідження активності м-нітрофенолу та його аніона у водяно-солевих розчинах // Вісн. Харк. ун-ту. No 73. Сер. Хім. Вип. 2. – Харків: Вид-во ХДУ, 1971. – С. 72-74.
406. Сумская Н.Р., Бугаевский А.А., Чернуха В.А. Влияние солей на активность п-нитрофенола и его аниона в водных растворах // *Журн. физ. химии* – 1971. – Т. **45**, No 4. – С. 979-980. Деп. ВИНТИ No 2146-70 17.12.1970.
407. Холин Ю.В., Зайцев В.М., Мерный С.О. Вивчення стану протиіонів в адсорбційному шарі комплексуютьючих кремнеземів з прищепленими аміногрупами // *Докл. АН України*. – 1994. – No 3. – С.135-139.
408. Холин Ю.В., Мерный С.А. Количественный физико-химический анализ равновесий в адсорбционных слоях кремнезема с привитыми аминодифосфоновой и аминодифосфоновой кислотами // *Журн. физ. химии*. – 1995. – Т. **69**, No 6. – С.1053-1060.
409. Silica chemically modified with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions / V.N. Zaitsev, Yu.V. Kholin, E.Yu. Gorlova, I.V. Khristenko // *Anal. Chim. Acta*. – 1999. – V. **379**, No 1-2. – P. 11-21.
410. Холин Ю.В. Функционализированные материалы. Том 2. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Око*, 1997. – 138 с.
411. Аппроксимация методом Питцера зависимости констант равновесия реакций на поверхности комплексообразующих кремнеземов от ионной силы растворов / Ю.В. Холин, А.А. Бугаевский, Д.С. Коняев, Ю.В. Шабаева // *Укр. хим. журн.* – 1999. – Т. **65**, No 8. – P. 110-113.
412. Холин Ю.В., Шабаева Ю.В. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства и комплексообразование с медью(II) аминов, привитых на поверхность кремнезема // *Журн. прикл. химии*. – 1998. – Т. **71**, No 9. – С. 1433-1439.
413. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: *Химия*, 1977. – 360 с.
414. Кумок В.Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. – Томск: *Изд-во Томск. ун-та*, 1977.
415. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. / Под ред. Н.Н. Басаргина, Э.И. Исаева. – М.: *Наука*, 1986. – 200 с.
416. Добротин Р.В. Эмпирические закономерности в современной химии. – М.: *Знание*, 1974. – 64 с.
417. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Основы моделирования и первичной обработки данных. – М.: *Финансы и статистика*, 1983. – С. 408-414.
418. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика: Пер. с англ. – Л.: *Химия*, 1989. – 272 с.
419. Kaufman L., Massart D.L. Cluster analysis // *Chemometrics, mathematics and statistics in chemistry*. – *D. Reidel Publishing Comp.*, 1984. – P. 393-401.
420. Мандель И.В. Кластерный анализ: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1988. – 176 с.
421. Классификация и кластер: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Вэн Райзина. – М.: *Мир*, 1980. – 391 с.
422. Методы анализа данных. / Коллектив авторов под рук. Э.Диде: Пер. с англ.– М.: *Финансы и статистика*, 1985. – С. 72-99.
423. Уиллиамс У.Т., Ланс Дж.Н. Методы иерархической классификации // *Статистические методы для ЭВМ*. / Под ред. К. Энслейна, Э. Рэлстона, Г.С. Уилфа. – М.: *Наука*, 1986. С. 269-300.
424. Жамбю М. Иерархический кластер-анализ и соответствия: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1988. – 342 с.
425. Статистические методы для ЭВМ: Пер. с англ. / Под ред. К. Энслейна, Э. Рэлстона, Г.С. Уилфа. – М.: *Наука*, 1986. – 464 с.
426. Заде Л.А. Размытые множества и их применение в распознавании образов и кластер-анализе // *Классификация и кластер*. / Под ред. Дж.В. Райзина: Пер с англ. – М.: *Мир*, 1980. – С. 208-247.
427. Литтл Р.Дж.А., Рубин Д.Б. Статистический анализ данных с пропусками: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1991. – 336 с.

428. Кофман А. Введение в теорию нечетких множеств: Пер. с англ. – М. : Радио и связь, 1982. – 432 с.
429. Орловский С.А. Проблемы принятия решений при нечеткой исходной информации. – М.: Наука, 1981. – 208 с.
430. Bandemer H., Otto M. Fuzzy theory in analytical chemistry // *Mikrochim. Acta.* – 1986. – V. **1**, No 6. – P. 93-124.
431. Jacobsen T., Kolset K., Vogt N. Partial least-squares regression and fuzzy clustering – a joint approach // *Mikrochim. Acta.* – 1986. – V. **3**, No 4. – P. 125-138.
432. A fuzzy classification of the chemical elements / H.F. Pop, C. Sarbu, O. Horowitz, D. Dumitrescu // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1996. – V. **36**, No 4. – P. 465-482.
433. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Кластерный анализ неполных данных о свойствах веществ и материалов // *Функциональные материалы.* – 1995. – Т. **2**, No 4. – С. 504-510.
434. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 509 с.

ЧАСТЬ V. РАВНОВЕСИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ **КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИ** **МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

Проанализированы сведения о протолитических и комплексообразующих свойствах лигандов различного типа, ковалентно закрепленных на поверхности кремнеземов. Результаты количественного физико-химического анализа во многих случаях дополнены информацией от независимых структурно чувствительных методов.

К настоящему времени по данным КФХА охарактеризованы свойства множества привитых лигандов и комплексов. Значительная часть имеющихся в литературе данных систематизирована в монографии Ю.В. Холина и В.Н. Зайцева «Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов» (1997), в силу чего не было необходимости воспроизводить их в данной книге, и автор счел возможным ограничиться обсуждением протолитических и комплексообразующих свойств лишь важнейших типов лигандов – органических оснований, кислот и амфолитов (на примере комплексов). Учитывая, что приемы построения и проверки достоверности моделей подробно рассмотрены в третьей части монографии, детали построения той или иной модели в этой части книги не обсуждаются, а основное внимание сосредоточено на результатах КФХА и их интерпретации.

ГЛАВА 14. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Из всех комплексообразующих кремнеземов чаще других применяются [1–3] и лучше всего исследованы [4–11] кремнеземы, модифицированные алифатическими аминами. Благодаря многолетним исследованиям, раскрыт механизм реакций модифицирования поверхности, условия формирования различной топографии и структуры привитого слоя (обзор см. в книге [12]). Несмотря на обилие публикаций, до последнего времени дискуссионными оставались вопросы о влиянии топографии и структуры привитого слоя, концентрации закрепленных лигандов, условий хемосорбции на протолитические и комплексообразующие свойства привитых аминов. В одних работах [4, 6, 13] указывали, что важнейшая особенность аминокремнеземов – электростатическое отталкивание сорбируемых ионов от заряженной поверхности КХМК, приводящее к понижению электронодонорной способности закрепленных аминов. Другие авторы резкое понижение основности привитых аминов по сравнению с аналогами в растворах связывали с образованием водородных связей между закрепленными аминами и остаточными поверхностными силанольными группами [14, 15]. Неоднозначно оценивали состояние противоионов в приповерхностном слое КХМК [13, 16].

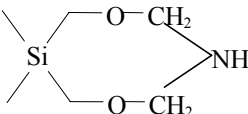
Возникла необходимость систематически исследовать свойства аминокремнеземов разного генезиса, количественно охарактеризовать их протолитические и комплексообразующие свойства и выяснить характер и степень влияния различных факторов на свойства привитых аминов. Решению указанных вопросов посвящен цикл работ [9, 16–28]. Сведения об изученных КХМК приведены в табл. 14.1.

14.1. Протолитические свойства закрепленных аминов

14.1.1. Применение моделей химических реакций и непрерывного распределения констант равновесия: результаты и их интерпретация

Протолитические свойства исследовали методом рН-метрического титрования водных суспензий КХМК растворами кислот, применяя при этом методы отдельных навесок и титрования одной навески (см. гл. 3). Характерные примеры кривых титрования (метод отдельных навесок, массы навесок 0.100–0.200 г, объемы растворов 20–30 мл, ионный фон 0.1 моль/л KNO_3 , экспозиция ≥ 24 час) приведены на рис. 14.1, 14.2. Для ряда систем, измерив рН, закрытые бюксы с водными суспензиями КХМК выдерживали двое суток при 40 °С, затем охлаждали до 20 °С и повторяли измерения рН. Установлено, что первый цикл нагревание – охлаждение приводит к изменению рН растворов, тогда как повторные циклы значений рН не меняют.

Таблица 14.1. Изученные аминокремнезёмы

| No | Носитель | Удельная пов-ть, м ² /г | Размер пор, нм | Концентрация привитых групп | |
|------|----------------------|------------------------------------|----------------|--|-----------------------|
| | | | | ммоль/г | мкмоль/м ² |
| | | привитая группа | | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ | |
| 1 | аэросил А-175 | 135 | непорист. | 0.024 | 0.18 |
| 2 | -//- | 135 | -//- | 0.14 | 1.04 |
| 3 | -//- | 135 | -//- | 0.16 | 1.19 |
| 4* | -//- | 175 | -//- | 0.27 | 1.54 |
| 5 | -//- | 175 | -//- | 0.32 | 1.83 |
| 6 | -//- | 115 | -//- | 0.36 | 3.13 |
| 7 | -//- | 175 | -//- | 0.43 | 2.45 |
| 8 | -//- | 130 | -//- | 0.56 | 4.31 |
| 9 | -//- | 74 | -//- | 0.88 | 11.89 |
| 10 | силикагель L 5/40 | 300 | 5-10 | 0.68 | 2.23 |
| 11 | силикагель L 40/100 | 300 | 5-10 | 0.78 | 2.60 |
| 12 | силикагель L 100/250 | 300 | 5-10 | 0.70 | 2.33 |
| 13 | силохром С-120 | 120 | 30-50 | 0.26 | 2.17 |
| 14* | аэросил А-175 | 175 | непорист. | 0.43 | 2.46 |
| 15** | аэросил А-200 | 200 | -//- | 0.20 | 1.00 |
| | | привитая группа | | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ CN | |
| 16 | аэросил А-200 | 200 | непорист. | 0.27 | 1.35 |
| 17 | фрактосил | 120 | 20 | 0.21 | 1.75 |
| | | привитая группа | |  | |
| 18 | силохром С-120 | 120 | 30-50 | 0.46 | 3.83 |
| | | привитая группа | | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₃ | |
| 19 | аэросил А-200 | 200 | непорист. | 0.53 | 2.65 |
| 20 | фрактосил | 120 | 20 | 0.35 | 2.92 |

* аминокремнезёмы с поверхностью, обработанной малыми силанизирующими реагентами: триметилсилилимидазолом (образец 4) или гексаметилдисилазаном (образец 14);

** аминокремнезём с равномерным покрытием поверхности аминокруппами.

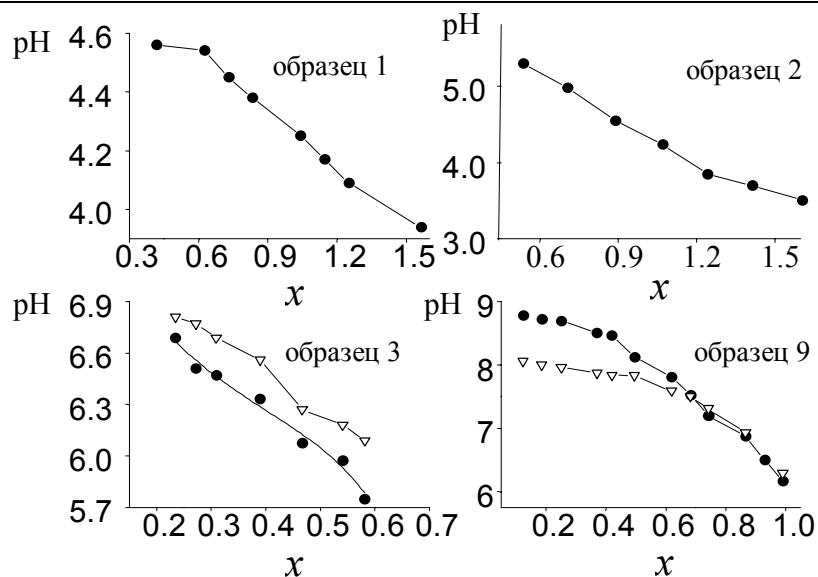


Рис. 14.1. Кривые титрования водных суспензий аминокремнезёмов. Здесь и на рис. 14.2 x – степень оттитрованности аминогрупп, ∇ – измерения после цикла нагревание – охлаждение.

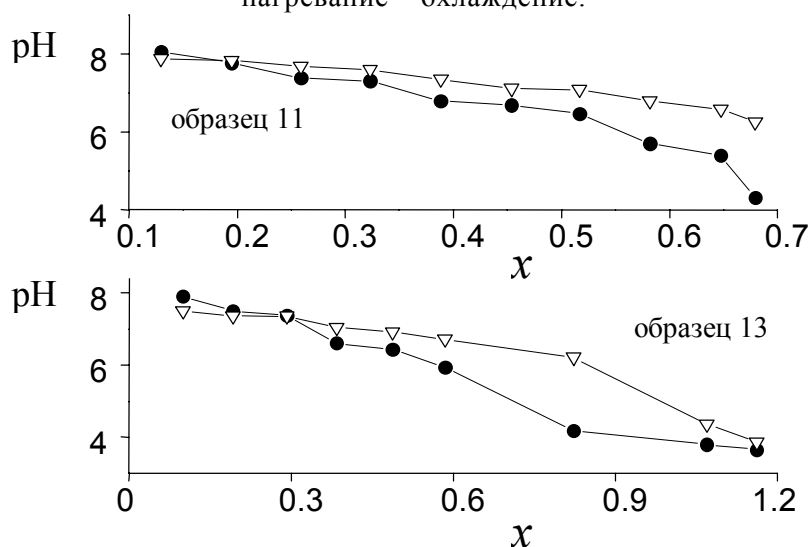


Рис. 14.2. Кривые титрования водных суспензий аминокремнезёмов.

Обнаружить наличие или отсутствие эффектов энергетической неоднородности помогает расчет логарифмов констант протонизации закрепленных аминогрупп $\lg K_H$ (см. уравнение (7.5)) в зависимости от степени их протонизации $f([H^+])$ (уравнение (7.2)). Оказалось, что для систем, прошедших цикл нагревание – охлаждение, величины $\lg K_H$ от $f([H^+])$ практически не зависят, т.е. эффекты энергетической неоднородности не проявляются. Для систем, не подвергавшихся нагреванию, зависимости $\lg K_H$ от $f([H^+])$ демонстрируют максимумы при $f([H^+]) = 0.4-0.5$, т.е. обязательное в электростатической модели требование убывания $\lg K_H$ с ростом степени протонизации привитых групп нарушено, и эта модель неприменима.

Моделью непрерывного распределения (алгоритм DAC2, гл. 8) воспользовались [19, 23], чтобы рассчитать интегральную $P(\lg K_H)$ и дифференциальную $p(\lg K_H)$ функции распределения привитых аминогрупп по логарифмам констант их протонизации. В модели учитывали единственную реакцию



Глава 14. Протолитические и комплексообразующие свойства кремнезёмов, химически модифицированных алифатическими аминами

где Q – привитая аминогруппа. Одновременно с $p(\lg K_H)$, $P(\lg K_H)$ вычисляли моменты функции распределения: среднее значение $\lg K_H$ (E), дисперсию ($\tilde{\mu}_2$) и третий центральный момент ($\tilde{\mu}_3$). Результаты расчетов представлены в табл. 14.2 и на рис. 14.3, 14.4.

При малой поверхностной концентрации (c_s) привитых групп функция $p(\lg K_H)$ унимодальна. Это свидетельствует о близости микроокружения всех привитых аминогрупп. При этом максимумы функций $p(\lg K_H)$ приходятся на такие значения $\lg K_H$, которые отвечают первым максимумам бимодальных функций $p(\lg K_H)$ у образцов с более высокими c_s (табл. 14.2). С ростом c_s увеличивается дисперсия $\tilde{\mu}_2$. Примечательно, что свойства аминопропилаэросила с равномерным (шахматным) покрытием поверхности аминогруппами (образец 15), синтезированного по специально разработанной методике [20, 24], описывает функция $p(\lg K_H)$, которая мало отличается от δ -функции (табл. 14.2). По достижении граничного значения $c_s \approx 1.5\text{--}1.8$ мкмоль/м² у дифференциальных функций распределения $p(\lg K_H)$ появляется второй максимум. Большая часть привитых групп имеет относительно высокие, а меньшая – относительно низкие константы протонизации. Положение максимумов у функций распределения $p(\lg K_H)$, описывающих свойства КХМК с привитыми вторичными аминами, сдвинуто в сторону более высоких $\lg K_H$, чем у первичных аминов.

Таблица 14.2. Характеристики энергетической неоднородности кремнезёмов, модифицированных алифатическими аминами, при 20 °С
Аминокремнезёмы до цикла нагревание – охлаждение

| No | E | $\tilde{\mu}_2$ | $\tilde{\mu}_3$ | Группы различной основности | | | |
|---|---------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------|---------------------|-------|
| | | | | положение максимума | доля | положение максимума | доля |
| 1 | 4.54 | 0.03 | 0 | 4.66 | 1.00 | | |
| 2 | 5.25 | 0.12 | -0.04 | 5.42 | 1.00 | | |
| 3 | 6.35 | 0.17 | 0 | 6.33 | 1.00 | | |
| 4 | 5.92 | 0.51 | -0.45 | 3.7 | 0.20 | 6.17 | 0.80 |
| 5 | 5.57 | 0.13 | -0.06 | ~4.8 | 0.40 | 5.78 | 0.60 |
| 6 | 6.93 | 0.21 | -0.08 | 4.76 | 0.15 | 7.08 | 0.85 |
| 7 | 5.61 | 2.11 | 0.99 | 4.42 | 0.30 | 7.25 | 0.70 |
| 8 | 7.59 | 0.52 | -0.39 | | | 7.82 | 1.00 |
| 9 | 7.88 | 0.68 | -0.41 | 6.50 | 0.26 | 8.46 | 0.74 |
| 10 | 7.25 | 0.06 | -0.03 | | | 7.50 | 1.0 |
| 11 | 6.66 | 1.29 | -1.36 | 4.77 | 0.4 | 7.43 | 0.60 |
| 12 | 6.80 | 0.23 | -0.03 | 5.65 | 0.2 | 6.96 | 0.80 |
| 13 | 6.27 | 1.49 | -1.91 | 3.6 | 0.32 | 6.94 | 0.68 |
| 14 | 6.93 | 0.05 | -0.06 | | | 7.11 | 1.00 |
| 15 | 6.08 | 0.10 | -0.01 | | | 6.08 | 1.00 |
| 16 | 6.85 | 0.33 | -0.11 | 6.08 | 0.30 | 7.35 | 0.70 |
| 17 | 6.41 | 1.06 | -0.39 | 5.28 | 0.25 | 7.50 | 0.75 |
| 18 | 7.68 | 0.77 | -0.77 | 4.58 | <0.15 | 7.85 | >0.85 |
| 19 | 6.71 | 1.78 | 0.16 | ≅6 | 0.50 | 8.59 | 0.50 |
| 20 | не определены | | | 5.65 | <0.46 | >8.2 | >0.54 |
| Аминокремнезёмы после цикла нагревание – охлаждение | | | | | | | |
| 3 | 6.78 | 0.08 | 0 | 6.84 | 1.00 | | |
| 8 | 8.41 | 0.16 | 0.14 | 6.99 | <0.1 | 8.35 | >0.9 |
| 9 | 7.61 | 0.25 | -0.02 | 7.81 | 1.00 | | |
| 10 | 7.08 | 0.22 | 0.09 | 6.92 | 1.00 | | |
| 11 | 6.99 | 0.14 | 0.02 | 6.79 | 1.00 | | |
| 13 | 6.73 | 0.65 | -0.68 | 4.23 | 0.15 | 6.91 | 0.85 |
| 18 | 7.71 | 0.38 | -0.12 | 4.85 | 0.08 | 7.95 | 0.92 |
| 19 | 7.43 | 0.26 | -0.11 | 6.60 | 0.20 | 7.67 | 0.80 |

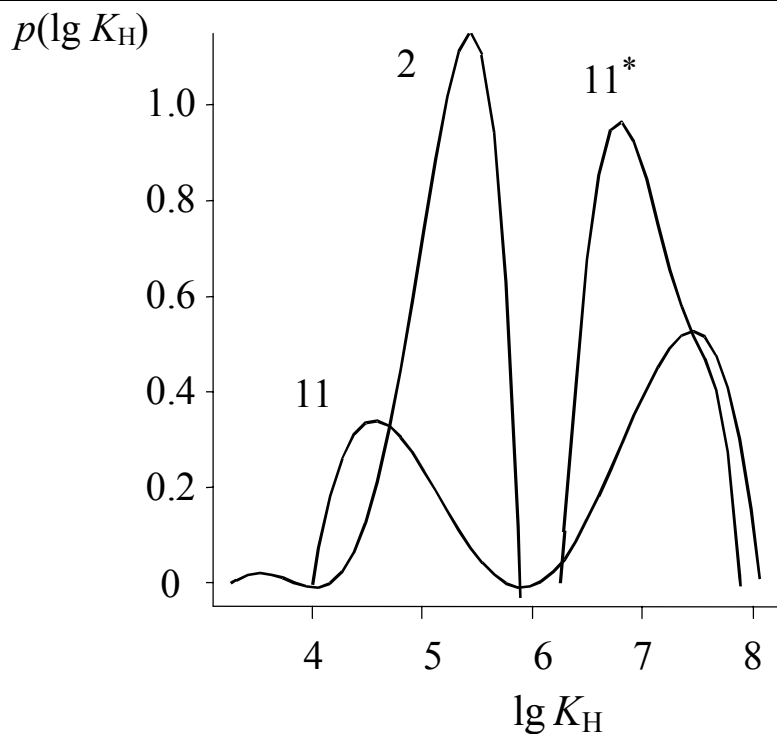


Рис. 14.3. Функции распределения аминогрупп по логарифмам констант протонизации. Цифры соответствуют номерам образцов, 11* – КХМК после цикла нагревание – охлаждение.

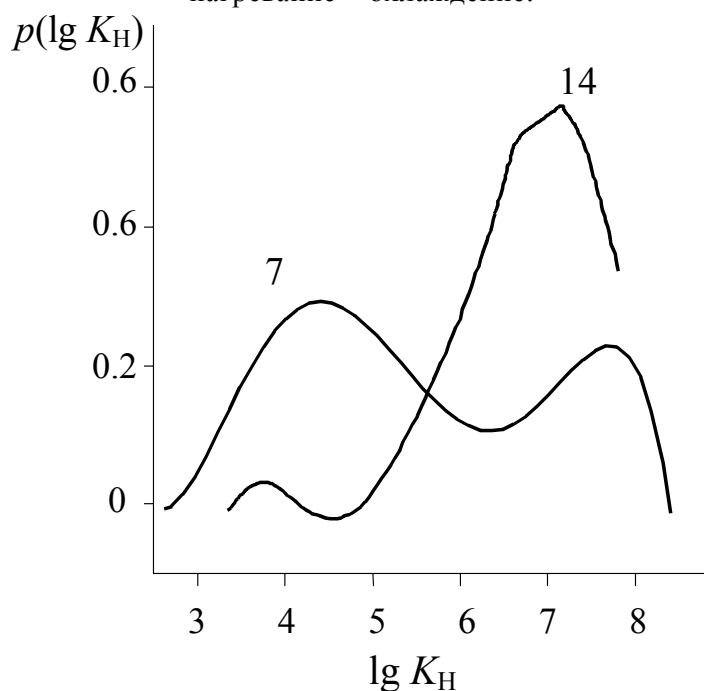
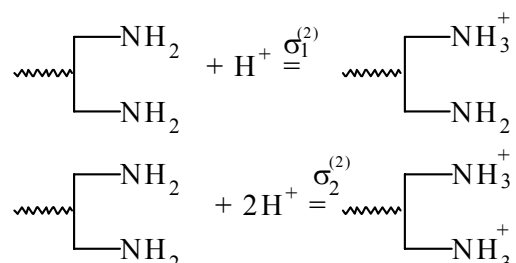


Рис. 14.4. Функции распределения аминогрупп по логарифмам констант протонизации до (образец 7) и после (образец 14) гидрофобизации поверхности КХМК.

Учитывая, что модель непрерывного распределения констант показывает широкое или бимодальное распределение привитых групп по константам K_H , для адекватного описания кривых титрования в модели химических реакций недостаточно учесть единственную реакцию (14.1). С помощью метода коррекции пробных моделей установлено, что измеренные рН с погрешностью до 0.1 описывает модель, учитывающая гомосопряжение привитых аминогрупп, дополняющее их протонизацию:



Результаты расчета констант K_H и K_G приведены в табл. 14.3. Константы K_G рассчитаны для гомогенного варианта модели (концентрации закрепленных реагентов отнесены к объему раствора). Как показано в п. 6.3.2, модель с реакциями (14.1) и (14.2) эквивалентна модели фиксированных бидентатных центров, описывающей протонизацию аминов реакциями



а между параметрами моделей существует однозначное соответствие.

Таблица 14.3. Логарифмы констант равновесия реакций с участием привитых аминогрупп

| No образца из табл. 14.1 | Образцы, не прошедшие цикл нагревание – охлаждение | | Образцы после цикла нагревание – охлаждение |
|-----------------------------|---|-------------|--|
| | lg K_H | lg K_G | lg K_H |
| 1 | 4.30 (0.03) | — | |
| 2 | 5.34 (0.02) | 2.4 (0.4) | |
| 3 | 6.02 (0.04) | — | 6.25 (0.01) |
| 4 | 5.89 (0.06) | 3.64 (0.18) | |
| 5 | 5.35 (0.01) | 2.8 (0.3) | |
| 6 | 6.49 (0.03) | 3.51 (0.05) | 7.21 (0.08) |
| 7 | 5.65 (0.11) | 4.20 (0.15) | |
| 8 | 7.58 (0.03) | 2.58 (0.08) | 8.32 (0.06) |
| 9 | 7.81 (0.03) | 2.97 (0.06) | 7.50 (0.02) |
| 10 | 7.11 (0.06) | — | 7.15 (0.05) |
| 11 | 6.50 (0.08) | 3.42 (0.09) | 7.13 (0.04) |
| 12 | 6.82 (0.07) | 2.87 (0.15) | 6.97 (0.04) |
| 13 | 6.65 (0.10) | 3.72 (0.16) | 6.81 (0.10) |
| 14 | 6.89 (0.05) | — | |
| 15 | 6.22 (0.05) | — | 6.68 (0.15) |
| 16 | 6.92 (0.07) | 3.08 (0.05) | |
| 17 | 6.90 (0.02) | — | |
| 18 | 7.52 (0.07) | 3.17 (0.18) | 7.51 (0.08) |
| 19 | 7.33 (0.07) | 3.99 (0.09) | 7.53 (0.20) |
| 20 | 7.18 (0.10) | 4.25 (0.15) | 7.54 (0.20) |

Указанными сведениями ограничивается информация, предоставляемая непосредственно моделями. Перед содержательной интерпретацией результатов моделирования полезно выполнить классификацию объектов исследования – двадцати образцов аминокремнезёмов – по их численным характеристикам. Для этого воспользовались алгоритмом кластерного анализа неполных данных, описанным в п. 13.3. Каждый аминокремнезём характеризовали шестью признаками: удельной и поверхностной концентрациями привитых групп, логарифмами констант протонизации lg K_H и гомосопрежения lg K_G , средними значениями (E) и дисперсиями ($\tilde{\mu}_2$) дифференциальных функций распределения $p(\lg K_H)$. Сведения о типе кремнезёма-носителя, топографии поверхно-

сти, структуре привитого слоя (мономерная или полимерная), типе привитого амина (первичный, вторичный), обработке поверхности КХМК малыми силанизирующими реагентами для классификации не привлекали.

Построенное по результатам кластерного анализа иерархическое дерево принадлежности аминокремнезёмов разным группам изображено на рис. 14.5. Каждый кластер охарактеризован средними значениями функции принадлежности объектов кластера (μ_g). При удалении случайным образом 25% признаков классифицируемых объектов алгоритм находит такое же иерархическое дерево, что и при обработке всех наличных данных. Этот результат свидетельствует об устойчивости классификации.

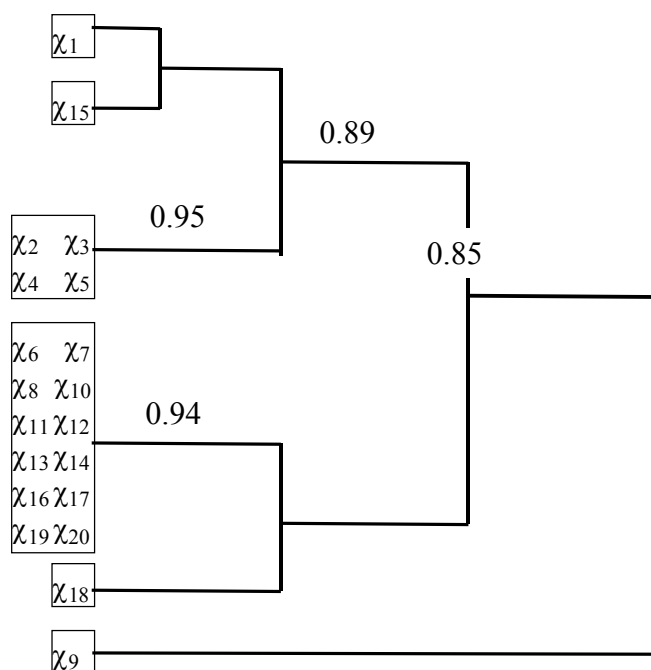


Рис. 14.5. Результаты классификации массива данных об аминокремнеземах.

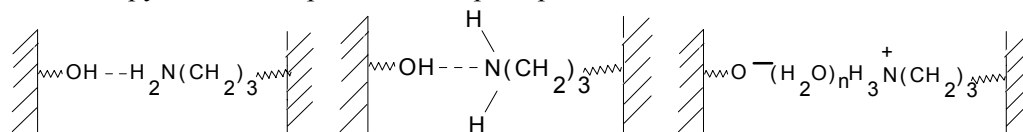
По результатам классификации резко выделяются аминокремнезём 9, при синтезе которого в реакционную смесь добавляли воду, что вело к формированию полимерной структуры привитого слоя, и аминокремнезём 18 с малоподвижной привитой группировкой. Кроме того, несколько выделяются объекты 1 с минимальной поверхностной концентрацией аминогрупп и 15 с равномерной («шахматной») прививкой аминогрупп. Остальные КХМК разбиваются на две группы. Принадлежность объектов каждой из них легко соотнести с величиной поверхностной концентрации привитых аминов. В один класс попадают аминокремнезёмы с $1.0 < c_s < 1.8$ мкмоль/м², а в другой — с $2.2 < c_s < 3.1$ мкмоль/м².

Интересно, что тип носителя (силикагель, силохром или аэросил), тип амина (первичный или вторичный) и даже обработка КХМК малыми силанизирующими реагентами с целью гидрофобизации поверхности не оказывают существенного влияния на отнесение объектов к тому или иному классу. Можно полагать, что при одинаковом строении привитого слоя комплексообразующих кремнезёмов и ножки, связывающей функциональную группу с поверхностью, именно поверхностная концентрация c_s является ключевым параметром, определяющим свойства аминокремнезема.

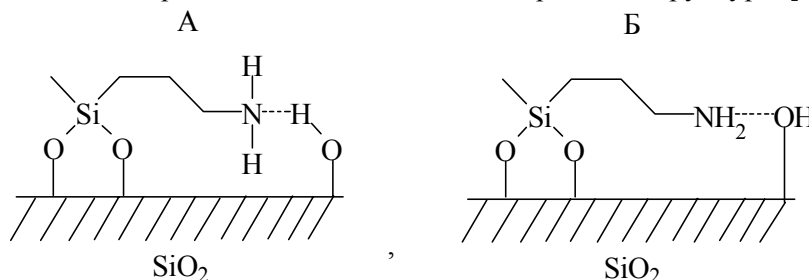
Результаты КФХА интерпретировали, привлекая представления о взаимодействии аминогрупп с остаточными силанольными группами и об особенностях топографии поверхности КХМК.

Согласно данным спектроскопии ЯМР ²⁹Si и ¹³C [29–32], моделирования поверхности аминокремнезёмов методами молекулярной механики и квантовой химии [33], привитые аминогруппы взаимодействуют с силанольными группами, образуя систему

водородных связей в приповерхностном слое. Поэтому, обозначая привитые группы «Q», следует иметь в виду, что данная химическая форма представляет собой совокупность привитых аминов, по-разному взаимодействующих с остаточными кислыми силанольными группами поверхности, например,

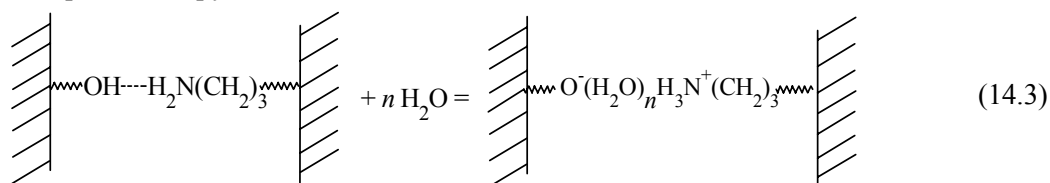


При этом на поверхности КХМК возникают арочные структуры [22, 29]:



Константу равновесия K_H нельзя считать характеристикой протонизации одних лишь аминогрупп; эта константа описывает протонизацию аминогрупп в совокупности со связанными с ними силанольными группами. Неудивительно поэтому, что константы K_H значительно ниже констант протонизации алифатических аминов в водных растворах.

Учитывая состояние реагентов в приповерхностном слое КХМК, можно объяснить и подавление эффектов энергетической неоднородности или отсутствия гомосопряжения после нагревания водных суспензий аминокремнезёмов. При прогревании суспензий приповерхностный слой насыщается водой, что неминуемо сказывается на состоянии привитых групп:



Арочная структура привитого слоя при его гидратации, по всей видимости, сохраняется, хотя и в разрыхленном виде [29]. Равновесие реакции (14.3) вновь сдвигается влево при удалении воды с поверхности сорбента. В обычных условиях реакция (14.3) протекает медленно: воздушно сухие образцы КХМК, хранившиеся вне эксикатора, лишь через 2–3 года демонстрируют те же свойства, что и сорбенты после прогревания суспензий.

Бимодальный характер функций распределения $p(\lg K_H)$ или наличие реакции гомосопряжения в модели химических реакций – следствие островковой топографии [12, 32] поверхности КХМК (рис. 14.6). На поверхности кремнезёма аминогруппы привиты неравномерно (внутри островков – плотно, вне островков плотность прививки низкая), и группы внутри островков оказывают друг на друга сильное влияние при реакциях. Для сорбента 15 с равномерной прививкой и низкой поверхностной концентрацией аминов гомосопряжение не наблюдается. Формирование островковой топографии объясняют тем, что закрепление аминогруппы создает вблизи точки иммобилизации условия, благоприятные для фиксации следующих групп [34]. Можно полагать, что при малых c_s островки на поверхности лишь формируются, и небольшие различия в микроокружении привитых аминов проявляются лишь в отличии от нуля дисперсии $\tilde{\mu}_2$ унимодальных функций распределения $p(\lg K_H)$ (привитые группы имеют неодинаковые, но близкие свойства). Только с повышением c_s отчетливо проявляются различия в свойствах аминогрупп внутри и вне островков. Внутри островков мало немодифицированных силанольных групп, образующих водородные связи с аминогруппами, и константа про

тонизации последних выше, чем у групп, находящихся вне островков. Как и следует ожидать, доля групп вне островков меньше, чем внутри них. Изменение характера функций $p(\lg K_H)$ после обработки аминокремнезёмов малыми силанизирующими реагентами также соответствует указанной интерпретации. У образцов с гидрофобизированной поверхностью уменьшается доля низкоосновных аминогрупп (табл. 14.2, рис. 14.3). Это связано с тем, что силанизирующие реагенты взаимодействуют с остаточными силанольными группами, микроокружение всех привитых аминов становится близким, а основность групп, закрепленных вне островков, приближается к основности остальных привитых аминов.

Заметим, что результаты КФХА указывают на феномен островковой топографии поверхности, но не дают информации ни о плотности прививки реагентов внутри островков, ни о размере последних. Можно лишь предположить, что концентрация аминов внутри островков принимает значение, максимально возможное для аминокремнезёмов с мономерной структурой привитого слоя – $\sim 3\text{--}6$ мкмоль/м² в зависимости от условий подготовки кремнезёма к модификации, размеров якорной группировки силана и условий синтеза КХМК [12, 34, 35]. Сведения же о размере островков остаются пока недоступными даже по итогам применения комплекса физических методов исследования КХМК [12, 35].

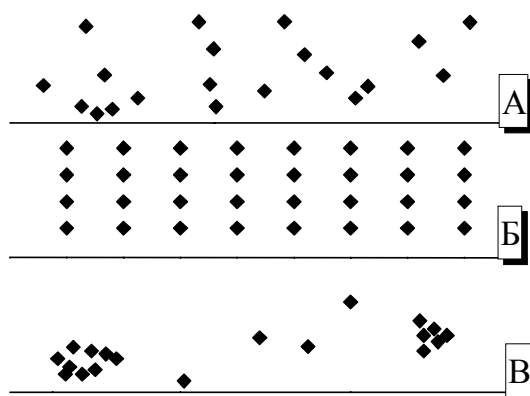


Рис. 14.6. Модели топографии поверхности КХМК.

А – случайное распределение привитых групп, Б – равномерное, В – островковое (кластерное).

Гомосопряжение привитых аминогрупп указывает на специфические свойства среды в приповерхностном слое КХМК: при его неполной гидратации создается среда, близкая по свойствам не к водным растворам, а к водно-органическим смесям (известно [36, 37], что добавка к водным растворам таких веществ, как алифатические спирты или ацетон снижает диэлектрическую проницаемость растворителя и его сольватирующую способность, способствуя гомосопряжению кислот и оснований).

Результаты КФХА указывают (табл. 14.2, 14.3), что, как и следовало ожидать, основность вторичных аминов выше, чем первичных.

Независимо от типа кремнезёма–носителя (силикагель, силохром или аэросил), наблюдается близкая к линейной зависимость $\lg K_H$ от поверхностной концентрации аминов c_s . Для КХМК с мономерной структурой привитого слоя и островковой топографии поверхности получены уравнения [23]:

$$\lg K_H = 4.62 + 0.64 \cdot c_s \quad (r = 0.88) \quad (14.4)$$

(привиты первичные амины, суспензии без нагревания до 40 °С);

$$\lg K_H = 5.59 + 0.60 \cdot c_s \quad (r = 0.97) \quad (14.5)$$

(первичные амины, суспензии прогреты до 40 °С);

$$\lg K_H = 6.53 + 0.25 c_s \quad (r = 0.94) \quad (14.6)$$

(вторичные амины).

Рост K_H с повышением c_s (с уменьшением концентрации остаточных силанольных групп) (рис. 14.7, 14.8) указывает, что эта константа является условной по отношению к концентрации силанольных групп.

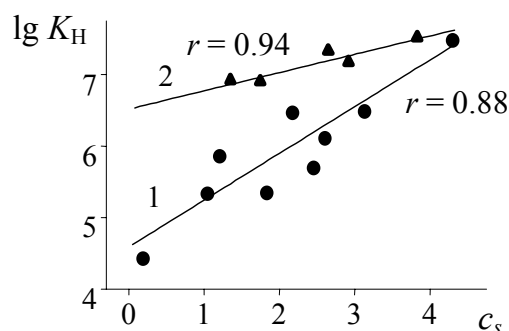


Рис. 14.7. Зависимость $\lg K_H$ от поверхностной концентрации привитых аминов (c_s) для КХМК, не прошедших цикл нагревания – охлаждения.

- 1 – кремнезёмы с привитым н-пропиламином,
2 – кремнезёмы с привитыми вторичными аминами.

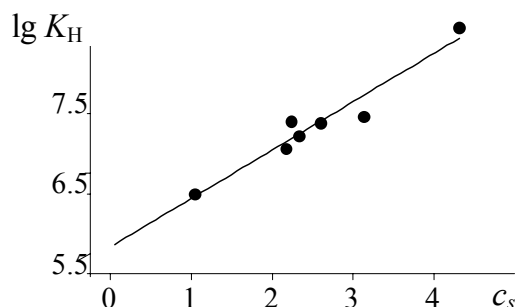


Рис. 14.8. Зависимость $\lg K_H$ от поверхностной концентрации привитых аминов (c_s) для КХМК, прошедших цикл нагревания – охлаждения.

Таким образом, на протолитические свойства аминокремнезёмов влияют:

- топография поверхности (равномерная, островковая),
- мономерное или полимерное строение привитого слоя,
- поверхностная (не удельная!) концентрация аминов,
- полная или неполная гидратация поверхностных групп.

14.1.2. Состояние противоионов в приповерхностном слое аминокремнезёмов

Сорбция ионов КХМК обязательно сопровождается переходом в приповерхностный слой эквивалентного числа противоионов. О состоянии противоионов у поверхности сорбента трудно судить по данным физических методов исследования, поскольку их применение связано с отделением сорбента от раствора, изменяющим состояние привитых реагентов. Однако полезную информацию предоставляет метод КФХА.

В простейшем варианте электростатической модели полагают, что поверхность КХМК – положительно заряженная плоскость, а противоионы находятся в диффузной части двойного электрического слоя. Согласно модели, в случае сорбции ионов на поверхности аминокремнезёмов значения $\lg K_H$ линейно уменьшаются с ростом заполнения поверхности ионами $f([M])$ (см. п. 7.2.2).

Чтобы описать состояние противоионов у поверхности немодифицированных кремнезёмов, предложены две модели – подвижных противоионов в адсорбционном слое и прочного связывания противоионов [38]. Согласно первой, противоионы спо-

собны перемещаться в пленке геля около поверхности, согласно второй – противоионы, проникая в адсорбционный слой, образуют стойкие ионные пары с заряженными центрами поверхности.

Применяя эти модели для описания ионной сорбции на поверхности аминокремнезёмов, в модели подвижных противоионов хемосорбцию ионов водорода передают уравнением реакции [16]



где A^- — противоионы. Тогда концентрационная константа равновесия

$$K_x = \frac{\overline{[\text{HQ}^+]} \cdot \overline{[\text{A}^-]}}{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [\bar{\text{Q}}]} = K_H \times \frac{\overline{[\text{A}^-]}}{[\text{A}^-]}, \quad (14.8)$$

где K_H – величина, рассчитанная по уравнению (7.5). Равновесная концентрация противоионов $[\text{A}^-] = \overline{[\text{HQ}^+]} = f([\text{H}^+]) \cdot t(\text{Q})$. Если ионная сила раствора создается 1-1 электролитом, концентрация $[\text{A}^-]$ практически совпадает с ионной силой раствора I , и выражение (14.8) переходит в

$$\lg K_H = \lg K_x - \lg f([\text{H}^+]) - \lg t(\text{Q}) + \lg I = \text{const} - \lg f([\text{H}^+]). \quad (14.9)$$

В модели прочного связывания противоионов вместо уравнения реакции (14.7) записывают [16]:



Константа равновесия этой реакции

$$\sigma = \frac{\overline{[\text{HQA}]}}{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [\bar{\text{Q}}]} = K_H / [\text{A}^-], \quad (14.11)$$

откуда $K_H = \sigma \cdot I$, а величина K_H не зависит от $f([\text{H}^+])$.

Рассмотренные модели упрощают состояние адсорбционного слоя. Его свойства описывает, скорее всего, не одна модель, а их совокупность. Но в комбинированной модели число подгоночных параметров столь велико, что она заведомо будет избыточной, и получить сколько-нибудь надежные выводы не удастся. В работе [16] решили более скромную, но и более реальную задачу: выяснили, к какому из предельных случаев ближе реальное состояние противоионов.

Если на поверхности КХМК в результате хемосорбции образуется единственный продукт, дискриминацию моделей легко визуализировать. Для этого следует построить графики зависимостей $\lg K_H$ от $f([\text{H}^+])$ и $\lg f([\text{H}^+])$. Если $\lg K_H$ – линейная функция $f([\text{H}^+])$, принимается электростатическая модель; если $\lg K_H$ линейно уменьшается с ростом $\lg f([\text{H}^+])$, то справедлива модель подвижных противоионов; если значения $\lg K_H$ от $f([\text{H}^+])$ не зависят, принимается модель прочного связывания противоионов.

При сорбции ионов H^+ аминокремнеземами с полностью гидратированной поверхностью рост $f([\text{H}^+])$ на $\lg K_H$ действительно не влияет, в силу чего следует заключить, что противоионы прочно удерживаются у заряженных центров поверхности.

Если хемосорбция ионов приводит к образованию не одного, а нескольких продуктов, выполнить дискриминацию моделей сложнее, т.к. зависимости становятся нелинейными. Дискриминируя модели, использовали следующую расчетную процедуру: для каждой из моделей вычисляли, минимизируя остаточную дисперсию (9.57), подгоночные параметры и принимали ту из моделей, для которой значение s_0^2 наименьшее.

Характерные результаты расчетов для протонирования аминокрупп в условиях неполной гидратации поверхности КХМК (образцы 9, 12 из табл. 14.1) приведены в табл. 14.4. И в этом случае лучше всего описывает данные эксперимента модель прочного связывания противоионов.

Таблица 14.4. Дискриминация моделей состояния противоионов в приповерхностном слое

| Характеристики моделей | Номер образца | |
|-----------------------------------|---------------|-------|
| | 9 | 12 |
| электростатической: | | |
| $\lg K_0$ | 8.14 | 7.35 |
| b | -1.18 | -1.21 |
| s_0^2 | 23 | 35 |
| подвижных противоионов: | | |
| $\lg K_x$ | 5.09 | 5.01 |
| $\lg K_r$ | — | 2.3 |
| s_0^2 | 8.7 | 6.0 |
| прочного связывания противоионов: | | |
| $\lg \sigma$ | 8.81 | 7.89 |
| $\lg \zeta^*$ | 2.94 | 2.7 |
| s_0^2 | 4.4 | 4.0 |

* ζ – константа равновесия реакции $\text{NH}_2 + \text{NH}_3\text{A} = (\text{NH}_2)_2\text{HA}$.

Причиной прочной фиксации противоионов у заряженных групп на поверхности КХМК считают арочную структуру привитого слоя, сохраняющуюся даже при полной гидратации поверхности [29]. Функциональные группы $-\text{NH}_3^+$ приближены к поверхности кремнезёма, а гидрофобные алкильные ножки, напротив, отдалены от нее. Как результат, свободное перемещение противоионов вдоль поверхности затруднено. Подвижность противоионов увеличивается лишь в том случае, если система водородных связей между амино- и силанольными группами разрушена. И действительно, кремнезёмы с привитыми четвертичными аммониевыми катионами $-\text{NR}_3^+$ (R – алкильные заместители) [1] или N^+ -пиридиновые соли [39] являются, в отличие от кремнезёмов с закрепленными первичными или вторичными аминами, типичными анионообменниками, рис. 14.9.

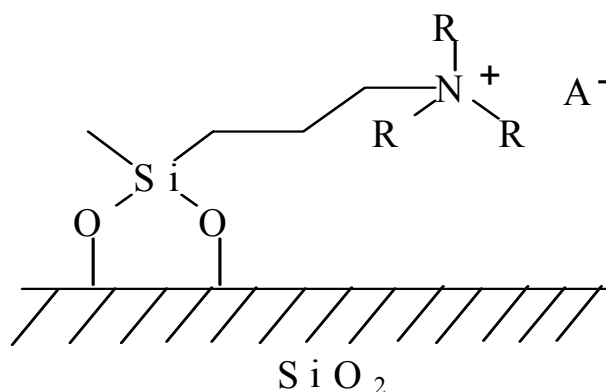


Рис. 14.9. Структура привитого слоя кремнезёма, модифицированного четвертичными аммониевыми солями.

14.1.3. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства аминокремнезёмов

Изучить влияние типа и концентрации фоновых электролитов на протолитические свойства аминогрупп на поверхности КХМК важно по двум причинам. Во-первых, для выбора оптимальных условий применения КХМК необходимо знать, какое влияние оказывает смена типа или концентрации фонового электролита на состав и ус-

тойчивость закрепленных комплексов. Во-вторых, для окончательного решения о типе энергетической неоднородности (эволюционная или биографическая), присущей образцам КХМК, варьирование внешнего солевого фона является решающим (см. п. 7.2.3, [145]).

Необходимые эксперименты выполнены в работе [27], авторы которой методом рН-метрического титрования одной навески изучили протолитические свойства нескольких аминокремнезёмов (образцы 10, 13 и 18 из табл. 14.1) при 20 °С и концентрациях фоновых электролитов NaNO_3 , KCl , Na_2SO_4 и MgSO_4 в интервале 0.05–1.00 моль/л. Результаты измерений интерпретировали в рамках моделей непрерывного распределения констант равновесия и химических реакций.

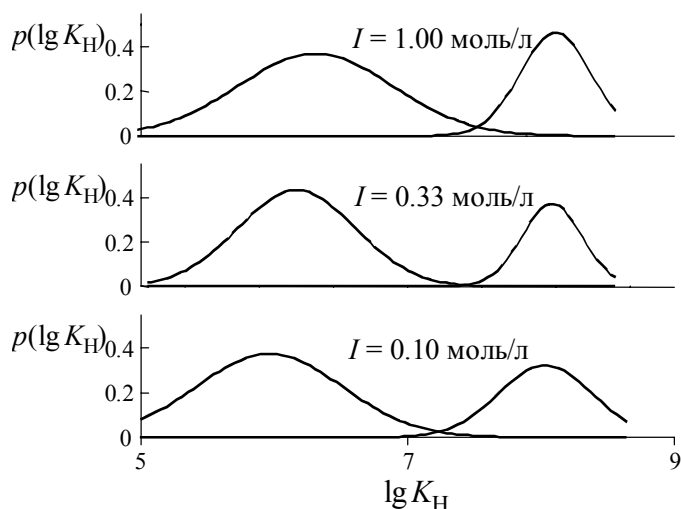


Рис. 14.10. Функции распределения привитых аминокрупп по логарифмам констант протонизации (образец 10, фоновый электролит KCl).

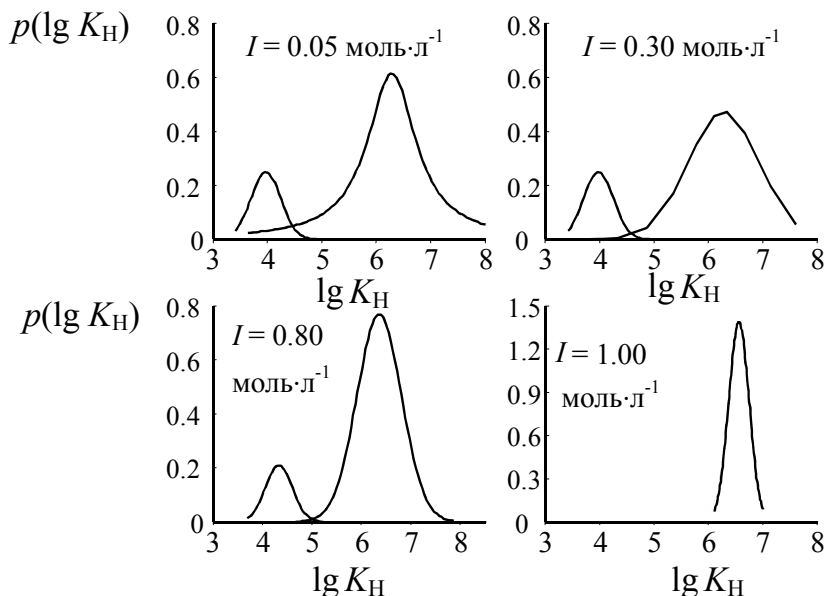


Рис. 14.11. Функции распределения привитых аминокрупп по логарифмам констант протонизации (образец 13, фоновый электролит NaNO_3).

Модель непрерывного распределения констант, как и для ранее изученных КХМК, приводит к бимодальным функциям распределения $p(\lg K_H)$, причем вид функций и доли групп различной основности почти не меняются ни с изменением фонового электролита, ни с повышением его концентрации (рис. 14.10, 14.11) [27]. Исключение составляют лишь системы с наивысшими изученными концентрациями фоновых электролитов, когда энергетическая неоднородность КХМК подавляется (подобное дейст-

вие высоких концентраций солей в растворе отмечали и ранее [15, 40, 42], указывая, что при высоких ионных силах растворов протолитические равновесия с участием закрепленных лигандов описывает единственная реакция с точечным значением константы равновесия). Таким образом, есть все основания полагать, что энергетическая неоднородность аминокремнезёмов является, главным образом, биографической, а не эволюционной и связана с островковой топографией поверхности.

Пользуясь модифицированным методом Питцера (п. 12.3), определили [27] значения термодинамических констант протонизации привитых аминогрупп (табл. 14.5). Совпадение $\lg K^T$, найденных для разных фоновых электролитов, подтверждает применимость метода и свидетельствует о правильности записи реакций хемосорбции ионов в виде (12.28), (12.31), (14.10) с учетом прочной фиксации противоионов у заряженных групп.

Таблица 14.5. Результаты аппроксимации концентрационной зависимости смешанных констант протонизации привитых аминогрупп

| № образца | Реакция | Фоновый электролит | $\lg K^T$ |
|-----------|--|---------------------------------|-------------|
| 10 | $\bar{Q}+H^++A^- = \overline{QHA}$ | NaNO ₃ | 7.42 (0.10) |
| | | KCl | 7.20 (0.07) |
| | $\bar{Q}+H^++\frac{1}{2}SO_4^{2-} = \overline{QH(SO_4)_{1/2}}$ | Na ₂ SO ₄ | 7.39 (0.04) |
| | | MgSO ₄ | 7.40 (0.18) |
| 13 | $\bar{Q}+H^++NO_3^- = \overline{QHNO_3}$ | NaNO ₃ | 7.58 (0.04) |
| 18 | $\bar{Q}+H^++NO_3^- = \overline{QHNO_3}$ | NaNO ₃ | 9.20 (0.20) |
| | $\bar{Q}+H^++\frac{1}{2}SO_4^{2-} = \overline{QH(SO_4)_{1/2}}$ | Na ₂ SO ₄ | 9.22 (0.15) |

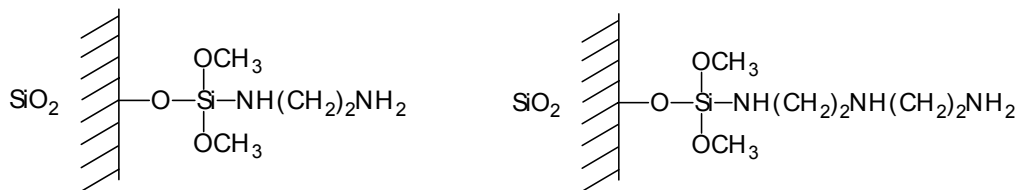
По температурной зависимости $\lg K^T$ для образца 18, предположив неизменность ΔS^0 и ΔH^0 в температурном интервале 298 – 323 К, на основе уравнения

$$\lg K^T = \frac{\Delta S^0}{2.3 R} - \frac{\Delta H^0}{2.3 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (14.13)$$

оценили [43] термодинамические параметры процесса протонизации привитых аминогрупп: $\Delta S^0 = 235 \pm 1$ Дж/моль·К, $\Delta H^0 = 23.50 \pm 0.25$ кДж/моль при коэффициенте корреляции $r = 0.9999$. Увеличение энтропии в реакции (14.10) вызвано согласованным действием двух факторов. Во-первых, протонирование аминогруппы разрыхляет арочную структуру привитого слоя [29], повышая тем самым подвижность привитых реагентов. Во-вторых, проникновение противоионов из раствора в приповерхностный слой сопровождается высвобождением нескольких молекул воды, ранее входивших в гидратную оболочку противоионов. Легко объяснить и эндотермический характер процесса (14.10): выигрыш в энергии при протонировании аминогруппы компенсируется затратой энергии на разрыв водородных связей привитых аминогрупп со слабокислыми силанольными группами поверхности КХМК. Кроме того, частичная дегидратация противоионов при переходе в приповерхностный слой является эндотермическим процессом.

14.1.4. Протолитические свойства закрепленных этилендиамина и диэтилентриамина

До сих пор мы обсуждали свойства аминов, содержащих лишь один основной центр. Интересно выяснить, изменятся ли выводы о факторах, влияющих на свойства привитых соединений, если на поверхности кремнезёма закреплены полидентатные амины. В.Н. Зайцев синтезировал [12] кремнезёмы, химически модифицированные этилендиамином (En) и диэтилентриамином (Dien)



В качестве носителя использован непористый аэросил А-200 с площадью поверхности 200 м²/г, удельные концентрации привитых молекул составили 0.59 ммоль/г (En) и 0.37 ммоль/г (Dien). Протолитические свойства привитых реагентов исследовали рН-метрическим титрованием при 20 °С навесок КХМК (метод отдельных навесок, ионный фон растворов 0.1 моль/л КNO₃) [25]. Первичные данные КФХА обработали с помощью моделей непрерывного распределения констант равновесия и химических реакций.

В первой из них по алгоритму DAC2 нашли распределение основных центров КХМК (атомов азота привитых аминов) по логарифмам констант протонизации $p(\lg K_H)$ (рис.14.12) Наличие у функции $p(\lg K_H)$ двух максимумов в случае En согласуется со ступенчатым характером присоединения ионов H⁺ к привитой молекуле. Логарифмы констант протонизации аминогрупп на образце КХМК с привитым En равны примерно 7 и 5. В то же время, логарифмы ступенчатых констант протонизации En в водных растворах равны 10.04 и 7.22 [44]. Следовательно, En, подобно монодентатным аминам, при прививке на поверхность кремнезема снижает основность, что можно объяснить взаимодействием молекул En с остаточными силанольными группами.

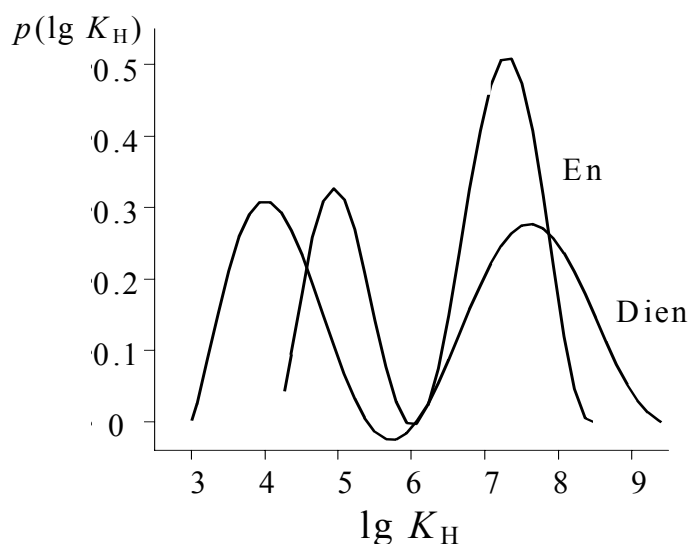


Рис. 14.12. Функции распределения привитых аминогрупп по логарифмам констант протонизации.

Наличие в случае Dien двух, а не трех максимумов у функции $p(\lg K_H)$ свидетельствует о существенном перекрытии функций распределения, отвечающих протонированию каждого из трех атомов азота в молекуле Dien, т.е. о близости ступенчатых констант протонизации привитых молекул Dien. Как и в случае En, закрепление на поверхности существенно снижает основность Dien (для неиммобилизованного Dien в водном растворе $\lg K_{H1} = 9.80$; $\lg K_{H2} = 8.74$; $\lg K_{H3} = 3.64$ [44]).

Функции распределения и в случае En, и в случае Dien широкие, что связано как с выраженной энергетической неоднородностью сорбентов, так и с перекрытием функций распределения, описывающих протонизацию отдельных аминогрупп. Полученные результаты не позволяют однозначно судить о топографии поверхности КХМК; можно лишь утверждать, что распределение привитых молекул не является равномерным.

Благодаря высокой энергетической неоднородности изученных образцов КХМК, следовало ожидать, что модель химических реакций, не учитывающая явно эту неоднородность, лишь приближенно опишет экспериментальные данные. Действительно,

для En:

$$\lg K_{H1}(En + H^+ = EnH^+) = 7.92 \pm 0.09;$$

$$\lg K_{H2}(EnH^+ + H^+ = EnH_2^{2+}) = 5.55 \pm 0.08;$$

для Dien:

$$\lg K_{H1}(Dien + H^+ = DienH^+) = 8.01 \pm 0.10;$$

$$\lg K_{H2}(DienH^+ + H^+ = DienH_2^{2+}) = 5.95 \pm 0.14;$$

$$\lg K_{H2}(DienH_2^{2+} + H^+ = DienH_3^{3+}) = 3.62 \pm 0.18.$$

Приведенные результаты подтверждают вывод о значительном снижении основности En и Dien при закреплении на поверхности кремнезёма. Полученные оценки констант протонизации En близки к полученным в работе [6] для Силохрома С-120 (удельная площадь поверхности 140 м²/г, диаметр пор 40 нм, концентрация привитого En 0.40 ммоль/г): $\lg K_{H1} = 7.7$; $\lg K_{H2} = 6.2$. Близость констант позволяет утверждать, что тип носителя (пористый или непористый) и концентрация привитого этилендиамина мало влияют на основность привитых молекул. Таким образом, основные заключения о факторах, влияющих на свойства привитых аминов (п. 14.1.1), сохраняют свою силу и в случае полидентатных аминов.

14.2. Комплексообразование закрепленных аминов с солями переходных металлов

14.2.1. Комплексы, полученные при сорбции из водных растворов

14.2.1.1. Комплексы с монодентатными аминами

В работах [5–8, 10, 14, 15, 17, 21, 22, 26] методами КФХА, электронной и ЭПР-спектроскопии исследованы процессы сорбции ионов Cu^{2+} на кремнезёмах, химически модифицированных алифатическими аминами.

При обработке изотерм сорбции $Cu(II)$ на образцах КХМК, перечисленных в табл. 14.1, в качестве свойств, аппроксимируемых моделями, выбирали [22] концентрации $[Cu^{2+}]$ в растворах после сорбции, моль/л, и/или степени заполнения поверхности КХМК ионами Cu^{2+}

$$f_{Cu} = (n(Cu) - [Cu^{2+}] \cdot V) / n(Q), \quad (14.14)$$

где V – объем водной фазы, л; n – количества вещества реагентов в системе, моль. Первичные данные КФХА интерпретировали с помощью моделей химических реакций и полидентатного связывания. По результатам моделирования установлено [22], что при хемосорбции образуются, преимущественно, комплексы $Cu(II)$ с двумя лигандами. При минимальных степенях заполнения поверхности комплексами обнаружены комплексы CuQ_3^{2+} , а при наивысших – CuQ^{2+} . Вывод о составе комплексов подтверждается результатами спектроскопических исследований [22]. В электронных спектрах образцов КХМК с сорбированными ионами $Cu(II)$ при $0.1 < f_{Cu} < 0.3$ наблюдается полоса поглощения с максимумом при 660 - 680 нм, соответствующая поглощению хромофора $[Cu(RNHR')_2(H_2O)_4]^{2+}$, где R – алкильный радикал, R' – H или алкил [45]. При $f_{Cu} \geq 0.4$ максимум поглощения находится в более длинноволновой области, что подтверждает образование комплексов $[Cu(RNHR')(H_2O)_5]^{2+}$. При $f_{Cu} < 0.1$ положение максимума поглощения отвечает строению хромофора $[Cu(RNHR')_3(H_2O)_3]^{2+}$. В спектрах ЭПР при $f_{Cu} < 0.3$ наблюдается сверхтонкая структура, спектры аксиальные, $g_{\perp} = 2.05 - 2.06$; $g_{\parallel} = 2.29 - 2.32$ [3,18], $g_e = (1/3)(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = 2.14 \pm 0.01$ [22]. Последняя величина хорошо согласуется со значением g_e для комплекса $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$

[17]. С повышением f_{Cu} СТС исчезает, а наблюдаемый ЭПР-спектр считают суперпозицией спектров двух закрепленных комплексов различного состава [7, 10].

Нагревание водных суспензий КХМК приводит к дополнительной сорбции ионов Cu^{2+} , что объясняют переходом бис-комплексов в другие продукты [22]:



При этом максимумы полос поглощения в спектрах закрепленных комплексов сдвигаются к 700 – 720 нм. Реакцию (14.15) можно объяснить тем, что происходит дополнительная гидратация поверхностных групп, разрыхляющая структуру привитого слоя. Тем самым облегчается доступ сорбируемых ионов к привитым аминогруппам. Действительно, при неполной гидратации поверхности образование комплексов $[\text{Cu}(\text{RNHR}')^{2+}]^{2+}$ затруднено, так как близость аминогрупп не позволяет двум ионам Cu^{2+} координировать две привитые группы без изменения взаимного расположения последних [22, 26]. При полной гидратации поверхности таких препятствий не возникает.

Константы устойчивости закрепленных комплексов, определенные с помощью «псевдогомогенного» варианта модели химических реакций по программам SOLEX [316] и CLINP [252, 253], приведены в табл. 14.6 [22, 26].

Таблица 14.6. Логарифмы констант устойчивости комплексов Cu(II) с закрепленными аминами при 20 °С и I = 0.1 моль/л (KNO₃)

| No об- разца | Без нагревания суспензий | | После нагревания суспензий |
|--------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | lg β_1 | lg β_2 | lg β_1 |
| | CuQ^{2+} | CuQ_2^{2+} | CuQ^{2+} |
| 1 | | Комплексов нет | |
| 2 | | 7.75 (0.05) | |
| 5 | | 7.92 (0.04) | |
| 6 | | 7.90 (0.02) | 3.93 (0.10) |
| 7 | | 7.60 (0.20) | |
| 8 | 4.07 (0.08) | 7.80 (0.03) | 5.46 (0.04) |
| 9 | | 7.83 (0.04) | |
| 10* | | 9.20 (0.10) | |
| 15 | | 7.18 (0.04) | |
| 11 | 3.68 (0.04) | | 4.11 (0.03) |
| 12 | | 7.54 (0.01) | 3.91 (0.02) |
| 13 | 4.23 (0.03) | | 4.46 (0.03) |
| 16 | | 9.03 (0.05) | |
| 18 | 4.24 (0.08) | | |
| 19 | | 8.63 (0.07) | 4.53 (0.02) |
| I | | 6.97 | |
| II | | 6.98 | |
| III | | 6.70 | |
| IV | | 8.15 | |

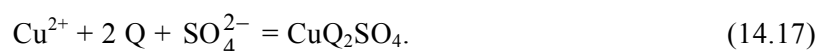
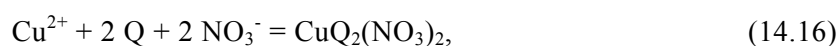
* фоновый электролит NaNO₃;

I-IV – аминокремнезёмы, изученные в работе [10]: I, II – силохромы С-80 с концентрацией привитого n-пропиламина (c_s) 0.825 и 2.66 мкмоль/м², III – силикагель КСК-1 с $c_s = 4.78$ мкмоль/м², IV – силохром С-120 с $c_s = 5.58$ мкмоль/м².

Устойчивость закрепленных комплексов не зависит от типа кремнезёма–носителя (аэросил, силикагель, силохром) и близка к устойчивости аналогов в растворе [44]. Судя по тому, что значения β_2 не зависят от концентрации привитых групп, константы устойчивости закрепленных комплексов нельзя считать условными по отношению к концентрациям аминогрупп и остаточных силанольных групп. Величины β_2 сохраняют

постоянство и при варьировании отношений масс навесок КХМК к объемам растворов. Это возможно в том случае, когда объем приповерхностного адсорбционного слоя пропорционален объему водного раствора, т.е. справедлив именно псевдогомогенный вариант модели химических реакций. Табл. 14.6 содержит результаты обработки литературных данных [10]. В этой работе константы устойчивости комплексов CuQ_2^{2+} рассчитаны в рамках модели статистических бидентатных центров. Пользуясь уравнением (6.30), мы пересчитали найденные в [10] величины в константы, соответствующие псевдогомогенному варианту модели химических реакций. Полученные таким путем значения β_2 мало отличаются от констант устойчивости других закрепленных комплексов Cu(II) .

Для того чтобы определить термодинамические константы устойчивости закрепленных комплексов, в работе [27] изучена сорбция Cu(II) аминокремнеземами (образцы 10 и 18) из растворов с различными ионными силами (NaNO_3 и Na_2SO_4). Учитывая переход в приповерхностный слой противоионов и их прочное связывание у заряженных центров, процесс хемосорбции ионов Cu^{2+} передают уравнения реакций



При аппроксимации с помощью метода Питцера концентрационных констант равновесия реакций (14.16), (14.17) получены значения $\lg K^T$, приведенные в табл. 14.7.

Таблица 14.7. Термодинамические константы устойчивости закрепленных комплексов Cu(II)

| Реакция | Фоновый электролит | $\lg K^T$ |
|------------|--------------------------|------------|
| Образец 10 | | |
| (14.16) | NaNO_3 | 12.7 (0.4) |
| | Na_2SO_4 | 13.2 (0.3) |
| Образец 18 | | |
| (14.17) | NaNO_3 | 12.7 (0.4) |

В отличие от комплексов Cu(II) , комплексы других переходных металлов изучены мало. В работе [28] по изотермам сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов (фоновый электролит 0.1 моль/л NaNO_3) при 20 °С определены константы устойчивости закрепленных комплексов ионов металлов с аминогруппами, привитыми на поверхность силикагеля (образец 10). Оказалось, что на поверхности КХМК образуются исключительно бис-комплексы MQ_2^{2+} (М – ионы металлов), а логарифмы констант их устойчивости составляют 5.49 ± 0.15 (Co), 5.44 ± 0.15 (Ni), 7.44 ± 0.11 (Zn). Легко видеть, что константы устойчивости комплексов меняются в последовательности $\text{Co} \approx \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$, соответствующей ряду Ирвинга-Уильямса. Вывод об образовании только одного вида закрепленных комплексов Ni(II) подтверждается результатами электронной спектроскопии диффузного отражения: функция Гуревича–Кубелки–Мунка

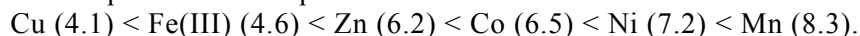
$$F = (1 - R)^2 / 2R, \quad (14.18)$$

где R – доля отраженного света, линейно зависит от концентрации сорбированного Ni(II) . При разложении спектров поглощения по Гауссовским составляющим определены максимумы полос поглощения при ~ 575 и ~ 770 нм [28]. Исходя из положений максимумов, можно предположить ромбически искаженную октаэдрическую конфигурацию хромфора.

14.2.1.2. Комплексы с этилендиамином и диэтилентриамином

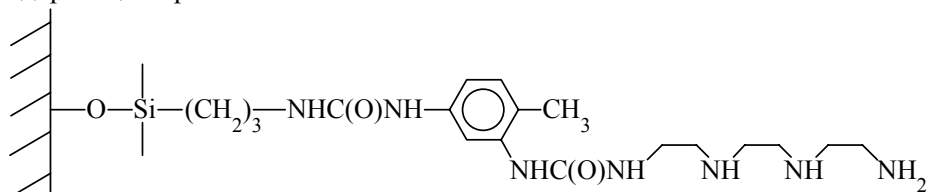
Комплексообразованию переходных металлов с закрепленными En и Dien уделялось довольно значительное внимание [6, 14, 15, 17, 21, 25, 26, 28, 50–53].

В раннем исследовании [14] получены значения pH 50%-ой сорбции ($pH_{1/2}$) ионов металлов на Силохроме С-120 с привитым En:



Можно предположить, что в такой же последовательности уменьшается термодинамическая устойчивость металлокомплексов.

Более подробно устойчивость закрепленных комплексов охарактеризована в работах [17, 25, 26, 28]. Исследовали сорбцию при 20 °С ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} из 0.1 моль/л растворов KNO_3 на образцах КХМК, охарактеризованных в п. 14.1.4 ($\text{SiO}_2\text{-En1}$, $\text{SiO}_2\text{-Dien1}$), а также на аэросиле А-175 с концентрацией Dien 0.37 ммоль/г ($\text{SiO}_2\text{-Dien2}$). В отличие от $\text{SiO}_2\text{-Dien1}$, на последнем образце в результате реакций поверхностной сборки функциональная группа закреплена с помощью малоподвижной ножки, содержащей ароматическое звено:



При исследовании сорбции ионов металлов на образцах $\text{SiO}_2\text{-En1}$, $\text{SiO}_2\text{-Dien1}$ первичными данными КФХА служили зависимости от начального состава таких свойств хемосорбционных систем, как pH, рМ водных растворов и/или концентрации сорбированного металла c_M . Результаты измерений интерпретировали в рамках модели химических реакций. Состав закрепленных комплексов, найденный при аппроксимации различных свойств равновесной системы, был одинаковым. В пределах погрешности определения совпадали и рассчитанные константы устойчивости (табл.14.8).

Таблица 14.8. Логарифмы констант устойчивости комплексов закрепленных En и Dien с ионами переходных металлов

| Ион металла (M) | $\text{SiO}_2\text{-En1}$ | | $\text{SiO}_2\text{-Dien1}$ |
|------------------|--|--|--|
| | $\lg \beta_1(\text{M}^{2+} + \text{En} = \text{MEn}^{2+})$ | $\lg \beta_1(\text{M}^{2+} + \text{HEn}^+ = \text{MHEn}^{2+})$ | $\lg \beta_1(\text{M}^{2+} + \text{Dien} = \text{MEn}^{2+})$ |
| Co^{2+} | 3.21 (0.14) | | |
| Ni^{2+} | 3.35 (0.04) | | |
| Cu^{2+} | 6.60 (0.10) | 3.69 (0.02) | 9.80 (0.10) |

Сорбция Cu^{2+} на КХМК $\text{SiO}_2\text{-En1}$ обусловлена образованием двух типов закрепленных комплексов, причем малопрочный протонированный комплекс CuHEn^{3+} не имеет аналогов в растворах, хотя для Dien подобный комплекс обнаружен [44]. У КХМК с закрепленными на поверхности этилендиаминовыми комплексами Cu^{2+} наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 630 нм. Положение максимума такое же, как у неиммобилизованных комплексов $\text{CuEn}(\text{NO}_3)_2$ [45]. Образование двух типов комплексов при сорбции Cu^{2+} образцом $\text{SiO}_2\text{-En1}$ проявляется в характере зависимости функции Гуревича – Кубелки – Мунка от c_{Cu} (рис. 14.13): наблюдается излом при c_{Cu} , соответствующей переходу от сорбции из кислых растворов ($\text{pH} \leq 5$) к сорбции из нейтральных и слабощелочных сред ($\text{pH} > 5$) [25].

Положение максимумов в электронных спектрах поглощения закрепленных комплексов Ni(II) (575 нм и 760-780 нм) не зависит от концентрации сорбированного металла c_{Ni} , а функция Гуревича–Кубелки–Мунка линейно возрастает с увеличением c_{Ni} [28]. Эти данные подтверждают вывод об образовании закрепленного комплекса только одного типа. Как и для комплекса Ni(II) с n-пропиламино, на основании положения максимумов поглощения комплексу с этилендиамином приписали [28] ромбически искаженную октаэдрическую конфигурацию хромофора [54].

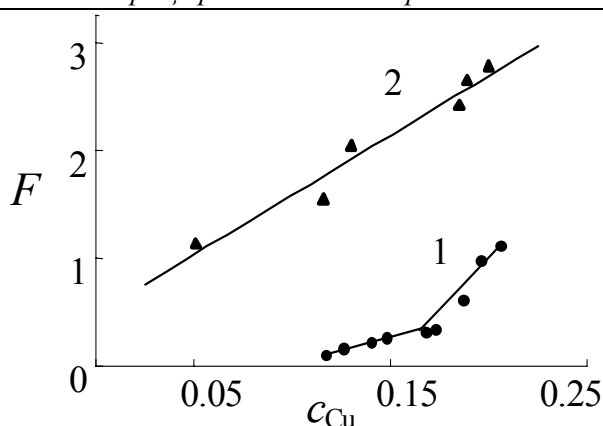
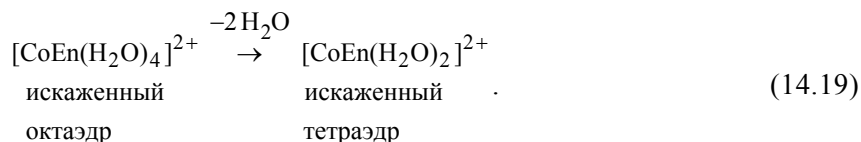


Рис. 14.13. Зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от c_{Cu} , ммоль/г. 1 – En, 2 – Dien.

Данные электронной спектроскопии позволили прийти к выводу, что на поверхности SiO_2 -En1 присутствуют закрепленные комплексы $Co(II)$ с искаженными октаэдрической (поглощение около 500 нм) и тетраэдрической (поглощение около 600 – 700 нм) конфигурациями хромофора [28]. Их сосуществование объясняли частичной дегидратацией закрепленного комплекса после его выделения:



Максимум поглощения комплекса Cu^{2+} с Dien1 приходится на 680 нм, что соответствует координации иона Cu^{2+} тремя атомами азота молекулы Dien [54]. Образование лишь одного комплекса с Dien согласуется с линейной зависимостью функции Гуревича – Кубелки – Мунка от c_{Cu} .

Устойчивость комплексов с En меняется в последовательности, соответствующей ряду Ирвинга–Уильямса, а комплексы с Dien, как и следовало ожидать, прочнее. Полученные результаты позволяют с высокой долей уверенности заключить, что при комплексообразовании и En, и Dien используют свою дентатность полностью. Уменьшение констант устойчивости комплексов при иммобилизации связывали с конкуренцией между ионами металлов и слабокислыми поверхностными силанольными группами за молекулы En и Dien, а также с необходимостью разрыва водородных связей привитых аминов с силанольными группами поверхности кремнезема [25, 28].

Иные результаты были получены при исследовании сорбции $Co(II)$ и $Cu(II)$ на образце SiO_2 -Dien2 [17, 26]: на поверхности образуются сравнительно нестойкие бис-комплексы: $\lg \beta_2(Cu^{2+} + 2\text{Dien} = [CuDien_2]^{2+}) = 5.88$; $\lg \beta_2(Co^{2+} + 2\text{Dien} = [CoDien_2]^{2+}) = 3.88$. Максимумы поглощения комплексов наблюдаются при 670-710 нм (Cu) и 600-700 нм (Co), что характерно для комплексов с искаженно-тетраэдрической конфигурацией хромофоров. Учитывая низкие константы устойчивости комплексов и координацию ионами металлов двух молекул Dien, авторы [17] предположили, что закрепленный лиганд не реализует свою максимальную дентатность.

14.2.2. Комплексы, полученные при сорбции из неводных растворов

14.2.2.1. Комплексы с монодентатными аминами

В работах [9, 17, 18, 21, 26, 51–53] экспериментально изучено влияние растворителя и природы аниона сорбируемых солей на состав, устойчивость и структуру закрепленных комплексов $Cu(II)$ и $Co(II)$ с привитыми аминами. Как и при сорбции солей из водных растворов, преимущественно образуются закрепленные бис-комплексы (табл. 14.9).

Таблица 14.9. Логарифмы констант устойчивости комплексов, закрепленных на поверхности аминокремнезёмов (псевдогомогенный вариант модели химических реакций)

| Но образца из табл. 14.1 | Сорбтив | Растворитель | c_s , мкмоль/м ² | MQ $\lg\beta_{11}$ | MQ ₂ $\lg\beta_{21}$ | MQ ₃ $\lg\beta_{31}$ |
|--------------------------|------------------------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 8 | Cu(ClO ₄) ₂ | АЦЛ | 4.31 | | 5.10 | 8.76 |
| 6 | Co(ClO ₄) ₂ | ПК | 3.13 | 1.73 | 4.06 | |
| | | АЦЛ | | | 5.59 | |
| 8 | Co(BF ₄) ₂ | ДМФ | 4.31 | | 6.03 | |
| | | АЦН | | 2.85 | 5.65 | |
| | | ПК | | | 5.13 | |
| 6 | Cu(BF ₄) ₂ | АЦЛ | 3.13 | 2.20 | 6.06 | |
| * | | АЦЛ | 2.80 | 2.82 | 5.68 | |
| 6 | Cu(ClO ₄) ₂ | МЕТ | 3.13 | | 4.99 | |
| 8 | | ПК | 3.13 | | 3.85 | |
| * | Ni(ClO ₄) ₂ | АЦЛ | 2.80 | | 5.22 | |
| 6 | | ПК | 3.13 | 1.62 | 3.66 | |

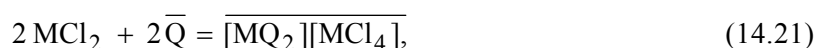
* аэросил А-175 с концентрацией привитого н-пропиламина 0.49 ммоль/г.

При построении изотерм сорбции перхлоратов металлов эксперимент планировали таким образом, чтобы обеспечить дискриминацию псевдогомогенного и гетерогенного вариантов модели химических реакций: при постоянной начальной концентрации соли (3-7 ммоль/л) варьировали навески КХМК от 0.05 г до 1 г. Оказалось [17], что выводы о составе образующихся комплексов одинаковы при использовании обоих вариантов модели, но лучшее качество аппроксимации изотерм сорбции обеспечивает гомогенный вариант.

В электронных спектрах закрепленных комплексов, полученных при сорбции Cu(BF₄)₂, наблюдается полоса поглощения, максимум которой с увеличением степени заполнения поверхности металлом смещается от 715 нм ($f_{Cu} = 0.12$) до 780 нм ($f_{Cu} = 0.56$) [17, 26]. Эту полосу приписывали *d-d* переходам в искаженном тетраэдрическом комплексе меди(II). Батохромное смещение максимума связывали с образованием при избытке в системе сорбтива смеси комплексов различного состава (см. табл. 14.9). Сосуществование на поверхности нескольких комплексов подтверждено данными ЭПР-спектроскопии: в спектрах комплексов, полученных при $f_{Cu} = 0.12$, наблюдается четкая СТС сигнала g_{\parallel} , что свидетельствует об однородности состава закрепленных координационных соединений. Спектр описывается спин-гамильтонианом с параметрами $g_{\parallel} = 2.275$; $g_{\perp} = 2.005$; $A_{\parallel} = 165$ Э [26]. При избытке же соли компоненты СТС уширяются вследствие наложения сигналов g_{\parallel} комплексов различного состава. Наличие в ИК-спектрах полос поглощения при 3400-3600 см⁻¹ позволило предположить, что наряду с аминогруппами во внутреннюю координационную сферу входят силанольные группы. Совокупность результатов КФХА и спектроскопии привела к заключению [26, 53], что сорбция Cu(BF₄)₂ описывается уравнением реакции



Нетривиальными изменениями в составе закрепленных комплексов сопровождается переход от сорбции борфторидов и перхлоратов к сорбции хлоридов металлов. В малополярных растворителях образуются комплексы с эквимольным содержанием металла и лиганда. Согласно данным электронной спектроскопии [17], во внутренней координационной сфере искаженно-тетраэдрического комплекса по-прежнему находятся две аминогруппы, а в качестве противоиона выступает комплексный анион $[\text{MCl}_4]^-$; хемосорбцию описывает уравнение реакции



где \bar{Q} – закрепленный амин. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов приведены в табл. 14.10 и 14.11 (точность определения параметров охарактеризована числом значащих цифр).

Таблица 14.10. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов CoCl_2 с н-пропиламином, закрепленным на поверхности кремнезема, в ДМФ

| Но образца из табл. 14.1 | Растворитель | $[\text{CoQ}_2][\text{CoCl}_4]$ $\lg\beta_{22}$ | CoQ_2Cl_2 $\lg\beta_{21}$ | CoQ_3Cl_2 $\lg\beta_{31}$ |
|--------------------------|--------------|--|--|--|
| 8* | ДМФ | | 6.37 | 9.82 |
| 8** | | | 6.56 | 10.12 |
| 8*** | | | 6.0 | 9.4 |
| 11 | ДМФ | | 5.78 | |
| 10 | ДМФ | | 5.44 | |
| 6 | АЦЛ | 9.37 | 5.70 | |
| 11 | АЦЛ | 8.86 | 6.08 | |
| 9 | АЦЛ | 9.77 | 6.85 | |
| 6 | АЦН | 12.77 | | |
| 6 | МЕТ | | | 8.62 |
| 10 | АЦЛ | 9.2 | 6.72 | 8.90 |

8* – навеска КХМК 0.05 г; 8** – навеска 0.10 г; 8*** – навеска 0.20 г.

Таблица 14.11. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов CuCl_2 с н-пропиламином, закрепленным на поверхности кремнезема

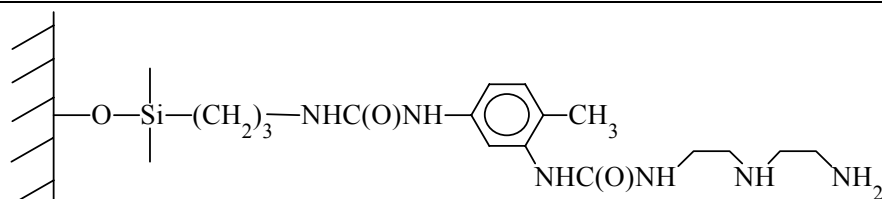
| Но образца из табл. 14.1 | $[\text{CuQ}_2][\text{CuCl}_4]$ $\lg\beta_{22}$ | CuQ_2Cl_2 $\lg\beta_{21}$ | CuQ_3Cl_2 $\lg\beta_{31}$ |
|--------------------------|--|--|--|
| 2 | 6.93 | | 9.39 |
| 5 | 8.17 | | |
| 6 | | | 8.25 |
| 7 | 7.81 | 5.89 | 9.90 |
| 8 | 7.04 | | 10.95 |

Доминирование на поверхности КХМК бис-комплексов можно связать с арочной структурой привитого слоя. При образовании бис-комплексов лиганды, прижатые к поверхности водородными связями с силанольными группами, не должны менять свое положение. Образование комплексов, во внутреннюю координационную сферу которых входит лишь один привитый лиганд, происходит с разрушением арочной структуры привитого слоя при отрыве привитых групп от поверхности. Кроме того, что этот процесс сам требует затрат энергии, с увеличением расстояния между комплексообразователем и поверхностью стабилизация комплексов за счет вхождения силанольных групп в их координационную сферу становится невозможной.

Устойчивость закрепленных комплексов не зависит от концентрации привитых аминов. При сорбции солей кобальта и меди из неводных растворителей удалось [53], пожалуй впервые в практике исследований, выявить влияние типа кремнезема-носителя на процессы комплексообразования. Особенно ярко влияние пористости кремнезема проявляется при образовании объемных комплексов MQ_3Cl_2 : при сорбции из ДМФ и МЕТ на поверхности непористых образцов 2, 5–8 такие комплексы образуются, причем константы их устойчивости высоки, а при сорбции на мезопористых образцах 10 и 11 аналогичные комплексы или не образуются вовсе, или их константы устойчивости аномально низки.

14.2.2.2. Комплексы с этилендиамином и диэтилентриамином

Важные выводы о влиянии аниона сорбируемой соли и растворителя на образование закрепленных металлокомплексов получены [17, 26] при исследовании сорбции солей кобальта(II), никеля(II) и меди(II) на поверхности ранее упоминавшегося КХМК $\text{SiO}_2\text{-Dien2}$ и на образце $\text{SiO}_2\text{-En2}$



В случае $\text{SiO}_2\text{-En}_2$ носителем служил непористый аэросил А-175, а концентрация привитых групп En составляла 0.39 ммоль/г [17]. Подобно $\text{SiO}_2\text{-Dien}_2$, этот сорбент получен методом поверхностной сборки [12, 55]. Первичными данными КФХА служили зависимости концентраций солей в растворах после сорбции и степеней заполнения поверхности КХМК ионами металлов от начального состава сорбционных систем. Равновесия моделировали в рамках псевдогомогенного варианта модели химических реакций [17]. Полезную информацию о составе и структуре комплексов предоставили также спектральные методы: ИК- и электронная спектроскопия [17]. Как и в случае моноденатных аминов, состав закрепленных комплексов зависел и от природы растворителя, и от типа аниона; обнаружены комплексы MQ_2A_2 , $[\text{MQ}_2][\text{MCl}_4]$, $[\text{MQ}][\text{MCl}_4]$, где Q – En или Dien, A – хлорид или перхлорат-ионы. Комплексы, в состав внутренней координационной сферы которых входят по два закрепленных лиганда, преобладают во всех изученных системах. Рассчитанные логарифмы констант устойчивости приведены в табл. 14.12 – 14.14 (погрешность определения параметров не превышает 0.15).

Таблица 14.12. Логарифмы констант устойчивости комплексов Cu(II) , закрепленных на поверхности $\text{SiO}_2\text{-Dien}_2$, при 25 °С [17, 26]

| A^- | Растворитель | $(\text{CuA}_2)_2\text{Dien}$ | $(\text{CuA}_2)_2\text{Dien}_2$ | $\text{CuA}_2\text{Dien}_2$ |
|------------------|--------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| ClO_4^- | АЦН | | | 5.40 |
| | АЦЛ | 6.49 | | 5.98 |
| Cl^- | АЦЛ | 4.53 | | 5.94 |
| | МЕТ | | 8.09 | 5.62 |
| | ДМФ | | | 5.33 |
| | ПК | | | 5.06 |
| | ДМСО | | | 4.81 |

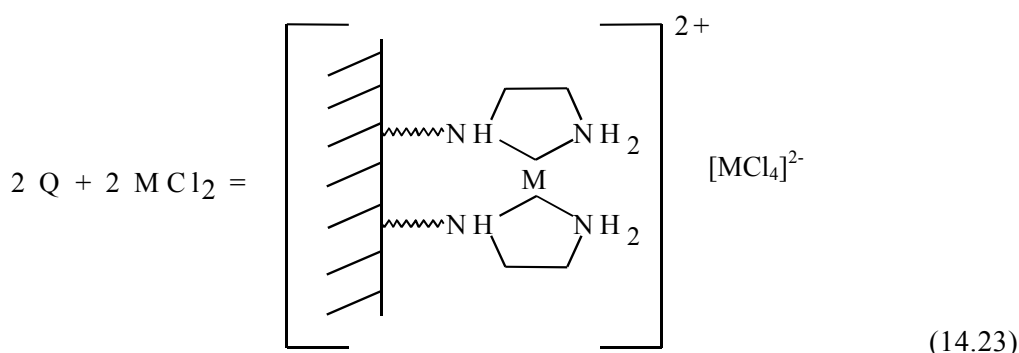
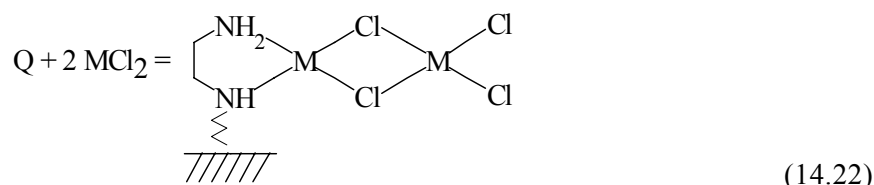
Таблица 14.13. Логарифмы констант устойчивости комплексов Co(II) , закрепленных на поверхности $\text{SiO}_2\text{-Dien}_2$, при 25 °С [17, 26]

| A^- | Растворитель | $(\text{CoA}_2)_2\text{Dien}$ | $(\text{CoA}_2)_2\text{Dien}_2$ | $\text{CoA}_2\text{Dien}_2$ |
|------------------|--------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| ClO_4^- | АЦН | | | 5.84 |
| | АЦЛ | | | 4.99 |
| Cl^- | АЦН | 6.20 | 9.60 | 5.69 |
| | АЦЛ | | 8.76 | 5.65 |
| | МЕТ | | | 4.65 |
| | ДМФ | | | 4.64 |
| | ПК | | | 4.07 |
| | ДМСО | | | 4.15 |

Таблица 14.14. Логарифмы констант устойчивости комплексов CuCl_2 и CoCl_2 , закрепленных на поверхности $\text{SiO}_2\text{-En}_2$, при 25 °С [17, 26]

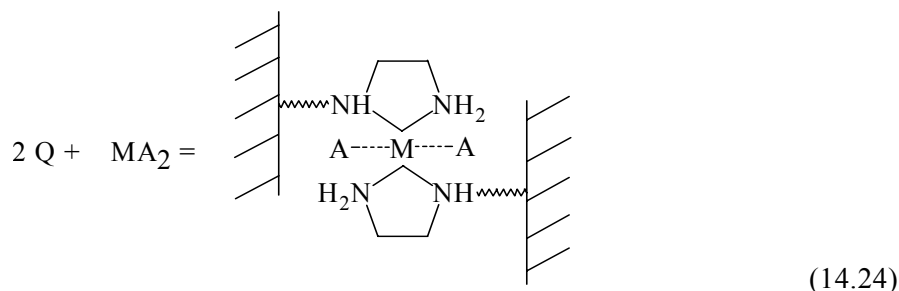
| Растворитель | $(\text{CuCl}_2)_2\text{En}_2$ | CuCl_2En_2 | $(\text{CoCl}_2)_2\text{En}_2$ | CoCl_2En_2 |
|--------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| АЦН | 9.56 | | 8.57 | |
| АЦЛ | 6.56 | 5.07 | 7.39 | 5.28 |
| ПК | 7.19 | 4.98 | | |
| МЕТ | | 4.80 | | 3.34 |
| ДМСО | | 4.12 | | 3.40 |
| ДМФ | | 3.88 | | 4.06 |

Связывание солей металлов привитыми En и Dien происходит подобным образом. Но для сорбента SiO₂-Dien2 объем полученной информации больше. Поэтому охарактеризуем выявленные закономерности на примере комплексов с Dien. Комплексы с молярными соотношениями M:Dien = 2:1 и 1:1 образуются лишь в ацетоне, ацетонитриле и метаноле и только при сорбции хлоридов. Очевидно, что хлорид-ионы участвуют в формировании внутренней координационной сферы. Учитывая, что в электронных спектрах наблюдается полоса поглощения при ~1000 нм, присущая тетрахлоранионам, процесс хемосорбции описали [17] уравнениями реакций:



Поскольку ион ClO₄⁻ мостиковыми свойствами не обладает и не способен к образованию анионных металлокомплексов, то не удивительно, что при сорбции перхлоратов подобные комплексы не образуются. Переход от АЦН и АЦЛ к растворителям с более выраженной сольватирующей способностью разрушает хлорокомплексы. Как и следовало ожидать, комплексы Cu(II) прочнее комплексов Co(II).

В противоположность комплексам (MA₂)₂Dien и (MA₂)₂Dien₂, комплексы MA₂Dien₂ образуются при сорбции как хлоридов, так и перхлоратов металлов практически из всех изученных растворителей (табл. 14.12, 14.13). Комплексы меди(II) более прочные, что отвечает общим закономерностям устойчивости аминоккомплексов. В спектрах поглощения комплексов Cu(II) максимум поглощения наблюдается при 670-710 нм, что характерно для искаженно-тетраэдрического окружения иона меди [54]. Все вышеизложенное позволило предложить следующую схему реакции комплексообразования [17]



Удалось построить простые корреляционные соотношения, связывающие свойства растворителей с константами устойчивости закрепленных комплексов (табл. 14.15) [56], причем характер полученных зависимостей не противоречит ни обычным представлениям о влиянии растворителя на константы устойчивости комплексов в растворах, ни сделанному ранее выводу об определяющем влиянии диэлектрической проницаемости и донорных свойств среды на устойчивость закрепленных комплексов [57].

Таблица 14.15. Корреляционные уравнения, описывающие влияние свойств растворителя на устойчивость закрепленных комплексов Co(II) и Cu(II) с Dien

| Co(II) | | Cu(II) | |
|--|------|---|------|
| Уравнение | r | Уравнение | r |
| $\lg \beta_{21} = 5.11 + 5.43/\varepsilon - 0.015 \cdot \varepsilon$ | 0.82 | $\lg \beta_{21} = 6.01 + 6.325/\varepsilon - 0.015 \cdot \varepsilon$ | 0.80 |
| $\lg \beta_{21} = 5.30 - 0.058 \cdot \varepsilon \cdot DN$ | 0.88 | $\lg \beta_{21} = 6.50 - 0.046 \cdot \varepsilon \cdot DN$ | 0.83 |

DN – нормализованные донорные числа Гутмана, ε – диэлектрическая проницаемость чистого растворителя, r – коэффициент корреляции.

Устойчивость комплексов в растворах увеличивается с ростом дентатности лигандов. Так, логарифмы констант устойчивости комплексов CuL_2^{2+} , где L – метиламин, этилендиамин, диэтилентриамин, в водных растворах при 25 °C соответственно равны 7.51; 19.5; 21.2 [44]. При комплексообразовании на поверхности КХМК, полученных методом поверхностной сборки, указанная закономерность не выполняется: закрепленные комплексы Dien лишь немногим прочнее комплексов En. Ранее (см. п. 14.2.1.2) уже отмечалось, что, возможно, закрепленный Dien не полностью использует свою дентатность, и строение координационных узлов комплексов на SiO_2 -En2 и SiO_2 -Dien2 одинаково. Дополнительный аргумент в пользу высказанного предположения предоставили результаты кластерного анализа массива данных о константах устойчивости закрепленных комплексов MA_2Q_2 , где Q – закрепленные Dien2 и бидентатные лиганды – En2, 2- и 8-аминометилхинолин (2-AMX и 8-AMX) [26]. Классификации подлежали четыре сорбента, а их численными признаками служили логарифмы констант устойчивости в АЦЛ, ПК, ДМФ, ДМС и воде. Иерархическое дерево, полученное при использовании алгоритма, описанного в п. 13.3, показано на рис. 14.14. Легко убедиться, что сорбенты SiO_2 -En2 и SiO_2 -Dien2 образуют один кластер.

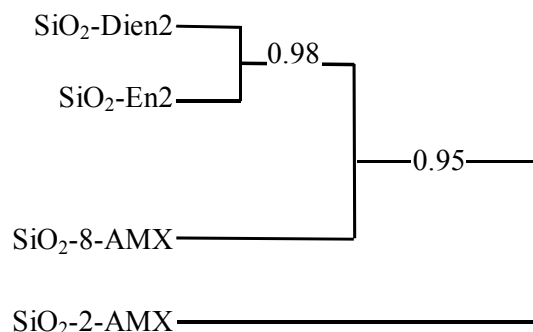


Рис. 14.14. Результаты классификации КХМК с привитыми лигандами различной дентатности. Указаны средние значения функций принадлежности объектов кластерам.

Существенное влияние конформационной подвижности ножки на свойства закрепленных лигандов и комплексов подтверждается и данными [55, 58]. Так, при сорбции борфторида меди(II) на образце КХМК с привитым Dien, полученном силанизацией кремнезема (ножка – конформационно подвижный алкил), образуются комплексы Cu(II) с двумя молекулами Dien с конфигурацией хромофора CuN_6 (максимум полосы поглощения при 660 нм, параметры спин-гамильтониана ЭПР спектра $g_{||} = 2.24$, $A_{||} = 175$ Э), причем спектральные свойства комплексов при введении в систему ацидолигандов не меняются. Таким образом, координационная сфера закрепленного комплекса полностью заполнена атомами азота Dien, т.е. дентатность Dien использована полностью.

Итак, важнейшими особенностями комплексообразования с участием привитых аминов следует считать:

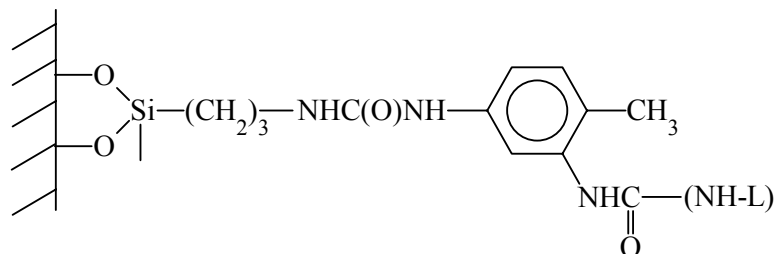
- преимущественное образование бис-комплексов;
- близость констант устойчивости закрепленных комплексов и аналогов в растворах;
- влияние гидратации приповерхностного слоя на состав комплексов;
- зависимость состава и устойчивости комплексов от конформационной подвижности ножки;
- прочную фиксацию противоионов у заряженных центров поверхности.

Глава 15. Протолитические и комплексообразующие свойства кремнезёмов, химически модифицированных азотсодержащими гетероциклами

Сорбционные свойства кремнезёмов, химически модифицированных азотсодержащими гетероциклами: 1,10-фенантролином (phen), 2,2'-дипиридиллом (bipy), 2- и 8-аминометилхинолинами (2-AMX и 8-AMX), 8-оксихинолином, бензимидазолом, 2-меркаптобензимидазолом, 2- и 4-аминопиридинами), состав, структура и термодинамическая устойчивость соответствующих закрепленных металлокомплексов подробно охарактеризованы в монографии [26]. Это позволяет нам в данной работе остановиться лишь на тех аспектах, которые важны для построения корреляционных уравнений, позволяющих количественно описывать и предсказывать константы устойчивости закрепленных комплексов.

15.1. Кремнезём, модифицированный 2-аминометилхинолином: протолитические свойства и сорбция ионов переходных металлов из водных растворов

Сорбент SiO₂-2-AMX



где L – 2-метилхинолин, был получен методом поверхностной сборки при последовательной химической модификации исходного аминокремнезема [12]. Носителем служил аэросил А-175, удельная концентрация 2-AMX составляла 0.36 ммоль/г. Протолитические свойства 2-AMX исследовали рН-метрическим титрованием при 20 °С суспензий КХМК в водных растворах NaCl, KCl, NaNO₃, Na₂SO₄ или MgSO₄ раствором хлорводородной кислоты [59]. Обработка первичных данных КФХА с помощью модели химических реакций показала, что привитый 2-AMX ведет себя как одноосновное слабое основание, а протонизация 2-AMX, подобно алифатическим аминам, сопровождается гомосопряжением привитых лигандов. Рассчитанные константы равновесия (смешанные K_H и концентрационные K_T) приведены в табл. 15.1. Величины $\lg K_H$ близки к значению 4.94, сообщаемому в работе [60] для хинолина. Вероятно, ион водорода присоединяется к атому азота в хинолиновом ядре, а основность второго атома подавлена из-за его вхождения в амидную группировку. Реакция гомосопряжения, не характерная для хинолинов в растворах [60], учитывает латеральные взаимодействия привитых групп. Поскольку средняя поверхностная концентрация привитых молекул 2-AMX низка, необходи-

мость дополнять в моделях протонизацию реакцией гомосопряжения указывает на островковую топографию поверхности КХМК. Очевидно, этот тип топографии, возникший еще на стадии силанизации кремнезема, сохраняется при последующей химической модификации аминокремнезема. Хотя константы протонизации привитого 2-АМХ и хинолина в растворе близки, при добавлении в системы с эквимольным содержанием этих реагентов одинаковых количеств вещества сильной кислоты равновесные значения рН выше в случае 2-АМХ (рис. 15.1). Этот парадокс кажущийся: в случае 2-АМХ вследствие реакции гомосопряжения происходит дополнительное (по сравнению с хинолином) связывание H^+ , и величины рН, при которых привитые лиганды уже заметно протонированы, выше, чем в случае неиммобилизованного аналога.

Таблица 15.1. Логарифмы констант равновесия реакций с участием 2-АМХ

| Параметр | Концентрация фонового электролита $NaNO_3$ в растворе, моль/л | | | | | |
|-------------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.5 | 0.75 | 1 |
| $lg K_H$ | 4.98±0.04 | | | 4.91±0.06 | 4.66±0.06 | 4.96±0.04 |
| $lg K_G$ | 3.71±0.05 | | | 3.37±0.07 | 3.69±0.06 | 3.28±0.06 |
| $lg K_H + lg K_G$ | 8.69±0.06 | 8.39±0.10 | 8.15±0.12 | 8.28±0.08 | 8.35±0.08 | 8.24±0.10 |
| Параметр | Концентрация фонового электролита $NaCl$ в растворе, моль/л | | | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 | | |
| $lg K_H$ | 4.47±0.03 | 4.44±0.05 | 4.48±0.04 | 4.80±0.05 | | |
| $lg K_G$ | 3.73±0.04 | 3.90±0.09 | 3.83±0.07 | 3.63±0.10 | | |
| $lg K_H + lg K_G$ | 8.20±0.07 | 8.34±0.06 | 8.31±0.05 | 8.43±0.08 | | |
| Параметр | Концентрация фонового электролита KCl в растворе, моль/л | | | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 | | |
| $lg K_H$ | | | 3.63±0.12 | 3.0±0.4 | | |
| $lg K_G$ | | | 3.92±0.18 | 4.6±0.5 | | |
| $lg K_H + lg K_G$ | 7.67±0.08 | 7.64±0.07 | 7.55±0.08 | 7.63±0.06 | | |
| Параметр | Концентрация фонового электролита Na_2SO_4 в растворе, моль/л | | | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 | | |
| $lg K_H$ | 5.04±0.03 | 5.11±0.03 | 5.60±0.03 | 5.61±0.05 | | |
| Параметр | Концентрация фонового электролита $MgSO_4$ в растворе, моль/л | | | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 | | |
| $lg K_H$ | 4.61±0.05 | 4.72±0.03 | 5.05±0.05 | 5.10±0.05 | | |
| $lg K_G$ | 3.61±0.10 | 3.43±0.08 | 3.22±0.14 | 2.97±0.18 | | |
| $lg K_H + lg K_G$ | 8.22±0.07 | 8.16±0.07 | 8.27±0.12 | 8.06±0.15 | | |

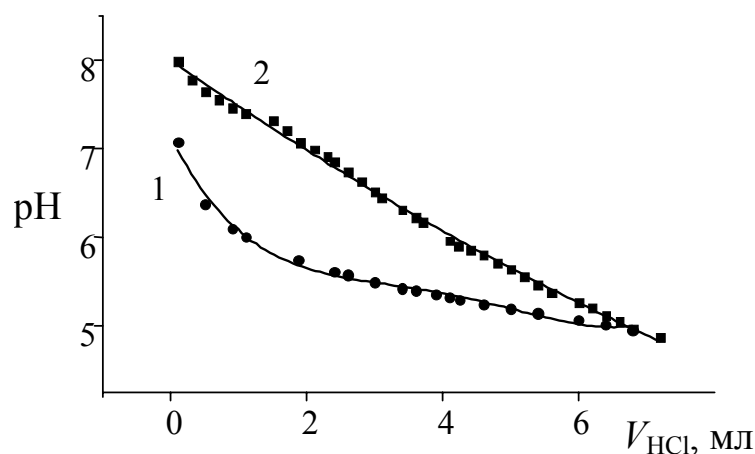


Рис. 15.1. Кривые титрования водного раствора хинолина (1, расчет) и суспензии SiO_2 -2-АМХ (2, эксперимент). $V = 20$ мл, концентрации хинолина и 2-АМХ 3.62 ммоль/л, титрант – раствор HCl с концентрацией 5.17 ммоль/л.

Оценивание энергетической неоднородности образца 2-АМХ также приводит к выводу об островковом заполнении поверхности привитыми группами. Расчет функции распределения молекул 2-АМХ по логарифмам констант их протонизации $p(\lg K_H)$ обнаруживает группы с большей и меньшей основностью (рис. 15.2). Поскольку варьирование ионной силы раствора мало влияет на характер функций распределения, вклад электростатических взаимодействий в формирование энергетической неоднородности КХМК мал, а доминируют эффекты биографической неоднородности. У лигандов, находящихся внутри островков (их доля 40 – 45 %), значения $\lg K_H$ лежат в интервале 5 – 7, а у остальных групп – в интервале 4 – 5.5.

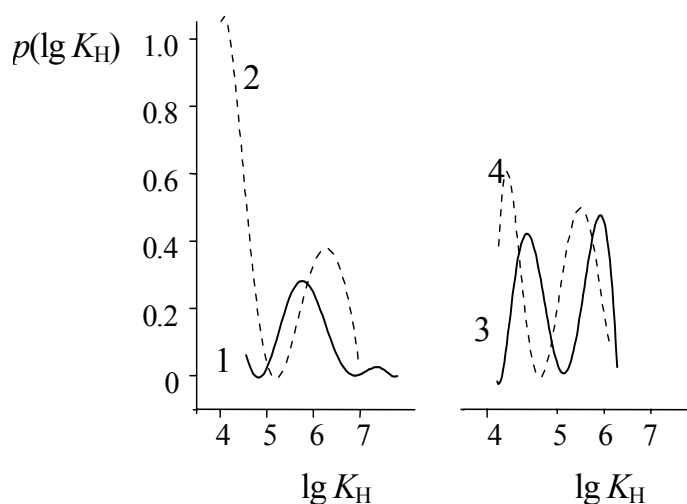


Рис. 15.2. Функции распределения привитых групп 2-АМХ по логарифмам констант протонизации $p(\lg K_H)$. Концентрации NaNO_3 в растворе: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 0.75; 4 – 1 моль/л.

Присутствие в растворах 1-1 электролитов NaCl , NaNO_3 или KCl примерно одинаково сказывается на протолитических свойствах 2-АМХ, лишь в случае KCl константы протонизации несколько ниже. При замене 1-1 электролитов на 1-2 электролит Na_2SO_4 модель равновесий меняется: не обнаруживается реакция гомосопряжения, а константы протонизации K_H увеличиваются на порядок. Причину этого усматривали [26, 59] в существенно большей гидратации сульфат-иона по сравнению с однозарядными анионами. Переходя из раствора в приповерхностный слой, сульфат-ионы сохраняют почти всю гидратную оболочку и, как результат, надежно экранируют привитые группы 2-АМХ друг от друга. 2-2 электролит MgSO_4 занимает промежуточное положение между 1-1 электролитами и сульфатом натрия: в моделях проявляется реакция гомосопряжения, хотя и с более низкими константами равновесия, чем в случае 1-1 электролитов, а константы протонизации, напротив, имеют более высокие значения. Можно сделать вывод, что замена в фоновом электролите ионов Na^+ на ионы Mg^{2+} уменьшает влияние сульфат-ионов на привитые реагенты. Это, по всей вероятности, связано с тем, что ионы Mg^{2+} , имеющие сравнительно высокий заряд и сосредоточенные в диффузной части двойного электрического слоя, затрудняют проникновение сульфат-ионов к поверхности КХМК и ослабляют их экранирующее действие.

Кардинальные отличия во влиянии электролитов различной природы на свойства закрепленных реагентов обнаружены и при исследовании комплексов 2-АМХ с ионами Cu^{2+} [26, 59]. Равновесия комплексообразования описали с помощью модели химических реакций (табл. 15.2). Обнаружено, что при сорбции Cu(II) из растворов, солевой фон в которых создан 1-1 электролитами NaCl и NaNO_3 , на поверхности КХМК образуются, преимущественно, бис-комплексы CuQ_2^{2+} (выход комплексов эквимолярного состава CuQ_2^{2+} не превышает 10 % от общей концентрации ионов металла в системе). Образование бис-комплексов возможно только при островковом заполнении поверхности привитыми лигандами. Как и при образовании комплексов Cu(II) с алифатическими

аминами, anomalно низкая устойчивость комплексов CuQ^{2+} связана с тем, что они образуются лишь при существенном изменении взаимного расположения лигандов, требующем разрушения системы водородных связей в приповерхностном слое [61] (ср. рис. 15.3 и 15.4).

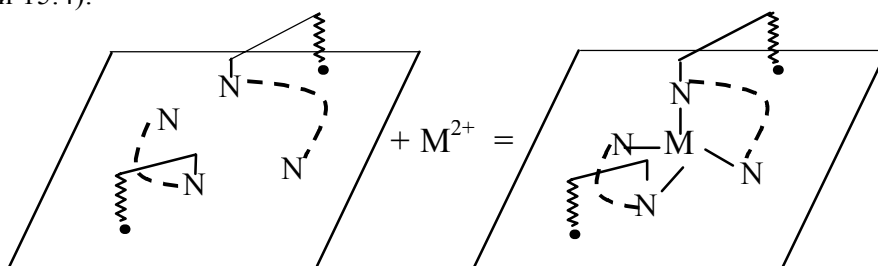


Рис. 15.3. Схема образования закрепленного бис-комплекса без изменения взаимного расположения лигандов.

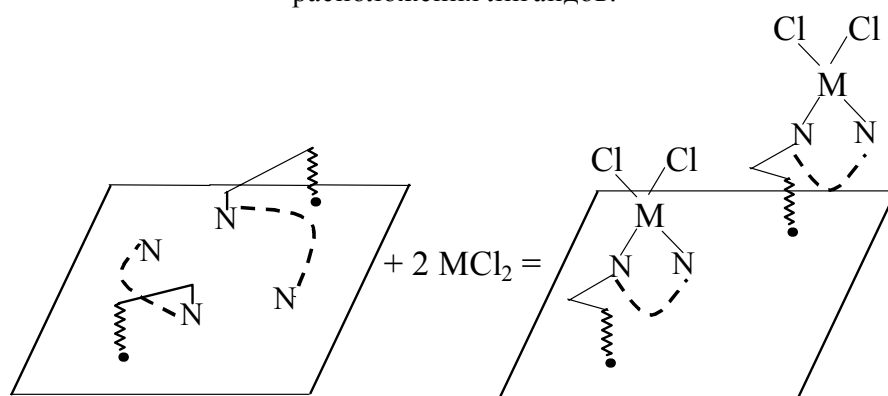


Рис. 15.4. Необходимость изменения взаимного расположения лигандов при образовании закрепленных комплексов эквимольного состава.

В случае фонового электролита Na_2SO_4 бис-комплексы на поверхности не образуются, поскольку, как и в случае протолитических равновесий, сульфат-ионы экранируют закрепленные лиганды друг от друга. Переход от Na_2SO_4 к MgSO_4 ослабляет экранирующее действие сульфат-ионов, вследствие чего наблюдается образование бис-комплексов, хотя и с меньшим выходом, чем при использовании 1–1 электролитов.

Таблица 15.2. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов Cu(II) и 2-AMX

| Параметр | Концентрация NaNO_3 в растворе, моль/л | | | |
|--|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 |
| $\lg \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{Q} = \text{CuQ}^{2+})$ | $\sim 2.7 \pm 0.4$ | 3.38 ± 0.06 | $\sim 2.9 \pm 1.4$ | $\sim 3.3 \pm 0.4$ |
| $\lg \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Q} = \text{CuQ}_2^{2+})$ | 6.50 ± 0.10 | 6.7 ± 0.2 | 7.49 ± 0.11 | 7.56 ± 0.09 |
| Параметр | Концентрация NaCl в растворе, моль/л | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 |
| $\lg \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{Q} = \text{CuQ}^{2+})$ | $\sim 3.5 \pm 0.5$ | $\sim 3.0 \pm 0.6$ | $\sim 3.2 \pm 0.5$ | $\sim 3.0 \pm 0.7$ |
| $\lg \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Q} = \text{CuQ}_2^{2+})$ | 7.64 ± 0.10 | 7.2 ± 0.25 | 6.97 ± 0.11 | 7.10 ± 0.11 |
| Параметр | Концентрация Na_2SO_4 в растворе, моль/л | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 |
| $\lg \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{Q} = \text{CuQ}^{2+})$ | 4.13 ± 0.09 | 4.54 ± 0.07 | 4.10 ± 0.09 | 3.88 ± 0.10 |
| Параметр | Концентрация MgSO_4 в растворе, моль/л | | | |
| | 0.1 | 0.27 | 0.33 | 0.43 |
| $\lg \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{Q} = \text{CuQ}^{2+})$ | 3.82 ± 0.05 | 3.56 ± 0.08 | 3.60 ± 0.10 | 3.28 ± 0.05 |
| $\lg \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Q} = \text{CuQ}_2^{2+})$ | $\sim 8.0 \pm 0.5$ | $\sim 7.6 \pm 0.3$ | | $\sim 6.6 \pm 0.6$ |

Помимо комплексов Cu(II), изучено образование комплексов Co(II), Ni(II), Mn(II) и Cd(II) с привитыми группами 2-AMX. При концентрации фонового электролита NaCl 0.1 моль/л на поверхности КХМК образуются бис-комплексы с логарифмами констант устойчивости 6.3 ± 0.2 (Co); 6.8 ± 0.2 (Ni); 6.6 ± 0.3 (Mn) и 6.7 ± 0.2 (Cd). Константы устойчивости меняются в последовательности $Co < Ni < Cu > Mn$, соответствующей ряду Ирвинга–Уильямса.

О строении закрепленных комплексов судили по их электронным спектрам (рис. 15.5). В спектрах комплексов Cu(II) присутствуют три полосы поглощения – одна в ультрафиолетовой области и две в видимой с максимумами при 540 нм и 655 нм. Судя по положению максимумов поглощения, хромофор имеет искаженно-октаэдрическую конфигурацию. Максимумы полос поглощения закрепленных комплексов Co(II) приходятся на 550 и 760 нм (рис. 15.3), что характерно для низкоспиновых аксиально искаженных комплексов Co(II) [54].

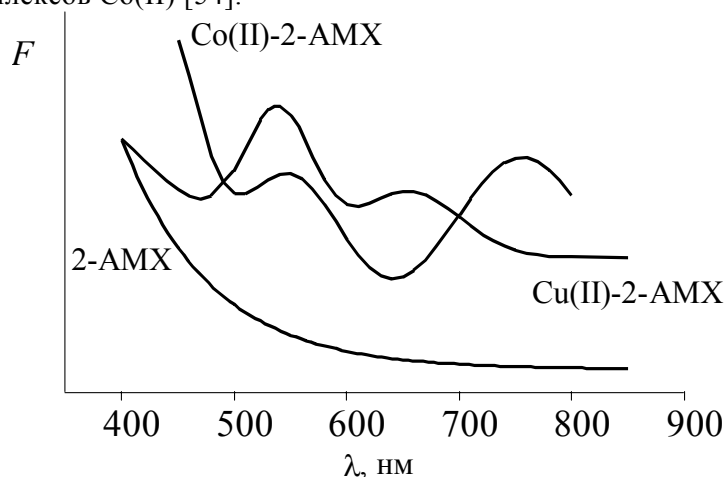
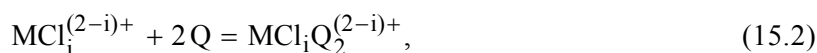
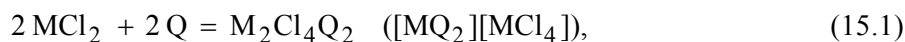


Рис. 15.5. Спектры поглощения сорбента SiO₂-2-AMX в отсутствие и в присутствии сорбированных ионов металлов.

Таким образом, на протолитические и комплексообразующие свойства 2-аминометилхинолина, привитого на поверхность кремнезема, определяющее влияние оказывают островковая топография поверхности КХМК, приводящая к выраженной энергетической неоднородности сорбента, а также тип фонового электролита водного раствора.

15.2. Влияние растворителей и анионов сорбируемых солей на состав и устойчивость комплексов переходных металлов с 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридиллом, 2- и 8-аминометилхинолинами, закрепленными на поверхности аэросила

Комплексообразующие кремнезёмы, модифицированные 2,2'-дипиридиллом (0.125 ммоль/г), 1,10-фенантролином (0.25 ммоль/г), 8-AMX (0.42 ммоль/г), были получены по схеме поверхностной сборки и имели то же строение, что и SiO₂-2-AMX (см. п. 15.1). В работах [26, 61–65] подробно изучены процессы комплексообразования при сорбции хлоридов меди(II) и кобальта(II) и тетрафторбората никеля(II) из водных и неводных растворов на поверхности этих образцов КХМК. Как и в случае закрепленных En2 и Dien2, при сорбции хлоридов образуются комплексы двух типов:



где Q – гетероциклические лиганды, $i = 2$ при сорбции солей из растворов в АЦН, АЦЛ, ПК; $i = 0$ – при сорбции из ДМС и воды; $i = 0, 1, 2$ – при сорбции из ДМФ и МЕТ. Комплексы $[MQ_2][MCl_4]$ наиболее устойчивы в АЦН, АЦЛ, ПК, а комплексы $MCl_iQ_2^{(2-i)+}$ – в ДМФ, ДМС и воде. В АЦН при избытке в растворе солей металла наряду с комплексом $[MQ_2][MCl_4]$ образуется и комплекс $[MQ][MCl_4]$. Так как анион BF_4^- не образует анионных комплексов, то сорбция $Ni(BF_4)_2$ из всех растворителей приводит к образованию $NiQ_2(BF_4)_2$, а комплексы, аналогичные продуктам реакций (15.1), не образуются ни в каких растворителях. Выводы о составе комплексов и заключения о строении их координационных сфер подтверждены данными ЭПР- и электронной спектроскопии [26, 62, 65].

Логарифмы констант устойчивости комплексов $[MQ_2][MCl_4]$ ($\lg \beta_{22}$) и $MCl_iQ_2^{(2-i)+}$ ($\lg \beta_{21}$) приведены в табл. 6.2 – 6.5 (для комплексов 2-АМХ и 8-АМХ), и в публикациях [26, 64, 65] (для комплексов с *biru* и *phen*). В согласии с общими принципами координационной химии, комплексы *phen* прочнее комплексов *biru*, а комплексы 2-АМХ устойчивее, чем 8-АМХ; константы устойчивости комплексов увеличиваются в последовательности $Co < Ni < Cu$, представляющей собой часть ряда Ирвинга–Уильямса.

При исследовании комплексообразования ионов металлов с азотсодержащими гетероциклами подтверждается ранее сделанный вывод (см. п. 14.2.2.2) о влиянии природы аниона сорбируемой соли на состав закрепленных комплексов. Если анион обладает мостиковыми свойствами и склонен к образованию анионных металлокомплексов, то в слабосольватирующих растворителях связывание иона металла привитыми лигандами сопровождается переходом в приповерхностный слой другого иона металла в составе анионного металлокомплекса. Еще отчетливее, чем при образовании комплексов ионов металлов с алифатическими аминами, обнаруживает себя тенденция к образованию на поверхности КХМК бис-комплексов. Константы устойчивости закрепленных комплексов на несколько порядков ниже констант устойчивости аналогов в растворе, причем при закреплении снижается различие в устойчивости комплексов с разными лигандами. Очевидно, большой объем и малая подвижность ножки, связывающей лиганды с поверхностью, создают серьезные стерические препятствия для комплексообразования.

Полезным результатом мы считаем количественную оценку влияния свойств растворителей на константы устойчивости закрепленных комплексов, тем более что найденные соотношения отличаются от тех, которые описывают влияние растворителей на комплексообразование в растворах.

При поиске корреляционных соотношений в качестве элементов корреляционного поля (X) выбрали такие характеристики растворителей, как нормализованные донорные числа Гутмана (DN) [66], нормализованные акцепторные числа в шкале Димрота–Райхардта (E^N) [67], диэлектрические проницаемости (ϵ) и дипольные моменты молекул, а в качестве результирующих переменных (Z) – логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов, численные значения которых соответствовали выражению равновесных концентраций реагентов в шкале молярных долей (отмечены символом *). Такой пересчет необходим, чтобы корректно сравнивать устойчивость комплексов в различных растворителях [67]. Методами всех регрессий и исключаящей регрессии [68] строили [56, 65] линейные по подгоночным параметрам регрессионные уравнения

$$Z = \varphi(X_i \diamond X_k \diamond X_l \dots) \quad (15.3)$$

где X_i, X_k, X_l – элементы корреляционного поля, \diamond – элементарная арифметическая операция или элементарная математическая функция, оставляя для содержательного анализа те уравнения, для которых коэффициент множественной корреляции $r > 0.7$ (при таком r больше половины дисперсии Z обусловлено изменением X). Наилучшие регрессионные уравнения, описывающие устойчивость $MCl_iQ_2^{(2-i)+}$ (M – Co, Cu) имеют вид

$$\lg\beta_{21}^* = a + b \cdot E^N, \quad (15.4)$$

где a и b – регрессионные коэффициенты (табл. 15.3). Устойчивость комплексов $[MQ_2][MCl_4]$ высока в растворителях с низкими донорными и акцепторными свойствами, а зависимость $\lg\beta_{22}^*$ от свойств растворителей удовлетворительно описывают (см. табл. 15.3) уравнения

$$\lg\beta_{22}^* = g + k \cdot (DN \cdot E^N). \quad (15.5)$$

Корреляционные зависимости (15.4), (15.5) характеризуют влияние дипольных апротонных растворителей, тогда как константы устойчивости комплексов, полученных при сорбции солей из воды и метанола, как правило, значительно отличаются от величин, предсказанных по уравнениям (15.4) и (15.5).

Таблица 15.3. Коэффициенты регрессионных уравнений

| Коэффициенты уравнения (15.4) | | | | |
|-------------------------------|------|-------|-------|---|
| Система | a | b | r | Растворители |
| CuCl ₂ – 8-AMX | 6.5 | 1.4 | 0.996 | ПК (0.49), ДМФ (0.41), ДМС (0.60), вода (1.0)* |
| CuCl ₂ – 2-AMX | 7.0 | 1.7 | 0.94 | ПК, ДМФ, ДМС, вода |
| CuCl ₂ – bipy | 9.1 | 1.6 | 0.84 | АЦЛ (0.47), ПК, ДМФ, ДМС, вода |
| Коэффициенты уравнения (15.5) | | | | |
| Система | g | k | r | Растворители |
| CoCl ₂ – phen | 18.9 | -20.7 | 0.95 | АЦН (0.154), АЦЛ (0.169), ПК (0.191), ДМФ (0.283)** |
| CoCl ₂ – 8-AMX | 14.9 | -15.7 | 0.99 | АЦН, АЦЛ, ПК, ДМС (0.474) |
| CuCl ₂ – 8-AMX | 14.5 | -13.3 | 0.94 | АЦН, АЦЛ, ПК, ДМФ, ДМС (0.474) |

* в скобках приведены значения E^N ;

** в скобках приведены значения $DN \cdot E^N$.

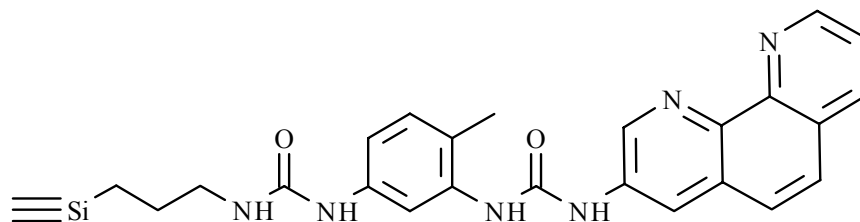
Интересно отметить, что почти так же хорошо, как уравнения (15.5), зависимость констант устойчивости комплексов $MCl_iQ_2^{(2-i)+}$ от свойств растворителей воспроизводят традиционные по форме уравнения

$$\lg\beta_{21}^* = h + u \cdot \varepsilon \cdot DN, \quad (15.6)$$

где h и u – подгоночные коэффициенты (коэффициенты корреляции $0.89 \leq r \leq 0.96$). Однако зависимости (15.6) лишены физического смысла, т.к. коэффициенты $u > 0$, что означает увеличение констант устойчивости комплексов с ростом диэлектрической проницаемости и донорных свойств растворителя. Таким образом, отличие корреляций (15.4), (15.5) от соотношений, обычных для комплексообразования в растворах, нельзя считать случайным. Можно полагать, что меньшая устойчивость закрепленных комплексов $MCl_iQ_2^{(2-i)+}$ в растворителях с низкими E^N объясняется тем, что в этих средах с закрепленными лигандами реагируют недиссоциированные хлориды металлов; и образование закрепленных комплексов сопряжено с вытеснением хлорид-ионов во внешнюю сферу комплексов. Этому процессу способствует сольватация анионов, растущая с увеличением акцепторных свойств растворителей. Устойчивость закрепленных комплексов $[MQ_2][MCl_4]$ высока в растворителях, которые обладают низкими донорными и

акцепторными свойствами и, значит, стабилизируют и комплексные катионы MO_2^{2+} , и комплексные анионы MCl_4^{2-} .

Необычный эффект обнаружил В.Н. Зайцев [55] при исследовании комплексообразования Fe^{2+} с 1,10-фенантролином, привитым на кремнезём:



Результаты физико-химического анализа, Мессбауэровской и электронной спектроскопии, а также спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния доказывают образование закрепленных комплексов состава $Fe(phen)_3^{2+}$ с хромофором FeN_6 . Такие комплексы обычны для растворов, но трудно было допустить возможность их образования и на поверхности КХМК – слишком большим казалось расстояние между точками закрепления лигандов. По всей видимости, и в данном случае решающее значение имеет конформационная подвижность ножки, связывающей phen с поверхностью кремнезема.

Рассмотрев протолитические и комплексообразующие закрепленных азотсодержащих гетероциклов, можно прийти к заключениям,

- что для них, как и для алифатических аминов, характерно образование закрепленных бис-комплексов;
- на протолитические свойства КХМК оказывает существенное влияние островковая топография поверхности;
- изменение типа фонового электролита приводит к смене стехиометрического состава продуктов реакций с участием закрепленных функциональных групп;
- при сорбции хлоридов металлов на поверхности КХМК анионные металлокомплексы часто выступают в качестве противоионов;
- характер влияния растворителей на процессы комплексообразования в привитом слое КХМК может существенно отличаться от закономерностей, традиционных для комплексообразования в растворах.

ГЛАВА 16. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

16.1. Свойства карбоновых кислот

В отличие от свойств органических оснований, протолитические и комплексообразующие свойства карбоновых кислот, привитых на поверхность кремнезёмов, изучены значительно менее полно. Особенностью закрепленных кислот является неспособность карбоксильных групп к образованию водородных связей с силанольными группами [6, 14, 69, 70]. Вследствие этого на поверхности карбоксилсодержащих КХМК трудно ожидать существования аромных структур, прочной фиксации противоионов и т.п. Несмотря на то, что водородные связи между силанольными и карбоксильными поверхностными группами не образуются, при нагревании карбоксилсодержащих кремнезёмов в вакууме при 140 °С происходит, согласно данным [69], реакция

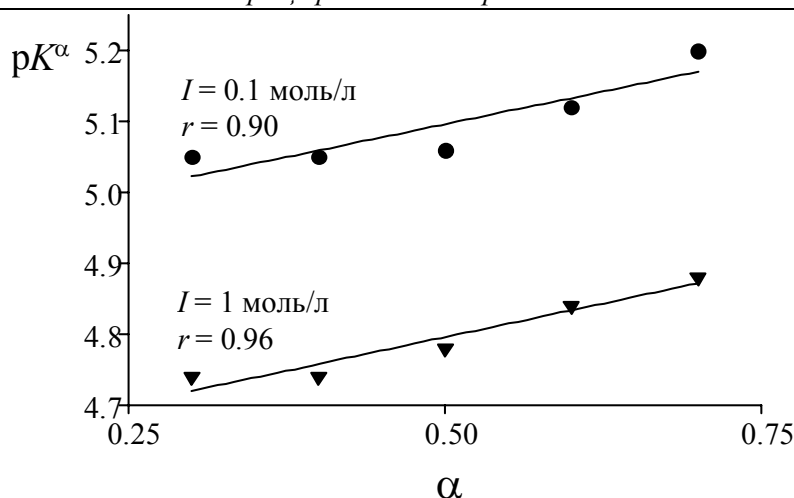
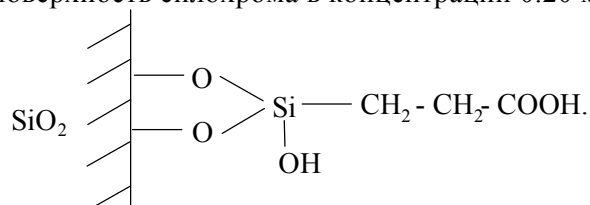


Рис. 16.1. Зависимость pK^α от α для привитых карбоксильных групп.

Чтобы выяснить характер влияния фоновых электролитов на протолитические равновесия, в недавно выполненной работе [74] изучили свойства пропионовой кислоты, привитой на поверхность силохрома в концентрации 0.20 ммоль/г



Выполнили pH-метрическое титрование водных суспензий КХМК при различных молярных концентрациях (C) фоновых электролитов NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ и KNO₃. Результаты интерпретировали в рамках двух моделей: электростатической и химических реакций. В последней рассматривали как возможность прочной фиксации противоионов у заряженных центров поверхности, так и их свободную миграцию в приповерхностном адсорбционном слое. Кроме того, допускали, что объем последнего $V_{\text{адс}}$ может либо сохраняться при реакциях постоянным, либо зависеть от степени диссоциации карбоксильных групп α :

$$V_{\text{адс}} = k \cdot \alpha^\gamma, \quad (16.3)$$

где k – постоянный коэффициент.

В случае фоновых электролитов KNO₃ и Na₂SO₄ $\lg K^\alpha$ практически не зависят от α ; такой же результат получен для NaCl при его концентрации в водной фазе 1 моль/л. Можно полагать, что в этих системах происходит прочная фиксация противоионов у заряженных карбоксильных групп на поверхности КХМК, а протолитические процессы с участием привитых карбоксильных групп HQ описывает уравнение реакции



где M^+ – противоион, со смешанной константой равновесия

$$\chi = \frac{a_{\text{H}^+} [\overline{\text{MQ}}]}{[\text{HQ}] \cdot [\text{M}^+]} = K^\alpha / C. \quad (16.5)$$

Для фоновых электролитов NaNO₃ и NaCl ($C = 0.05 - 0.75$ моль/л) pK^α линейно растут с увеличением α от 0 до 0.4 – 0.6 (рис. 16.2), а найденные характеристические константы K_0 близки к константам диссоциации карбоновых кислот в водных растворах [74].

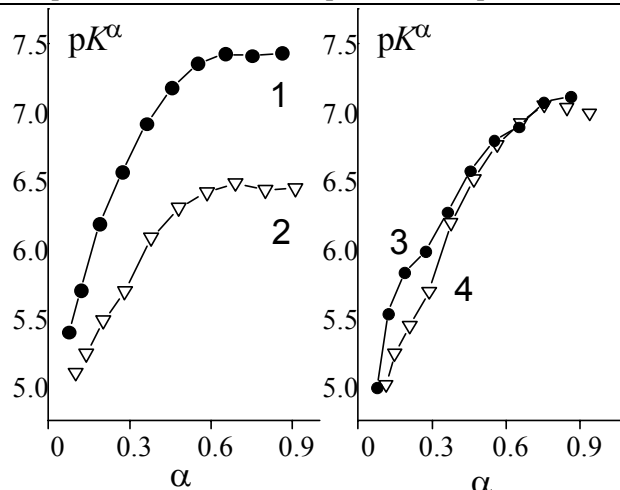
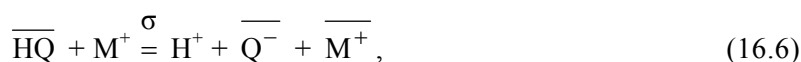


Рис. 16.2. Примеры зависимостей pK^α от α . 1 – фоновый электролит NaCl, $C = 0.10$ моль/л; 2 – NaCl, $C = 0.75$ моль/л; 3 – NaNO_3 , $C = 0.10$ моль/л; 4 – NaNO_3 , $C = 0.30$ моль/л [74].

Невозможность применить электростатическую модель при высоких α стимулировала попытки описать экспериментальные данные с помощью модели химических реакций. Допуская свободную миграцию противоионов в приповерхностном адсорбционном слое переменного объема, диссоциацию привитой пропионовой кислоты описывали уравнением реакции



смешанная константа равновесия которой

$$\sigma = \frac{a_{\text{H}} \cdot [\overline{\text{Q}^-}] \cdot [\overline{\text{M}^+}]}{[\overline{\text{HQ}}] \cdot [\text{M}^+]}. \quad (16.7)$$

Поскольку в условиях эксперимента $[\text{M}^+]$ практически совпадает с исходной концентрацией катионов фонового электролита, можно записать:

$$\lg \sigma = \lg K^\alpha - \lg C + \lg [\overline{\text{M}^+}]. \quad (16.8)$$

Учитывая, что

$$[\overline{\text{M}^+}] = n(\overline{\text{M}^+}) / V_{\text{адс}}, \quad (16.9)$$

где $n(\overline{\text{M}^+})$ – количество вещества M^+ в адсорбционном слое, моль, $V_{\text{адс}}$ – объем адсорбционного слоя (см. уравнение (16.3)),

$$n(\overline{\text{M}^+}) = n(\overline{\text{Q}^-}) = \alpha \cdot n(\text{HQ}) = \alpha \cdot t(\text{HQ}) \cdot a, \quad (16.10)$$

где a – навеска КХМК, г, приходим к выражению:

$$\lg \sigma = \lg K^\alpha - \lg C + \lg t(\text{HQ}) + \lg a - \lg k + (1 - \gamma) \cdot \lg \alpha. \quad (16.11)$$

Отсюда следует, что

$$pK^\alpha = -\lg K^\alpha = B + (1 - \gamma) \cdot \lg \alpha, \quad (16.12)$$

где коэффициент $B = -(\lg \sigma + \lg C - \lg t(\text{HQ}) - \lg a + \lg k)$ при заданных a и C постоянен.

Испытание модели показало, что в интервале $-1.2 < \lg \alpha < 0$ зависимости $\lg K^\alpha$ от $\lg \alpha$ действительно близки к линейным (рис. 16.3, табл. 16.1), а коэффициент $(1 - \gamma)$ близок к двум, что позволяет объем адсорбционного слоя аппроксимировать выражением

$$V_{\text{адс}} = k / \alpha. \quad (16.13)$$

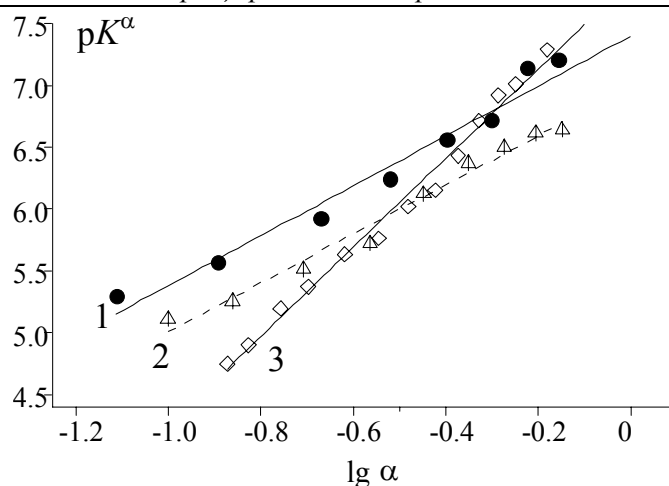


Рис. 16.3. Примеры зависимостей pK^α от $\lg \alpha$. 1 – фоновый электролит NaCl, $C = 0.05$ моль/л; 2 – NaCl, $C = 0.75$ моль/л; 3 – NaNO₃, $C = 0.50$ моль/л [74].

Авторы [74] полагали, что формула (16.13) не может быть справедливой во всем возможном интервале изменения α , поскольку общее выражение должно учитывать как увеличение $V_{\text{адс}}$ с повышением поверхностной концентрации заряженных групп, так и снижение $V_{\text{адс}}$, вызванное вытеснением из приповерхностного слоя молекул воды и его структурной перестройкой при проникновении в приповерхностный слой противоионов. Параметры моделей, обеспечивающие воспроизведение кривых титрования в пределах экспериментальных погрешностей, приведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1. Параметры модели химических реакций для протолитических равновесий закрепленной пропионовой кислоты

| C , моль/л | $\lg \sigma^*$ | $\lg \chi$ | C , моль/л | $\lg \sigma^*$ | $\lg \chi$ |
|--|----------------|--------------|--------------------------------------|----------------|--------------|
| Фоновый электролит Na ₂ SO ₄ | | | Фоновый электролит NaCl | | |
| 0.05 | -4.1 (0.4) | -4.77 (0.09) | 0.05 | -5.71 (0.07) | |
| 0.10 | | -4.69 (0.06) | 0.10 | -6.26 (0.05) | |
| 0.25 | | -4.71 (0.03) | 0.25 | -6.14 (0.10) | |
| 0.40 | | -4.93 (0.08) | 0.40 | -6.54 (0.08) | |
| 0.60 | | -5.53 (0.14) | 0.60 | -6.75 (0.02) | |
| 0.75 | | -5.52 (0.08) | 0.75 | -6.42 (0.07) | |
| 1.00 | | -5.60 (0.09) | 1.00 | | -5.00 (0.05) |
| Фоновый электролит KNO ₃ | | | Фоновый электролит NaNO ₃ | | |
| 0.05 | -3.3 (0.5) | -4.77 (0.15) | 0.10 | -5.78 (0.04) | |
| 0.10 | | -4.12 (0.08) | 0.25 | -6.28 (0.08) | |
| 0.25 | | -3.81 (0.10) | 0.30 | -6.17 (0.08) | |
| 0.40 | | -4.28 (0.09) | 0.50 | -5.71 (0.08) | |
| 0.60 | | -4.16 (0.11) | 0.60 | -6.06 (0.10) | |
| 0.75 | | -4.40 (0.01) | 1.00 | -5.81 (0.01) | |
| 1.00 | | -4.48 (0.11) | | | |

* при расчете σ принято значение параметра $k = 3 \cdot 10^{-5}$ л.

Таким образом, при диссоциации привитых карбоксильных групп противоионы могут, в зависимости от вида и концентрации фонового электролита, либо прочно фиксироваться у заряженных групп, либо мигрировать в адсорбционном слое. Различное состояние противоионов в случае электролитов NaCl и NaNO₃ (свободная миграция) и KNO₃ (прочная фиксация) объясняли [74], исходя из различий в размерах гидратной оболочки ионов Na⁺ и K⁺. По различным оценкам, числа гидратации иона Na⁺ составляют 5–9, а K⁺ – 2–5 [75]. Из-за большого размера гидратной оболочки взаимодействие закрепленных отрицательно заряженных карбоксильных групп с ионами Na⁺ ослаблено, и последние приобретают подвижность. Вследствие меньшего размера гидрати-

рованного иона K^+ электростатическое взаимодействие сильнее, и катионы калия прочнее удерживаются у заряженных центров. Как следует из различных моделей двойного электрического слоя [108–118], при одинаковой концентрации эквивалентов электролита толщина ДЭС резко уменьшается с ростом зарядов катиона и аниона электролита; замена нитрат- и хлорид-ионов на сульфат-ион ведет к уменьшению толщины ДЭС и, как результат, катионы натрия в приповерхностном слое теряют подвижность.

Для случая прочной фиксации противоионов по концентрационной зависимости смешанных констант равновесия χ нашли величину термодинамической константы χ^T . Решая эту задачу, воспользовались подходом, описанным в п. 12.3. При погрешности аппроксимации $\lg \chi$ не более 0.05 оценки $\lg \chi^T$ составили: -4.82 ± 0.06 (Na_2SO_4) и -4.85 ± 0.10 (KNO_3).

Методом КФХА изучали комплексообразование привитых карбоксильных групп лишь с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} и Cr^{3+} [72–74, 82]. В зависимости от степени заполнения поверхности комплексами, Cu^{2+} и Zn^{2+} образуют привитые комплексы состава $MRCOO^+$ и $M(RCOO)_2$, а La^{3+} и Cr^{3+} – $MRCOO^{2+}$, $M(RCOO)_2^+$ и $M(RCOO)_3$, причем в широком интервале начальных концентраций реагентов доминируют бис-комплексы. Для обработки экспериментальных зависимостей степени сорбции ионов металлов от pH растворов привлекались модели фиксированных и статистических полидентатных центров и химических реакций. Применение всех моделей показало, что термодинамическая устойчивость карбоксилатных комплексов при закреплении на поверхности кремнезема меняется незначительно. Наиболее интересный результат, связанный с исследованием сорбции ионов металлов карбоксилсодержащими кремнеземами, – это выявление неоднородности прививки лигандов [82]. Оказалось, что примерно 1/4 групп сосредоточена внутри островков и способна образовывать с ионами металлов комплексы состава MQ_2 , MQ_3 , тогда как остальные лиганды расположены вне островков (изолированы друг от друга) и образуют исключительно комплексы MQ .

Анализируя зависимость сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} от pH среды, авторы работы [73] определили состав комплексов ионов металлов с привитой малоновой кислотой (H_2Q) и нашли, что в широком интервале степеней заполнения поверхности ионами металла образуются закрепленные комплексы состава MQ . Константы их устойчивости приведены в табл. 16.2. Вывод о постоянстве состава закрепленных комплексов при разных степенях заполнения поверхности подтвержден с помощью метода ЭПР. В диапазоне заполнений $f_{Cu} = 0.01 - 1$ параметры спектров ЭПР закрепленных комплексов CuQ одинаковы: $g_{\parallel} = 2.33$, $g_{\perp} = 2.05$, $A_{\parallel} = 148$ Э. Величины g -факторов близки к значениям, характеризующим тетрагонально-искаженную конфигурацию координационного октаэдра [83].

Таблица 16.2. Логарифмы констант устойчивости малонатных комплексов при 20 °С

| Комплекс | Ионная сила, моль/л | $\lg \beta_{11}$ | $\lg \beta_{11}$ аналога в растворе [84] |
|----------|---------------------|------------------|--|
| CuQ | 1 | 4.5 ± 0.2 | 4.73 |
| NiQ | 1 | 2.54 ± 0.15 | 2.48 |
| ZnQ | 1 | 2.59 ± 0.15 | 2.47 |
| ZnQ | 0.01 | 3.07 ± 0.15 | 2.96 |

Итак, по результатам исследования протолитических и комплексообразующих свойств ряда карбоксилсодержащих кремнеземов можно заключить, что

- закрепление на поверхности кремнеземов практически не сказывается на способности карбоновых кислот к диссоциации и образованию комплексов с ионами металлов;

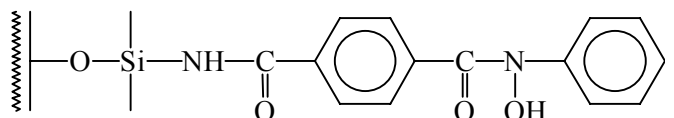
- состояние противоионов в адсорбционном слое КХМК зависит от типа фонового электролита (в присутствии в растворе хлорида или нитрата натрия противоионы в приповерхностном слое сохраняют подвижность; при наличии 1–2 электролита наблюдается прочная фиксация противоионов у заряженных центров поверхности);
- для карбоксилсодержащих кремнезёмов, как и для аминокремнезёмов, состав закрепленных на поверхности КХМК комплексов зависит от топографии поверхности – группы внутри островков способны к образованию бис- и даже трис-комплексов, тогда как группы вне островков образуют с привитыми группами комплексы эквимолярного состава;
- в процессах с участием привитых карбоксильных групп возможно изменение объема приповерхностного адсорбционного слоя, рассматриваемого как отдельная фаза сорбционной системы.

16.2. Протолитические и комплексообразующие свойства N-бензоил-N-фенилгидроксиламина

16.2.1. Протолитические свойства БФГА

Основность органических оснований, привитых на поверхность кремнезёмов, снижается; способность к диссоциации карбоновых кислот при прививке почти не меняется. Что же происходит при закреплении с очень слабыми кислотами? Результаты ранних исследований [42, 85–87] давали основания предполагать, что в этом случае константы диссоциации повышаются. Исследованию протолитических и комплексообразующих свойств такой очень слабой кислоты, как N-бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА, НQ) были посвящены работы [88–90].

Комплексообразующие кремнезёмы – силохром с удельной поверхностью 120 м²/г, средним диаметром пор ~200 нм и размером частиц ~0.1 мм и непористый аэросил с удельной поверхностью 175 м²/г и размером частиц 16 – 40 нм – модифицированные БФГА



были синтезированы, исходя из аминокремнезёмов, методом поверхностной сборки [90]. Согласно данным рН-метрического титрования, элементного анализа (С) и определения сорбционной емкости КХМК по отношению к Fe(III), концентрация привитых групп составляла 0.076 ммоль/г (силохром) и 0.21 ммоль/г (аэросил). Следует отметить, что степень превращения исходных аминогрупп в БФГА далека от 100 %, особенно в случае модифицированного силохрома, т.е. полученные образцы КХМК обладают ярко выраженной химической неоднородностью.

Протолитические свойства сорбентов исследовали методом рН-метрического титрования водных суспензий сорбента раствором КОН при (20±1) °С в присутствии в растворе фонового электролита КСl (0.1 – 1 моль/л) [88]. Для интерпретации первичных данных КФХА применяли модели химических реакций и непрерывного распределения констант равновесия. В последней рассчитывали функции распределения групп БФГА по показателям констант их диссоциации. Обнаружены группы трех типов (табл. 16.3). Результаты расчетов истолкованы, исходя из представлений об островковой топографии поверхности, и с учетом высокой химической неоднородности образцов.

При прививке молекулы БФГА неминуемо попадают в окружение привитых молекул n-пропиламина. Наличие последних в приповерхностном адсорбционном слое создает среду, напоминающую основные растворители, которые (при прочих равных условиях) облегчают диссоциацию кислот [91]. Наименьшими константами диссоциации ($7 < pK_a < 9$) обладают молекулы БФГА, находящиеся внутри тех островков, где

значительная доля исходных аминов превращена в БФГА и среда, благоприятная для диссоциации N-бензоил-N-фенилгидроксиламина, не создана. Значения pK_a этих молекул близки к величинам, описывающим свойства БФГА в растворах (8 – 9) [92, 93]. Доля таких групп в случае химически модифицированного аэросила выше, чем в случае силохрома, для которого достигнуто лишь 50 %-ное превращение амина в БФГА. Напротив, доля групп с $pK_a < 5$ больше для сорбента Силохром-БФГА. Такие pK_a описывают протолитические свойства молекул БФГА, попавших внутрь островков с немодифицированными аминами. Наконец, до 1/4 привитых молекул БФГА находится вне островков и характеризуется pK_a в интервале $5 < pK_a < 7$.

Таблица 16.3. Характеристики энергетической неоднородности

| I , моль/л | Силохром-БФГА | | Аэросил-БФГА | |
|--------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| | интервал pK_a | доля групп, % | интервал pK_a | доля групп, % |
| 0.1 | 3.8 – 5.0 | 30 | 3.4 – 4.0 | 10 |
| | 5.0 – 7.0 | 30 | 4.0 – 6.0 | 30 |
| | 7.0 – 8.5 | 40 | 6.3 – 7.9 | 60 |
| 0.5 | 3.7 – 5.3 | 38 | < 5.0 | 4 |
| | 5.4 – 6.9 | 14 | 5.5 – 6.7 | 28 |
| | 7.0 – 8.6 | 48 | 7.0 – 8.3 | 68 |
| 0.75 | 3.8 – 4.7 | 31 | < 4.8 | 14 |
| | 5.3 – 8.0 | 16 | 5.5 – 6.5 | 7 |
| | > 8 | 53 | 6.5 – 8.2 | 79 |
| 1 | 3.7 – 4.6 | 25 | 5.2 – 6.5 | 22 |
| | 5.0 – 6.5 | 25 | 6.7 – 8.3 | 78 |
| | 6.8 – 9.3 | 50 | | |

К похожим выводам приводит и модель химических реакций. В ней адекватное описание кривых титрования достигнуто при учете в моделях реакций диссоциации групп БФГА



где K^+ – катион фонового электролита, β_a – смешанная константа равновесия, и гомосопряжения



где K_T – концентрационная константа равновесия реакции гомосопряжения. Рассчитанные параметры моделей приведены в табл. 16.4.

Реакция (16.18), не характерная для БФГА в растворе, учитывает неоднородность распределения по поверхности и сильные латеральные взаимодействия привитых групп БФГА. При невысоких значениях средней поверхностной концентрации БФГА необходимость включения в модели реакций гомосопряжения недвусмысленно указывает на островковую топографию поверхности. При закреплении сила БФГА как кислоты увеличивается.

Построены корреляции между ионной силой раствора (I , моль/л) и смешанными константами диссоциации БФГА [88]. В изученном интервале I зависимости $\lg \beta_a(I)$ близки к линейным:

$$\text{силохром-БФГА: } \lg \beta_a = -5.4 - 2.0 \cdot I, \text{ коэффициент корреляции } r = 0.97, \quad (16.19)$$

$$\text{аэросил-БФГА: } \lg \beta_a = -5.25 - 2.2 \cdot I, r = 0.92. \quad (16.20)$$

Близость коэффициентов уравнений (16.19) и (16.20) указывает, что тип кремнезема-носителя не оказывает существенного влияния на свойства привитого БФГА.

Моделируя равновесия, наряду с гипотезой прочного связывания противоионов (уравнение (16.17)), рассмотрели [90] и модель их свободной миграции в адсорбционном слое:



Таблица 16.4. Параметры протолитических равновесий молекул БФГА, закрепленных на поверхности кремнезёмов

| Силохром-БФГА | | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Параметр | Ионная сила раствора, моль/л | | | |
| | 0.1 | 0.5 | 0.75 | 1.00 |
| $-\lg \beta_a$ | 5.64 ± 0.02 | 6.15 ± 0.10 | 7.13 ± 0.10 | 7.30 ± 0.09 |
| $\lg K_{\Gamma}^*$ | 4.17 ± 0.02 | 4.19 ± 0.05 | 4.46 ± 0.15 | 4.94 ± 0.15 |
| Аэросил-БФГА | | | | |
| Параметр | Ионная сила раствора, моль/л | | | |
| | 0.1 | 0.5 | 0.75 | 1.00 |
| $-\lg \beta_a$ | 5.19 ± 0.03 | 6.83 ± 0.05 | 7.03 ± 0.01 | 7.20 ± 0.08 |
| $\lg K_{\Gamma}^*$ | 3.52 ± 0.15 | 2.80 ± 0.10 | 2.94 ± 0.025 | 2.84 ± 0.04 |

* При расчете $\lg K_{\Gamma}$ концентрации привитых групп отнесены к объему водной фазы и выражены в моль/л.

Испытание модели, включавшей реакцию (16.21), показало, что в этом случае значения минимизируемых критериальных функций существенно, в 6–8 раз превышают величины, полученные для модели прочной фиксации противоионов. Таким образом, с высокой степенью уверенности можно утверждать, что последняя модель значительно ближе к реальности, чем модель свободной миграции. Скорее всего, фиксация противоионов связана с арочной структурой и островковым заполнением поверхности: привитые молекулы БФГА образуют водородные связи с силанольными группами (рис. 16.4), и гидрофобная природа ножек, связывающих группы БФГА с кремнеземной подложкой, препятствует миграции противоионов у поверхности КХМК. Кроме того, вследствие островковой топографии поверхности противоионы с трудом перемещаются от одного островка к другому.

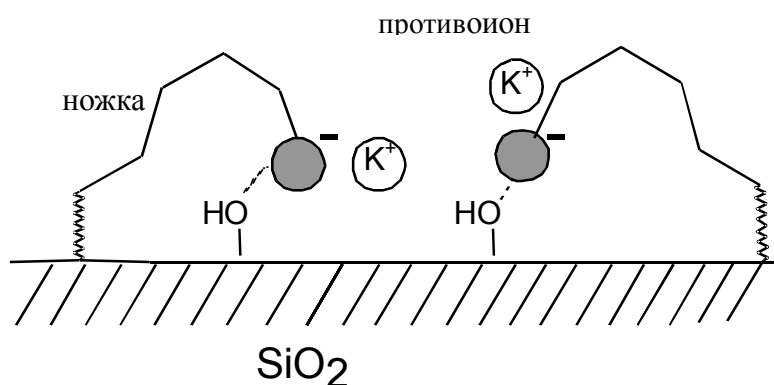


Рис. 16.4. Модель структуры приповерхностного слоя кремнезёмов с привитым БФГА.

Таким образом, результаты КФХА позволяют заключить, что

- наличие на поверхности КХМК остаточных аминогрупп создает в приповерхностном слое среду, напоминающую основные растворители, что облегчает диссоциацию привитых молекул БФГА.
- островковая топография поверхности проявляется в выраженной энергетической неоднородности КХМК или необходимости учитывать, помимо диссоциации закрепленных молекул, их гомосопряжение;

- химическая неоднородность и островковая топография КХМК – факторы, способствующие прочной фиксации противоионов у заряженных центров поверхности.

16.2.2. Комплексообразующие свойства БФГА

БФГА – один из популярных аналитических реагентов, образующий прочные комплексы с ионами многих металлов и используемый для их экстракционно-фотометрического определения [92–96]. Для выбора оптимальных условий концентрирования и твердофазного фотометрического определения металлов было важно определить состав и константы устойчивости комплексов, образующихся при взаимодействии солей металлов с привитыми группами БФГА. В работах [26, 89, 90] изучена сорбция ионов металлов из водных растворов, а в работах [26, 90] охарактеризованы свойства комплексов, получаемых при сорбции солей из ацетонитрильных растворов.

По данным рН-метрического титрования и изотермам сорбции солей при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ и ионных силах водного раствора 0.1 – 1 моль/л (KCl) определены состав и устойчивость комплексов Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II) и V(V) (сорбтив KVO_3), закрепленных на образце Силохром-БФГА [26, 89, 90]. На рис. 16.5. представлены изотермы адсорбции ионов металлов в зависимости от рН растворов. Ионы Fe(III) и V(V) сорбируются из растворов с $\text{pH} \leq 2$, тогда как адсорбция ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} начинается лишь при $\text{pH} > 3.5$. Остальные ионы металлов, за исключением Mn^{2+} , извлекаются из растворов только при $\text{pH} > 6.0 - 6.5$.

Параметры равновесий комплексообразования на поверхности SiO_2 -БФГА приведены в табл. 16.5. Достоверность найденных моделей контролировали способом, обычным в практике КФХА: строили модели по результатам измерения различных свойств равновесных систем, таких, например, как рН и рМ, и принимали модель в том случае, если выводы о составе и константах устойчивости комплексов (с учетом погрешности определения) совпадали [90]. Для большинства систем обнаружено образование только комплексов с эквимольным содержанием ионов металла и лигандов. Предполагая прочное связывание противоионов, можно записать следующие уравнения, описывающие сорбцию Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Fe(III):

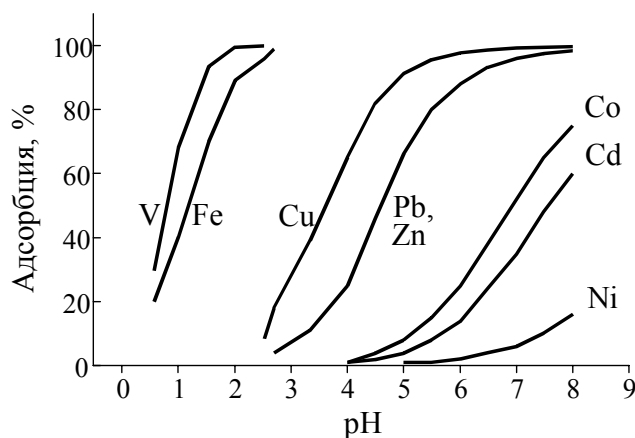
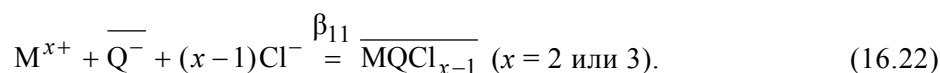


Рис. 16.5. Изотермы адсорбции ионов металлов на образце Силохром-БФГА. Объем водной фазы 25 мл, навеска КХМК 0.300 г, начальные концентрации солей металлов 10^{-4} моль/л.



Химизм сорбции V(V) передают уравнения реакций

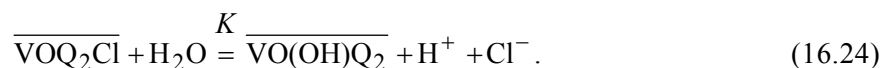
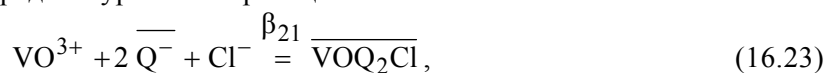


Таблица 16.5. Константы устойчивости комплексов, закрепленных на силохроме-БФГА, и аналогов в растворах

| Ион металла | I , моль/л | $\lg \beta_{11}$ | $\lg \kappa_1(M^{x+} + Q^- = MQ^{(x-1)+})$ [92]* |
|------------------|--------------|---|--|
| Mn ²⁺ | 1 | ≤ 2 | 5.08 |
| Co ²⁺ | | 3.4 ± 0.2 | 5.68 |
| Ni ²⁺ | | 2.2 ± 0.2 | 5.92 |
| Zn ²⁺ | | 4.79 ± 0.10 | 6.66 |
| | | | |
| | 0.1 | 6.5 ± 0.2 | 9.46 |
| Cu ²⁺ | 0.5 | 4.5 ± 0.2 | |
| | 1 | 4.80 ± 0.10 | |
| | 2.5 | 6.3 ± 0.2 | |
| Cd ²⁺ | 0.1 | 4.1 ± 0.2 | |
| Zn ²⁺ | 0.1 | 6.66 ± 0.15 | 4.79 |
| Pb ²⁺ | 0.1 | 5.76 ± 0.12 | |
| Fe ³⁺ | 0.1 | 10.04 ± 0.08 | 11.39** |
| VO ³⁺ | 0.1 | $\lg \beta_{21} = 19.67 \pm 0.15$ $\lg K = -1.8 \pm 0.2$ | |

* молярная доля диоксиана 50 %, 25 °С;

** в водном растворе при 25 °С [94].

Между $\lg \beta_a$, $\lg \beta_{11}$ и логарифмами констант равновесия реакций БФГА в растворах наблюдается зависимость, близкая к линейной [55, 90] (рис. 16.6):

$$\lg \beta(\text{поверхность}) = \lg \beta(\text{раствор}) - 2.9, \quad r = 0.96 \quad (16.25)$$

Можно заключить, что при закреплении устойчивость комплексов снижается.

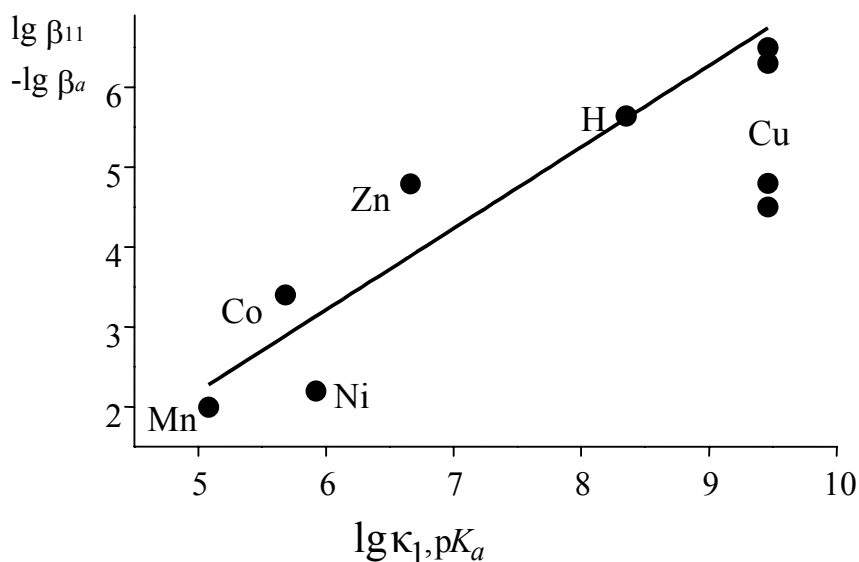


Рис. 16.6. Логарифмы констант равновесия реакций с участием молекул БФГА в водно-диоксановых растворах ($\lg \kappa_1$, pK_a) и на поверхности КХМК ($\lg \beta_{11}$, $\lg \beta_a$).

Электронные спектры поглощения закрепленных комплексов двухвалентных металлов, за исключением меди(II), имеют малую интенсивность. В спектрах поглощения КХМК с сорбированными ионами Cu(II) наблюдаются полоса переноса заряда в ближней ультрафиолетовой области, а также две полосы поглощения в видимой области.

Полоса поглощения с максимумом при 700 нм приписана $d-d$ переходу в закрепленном комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_2\sim\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (максимум поглощения нативного аналога $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ приходится на 690 нм [90]). Происхождение второй полосы с максимумом при 800 нм объясняли $d-d$ переходом в закрепленном комплексе $\overline{\text{CuQCl}}$ с искаженно-тетраэдрической конфигурацией хромофора [54].

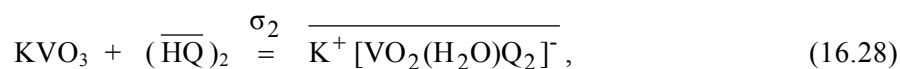
Спектры поглощения Силохром-БФГА с закрепленными комплексами $\overline{\text{FeQCl}_2}$ содержат в видимой области одну интенсивную полосу поглощения с максимумом при 500 нм [89], в то время как нативный БФГА образует в растворе комплексы FeQ^{2+} , FeQ_2^+ и FeQ_3 с максимумами поглощения при 510, 470 и 440 нм соответственно [94]. Концентрация сорбированных ионов Fe^{3+} (c_{Fe} , мкмоль/г) не влияет на положение максимума поглощения, а функция Кубелки–Мунка, определенная для длины волны 500 нм, линейно зависит от c_{Fe} . Эти факты служат независимым подтверждением вывода об образовании при сорбции Fe(III) единственного закрепленного комплекса с эквимолярным содержанием металла и лиганда. Указанные особенности закрепленных комплексов Fe(III) с БФГА позволили использовать сорбцию на SiO_2 -БФГА для селективного определения Fe(III) с помощью твердофазной спектрофотометрии [89]. Степень извлечения Fe(III) из водных растворов $\geq 98\%$ достигается при сорбции из раствора объемом до 100 мл, содержащего не менее 3 мкг Fe, сорбентом массой 0.2 г при pH водной фазы $\sim 2.5-3$. Определению не мешают по крайней мере двадцатипятикратные избытки Cu(II), Mn(II), Co(II), Zn(II), Pb(II).

При сорбции из кислых растворов ($1.5 < \text{pH} < 3.2$) ионы V(V) образуют с привитыми группами БФГА красные комплексы (максимум поглощения при 500 нм). В отличие от сорбции Fe(III), функция Кубелки–Мунка нелинейно зависит от концентрации сорбированного V(V), что подтверждает вывод об образовании на поверхности нескольких закрепленных комплексов. При сорбции V(V) из растворов с pH 4 – 5 КХМК приобретают бледно-желтую окраску, что можно объяснить сорбцией V(V) в виде поливанадат-ионов.

Изучение спектральных характеристик закрепленных комплексов помогло выбрать модель [90], описывающую хемосорбцию FeCl_3 , KVO_3 , NbCl_5 и CuCl_2 из растворов в АЦЛ. Изотермы сорбции великолепно воспроизводит линеаризованное уравнение Ленгмюра (9.45), что возможно лишь в случае образования на поверхности единственного комплекса в соответствии со схемой



в отсутствие эффектов энергетической неоднородности. Спектры поглощения КХМК, обработанных ацетонитрильными растворами солей, тождественны спектрам поглощения комплексов, полученных при сорбции солей из водных растворов. Следовательно, строение хромофоров в обоих случаях одинаково. Чтобы предложить уравнения реакций хемосорбции, необходимо учесть, что диссоциация солей в ацетонитрильных растворах пренебрежимо мала. Со всеми экспериментальными фактами согласуется запись уравнений в виде



где M – Fe, Cu или Nb, $x = 2$ для Cu, $x = 3$ для Fe и $x = 5$ для Nb.

Известно, что, применяя уравнение (9.45), помимо констант устойчивости закрепленных комплексов, можно определить концентрацию центров связывания $t(\text{HQ})$. Оказалось, что почти для всех изученных систем отношение $c(\text{HQ})$ к общим концентрациям привитых лигандов, известным по данным элементного анализа, $t(\text{HQ})$,

$$\omega = c(\text{HQ}) / t(\text{HQ}) \quad (16.29)$$

меньше единицы. Принимая во внимание спектральные данные, следует заключить, что не все функциональные группы БФГА, входящие в состав одного и того же центра свя-

зывания, ковалентно связаны с комплексообразователем. Иными словами, образование объемного закрепленного металлокомплекса ведет к экранированию соседних привитых лигандов, не взаимодействующих с ионом металла химически, но стерически недоступных для реагентов в растворе. Подобный феномен можно объяснить лишь островковой топографией поверхности КХМК. Значения коэффициентов ω и логарифмов констант устойчивости закрепленных комплексов, найденные методами нелинейной регрессии, приведены в табл. 16.6.

Таблица 16.6. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов, полученных при сорбции солей металлов из растворов в АЦЛ

| Сорбтив | Носитель | ω | $\lg \sigma_1$ | $\lg \sigma_2$ |
|-------------------|----------|----------|----------------|----------------|
| KVO ₃ | Силохром | 1/2 | | 6.00±0.08 |
| | Аэросил | 1/6 | | 4.63±0.12 |
| NbCl ₅ | Силохром | 1 | 3.81±0.03 | |
| | Аэросил | 1/3 | 3.90±0.06 | |
| CuCl ₂ | Силохром | 1/3 | 3.93±0.04 | |
| | Аэросил | 1/2 | 4.05±0.06 | |
| FeCl ₃ | Аэросил | 1/2 | 4.63±0.15 | |

Таким образом,

- и при комплексообразовании важнейшим фактором, влияющим на состав и устойчивость закрепленных комплексов БФГА, является островковая топография поверхности;
- тип носителя не оказывает существенного влияния на состав и устойчивость закрепленных комплексов;
- при хемосорбции солей металлов материалами SiO₂-БФГА на поверхности образуются, как правило, комплексы, в состав хромофоров которых входит лишь один привитый лиганд;
- закрепление комплексов на поверхности снижает константы их устойчивости.

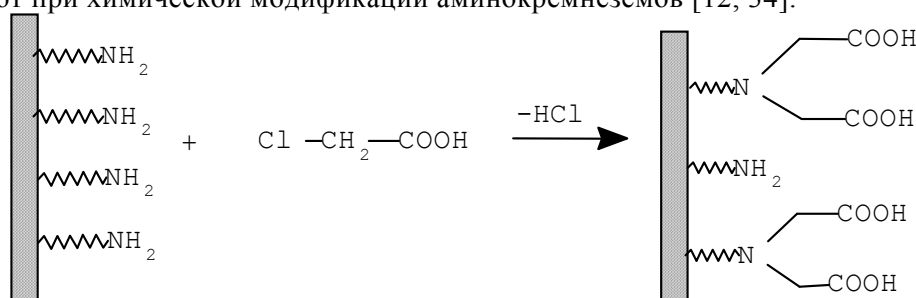
Сравнивая протолитические и комплексообразующие свойства карбоновых кислот и БФГА, необходимо заметить, что невозможно, исходя только из химической природы привитых функциональных групп, предвидеть ни состав, ни устойчивость продуктов их взаимодействия с компонентами растворами. Необходимо также учитывать топографию и химическую (не)однородность поверхности, тип и концентрацию фоновых электролитов. Если поверхность КХМК химически однородна или поверхностные группы имеют одинаковую природу (являются кислотными, как силанольные и карбоксильные группы), можно ожидать, что прививка мало повлияет на свойства реагентов, и даже возможна свободная миграция противоионов в приповерхностном слое КХМК. Если же на поверхности, наряду с кислотными, содержатся и остаточные основные группы (такие, как алифатические амины в случае SiO₂-БФГА), наблюдается повышение констант диссоциации слабой кислоты, формирование арочной структуры привитого слоя и прочная фиксация противоионов у диссоциированных функциональных групп.

ГЛАВА 17. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМФОЛИТОВ, ПРИВИТЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМОВ

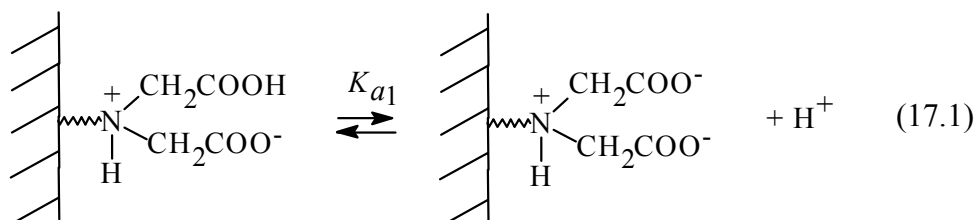
Если основность закрепленных аминов снижается из-за наличия поверхностных кислотных силанольных групп; если, напротив, склонность к диссоциации такой слабой кислоты, как БФГА, существенно повышается при наличии немодифицированных аминогрупп, то уместно задать вопрос: не приведет ли включение в состав прививаемой молекулы одновременно и кислотной, и основной группировок к тому, что свойства закрепленного реагента окажутся близкими к свойствам нативных аналогов? Ответить на этот вопрос позволяет исследование таких амфолитов, как иминодиуксусная, аминоксусная и аминоксусная кислоты.

17.1. Протолитические и комплексообразующие свойства закрепленной иминодиуксусной кислоты

Иминодиуксусная кислота (ИДУ, H_2Q) – простейший из комплексонов. Синтез КХМК с привитой ИДУ был вызван потребностями неорганического анализа, прежде всего перспективой использования получаемых материалов в сорбции и ионной хроматографии [11, 15, 97–101]. Подобно большинству КХМК, сорбенты с привитой ИДУ получают при химической модификации аминокремнезёмов [12, 34]:



О протолитических свойствах закрепленной ИДУ имеется довольно подробная информация [6, 14, 15, 101]. В работе [6] их исследовали по данным рН-метрического титрования с помощью электростатической модели. Зависимость рассчитанных в каждой точке кривой титрования констант диссоциации H_2Q по первой ступени:

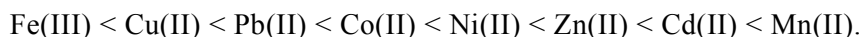
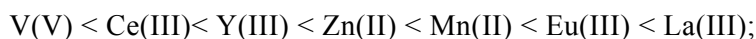
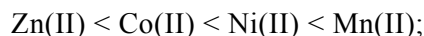
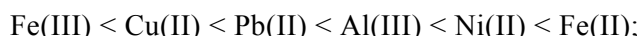


от степени диссоциации близка к линейной, а значения характеристических констант диссоциации мало отличаются от констант диссоциации неиммобилизованной N-метилиминодиуксусной кислоты ($pK_0 = 2.01-2.40$; у аналога в растворе $pK_{a1} = 2.15$ [102]). Вторую ступенчатую константу диссоциации ИДУ определить было невозможно, поскольку диссоциация происходит при столь высоких рН, что начинает растворяться сам кремнезёмный носитель.

Описание свойств привитой ИДУ в рамках модели химических реакций [103] также привело к выводу о близости свойств закрепленного вещества и аналогов в растворе (pK_{a1} составили 2.28; 2.25; 2.70 для ионных сил соответственно 0.10; 0.25 и 0.50 моль/л). Очевидно, наличие слабокислотных силанольных групп не сказывается на

протолитических свойствах привитой ИДУ, а привитый слой имеет не арочное, как в случае аминокремнезёмов и SiO₂-БФГА, а щеточное [12] строение.

В работах [6, 14, 15, 98] изучена зависимость сорбции ионов металлов от pH водной фазы. Согласно [6, 14, 15, 98], pH половинной сорбции увеличиваются в рядах:



Эти ряды близки к последовательности уменьшения констант устойчивости иминоди-ацетатных комплексов в растворах.

Состав и устойчивость закрепленных комплексов ионов некоторых металлов с ИДУ охарактеризованы в работах [6, 15] (при расчетах принимали, что K_{a2} привитой ИДУ совпадает с K_{a2} неиммобилизованного аналога в растворе). Сводка полученных данных представлена в табл. 17.1 (погрешность параметров охарактеризована числом значащих цифр).

На поверхности КХМК образуются комплексы такого же состава, как и в растворах или на органополимерных сорбентах с привитой ИДУ [104]. Образование прочных бис-комплексов согласуется с представлением об островковой топографии поверхности, возникшей еще на этапе синтеза аминокремнезема – предшественника SiO₂-ИДУ. Закрепление на поверхности несколько уменьшает различие в константах устойчивости различных металлокомплексов, хотя порядок изменения констант устойчивости, характерный для растворов, сохраняется.

Таблица 17.1. Логарифмы констант устойчивости закрепленных комплексов ИДУ с ионами металлов при 25 °С. В скобках указаны ионные силы растворов (моль/л)

| Ион металла | $\lg \beta_{11}(\text{M}^{x+} + \text{Q}^{2-} = \text{MQ}^{(x-2)+})$ | | $\lg \beta_{21}(\text{M}^{x+} + 2 \text{Q}^{2-} = \text{MQ}_2^{(x-4)+})$ | |
|------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
| | на поверхности | аналог в растворе [102] | на поверхности | аналог в растворе [102] |
| Mn ²⁺ | 7.2 (0.1) | | | |
| Co ²⁺ | | 7.63 | 17.3 (0.1) | 13.91 |
| Ni ²⁺ | | 8.73 | 19.7 (0.1) | 15.95 |
| Cu ²⁺ | 10.7 (1) | 11.09 | 18.37 (0.25) | 17.92 |
| Zn ²⁺ | | 7.66 | 16.8 (0.1) | 14.09 |
| La ³⁺ | 5.8–5.9 (1) | 5.9 | | |
| Eu ³⁺ | 7.3 (1) | 7.26 | | |

Заметное расхождение $\lg \beta_{21}$ закрепленных комплексов и аналогов в растворе, скорее всего, связано не с резким изменением комплексообразующих свойств ИДУ при закреплении, а с использованием при расчетах параметров равновесий с участием закрепленной ИДУ константы диссоциации K_{a2} , определенной для процессов в растворе. Возможно, как и в случае БФГА, при закреплении увеличивается сила очень слабой кислоты, каковой является ИДУ при диссоциации по второй ступени.

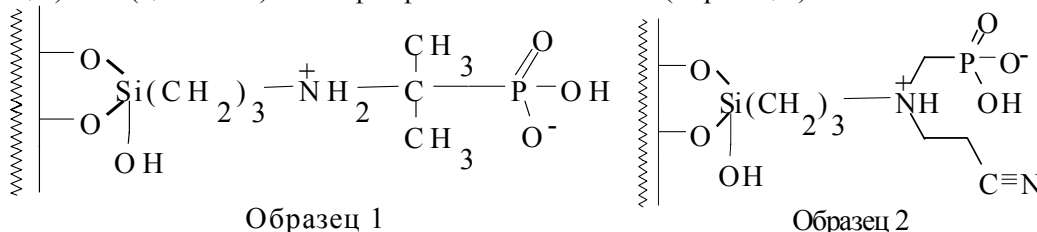
Таким образом, протолитические свойства ИДУ при закреплении на поверхности кремнезема не меняются; при взаимодействии ионов металлов с привитой ИДУ образуются такие же комплексы, как в растворах, причем устойчивость привитых комплексов MQ близка к устойчивости нативных аналогов.

Значительно подробнее, чем в случае ИДУ, изучены свойства закрепленных фосфорсодержащих комплексонов – аминокислотной (АФК, H₂R) и амидофосфоновой (АДФК, H₄Q) кислот [26, 105–109]. Использовались как КФХА, так и различные спектральные методы. Интерес к фосфорсодержащим комплексонам связан не только с их

теоретической значимостью, но и с многообразными возможностями практического применения (например, в качестве сорбентов для выделения и концентрирования ионов *s*-, *d*- и *f*-металлов или цвиттерийных фаз для ионной хроматографии).

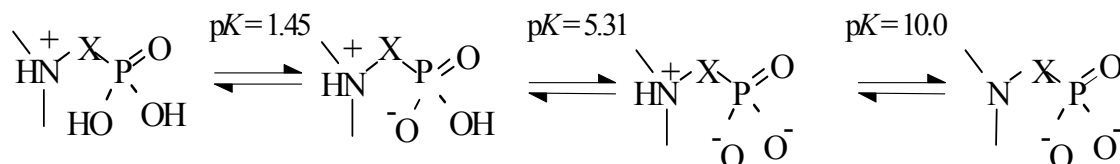
17.2. Протолитические и комплексообразующие свойства закрепленных аминофосфоновых кислот

КХМК с привитыми на поверхность α -диметил- β -пропиламинофосфоновой (образец 1) и N-(цианэтил)аминофосфоновой кислотами (образец 2)



получены при химической модификации исходных аминокремнеземов [12]. В качестве кремнеземных матриц использованы силикагель (образец 1, удельная поверхность $S = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и аэросил А-200 (образец 2, $S = 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Концентрации закрепленных групп для обоих образцов составляли 0.24 ммоль/г [105, 106].

Согласно [102, 109], в водных растворах аминофосфоновые кислоты существуют в следующих формах:



По результатам рН-метрического титрования суспензий SiO_2 -АФК в водных растворах KCl ($0.1 - 3 \text{ моль/л}$) оценили энергетическую неоднородность образца 2. Для этого рассчитали [105] функции распределения привитых групп по показателям констант диссоциации привитой кислоты H_2R по первой ступени $\phi(\text{p}\beta_{a1})$:

$$\text{H}_2\text{R} \xrightleftharpoons{\beta_{a1}} \text{HR}^- + \text{H}^+ \quad (17.2)$$

Бимодальный характер функции распределения (рис. 17.1) свидетельствует о наличии на поверхности двух типов привитых групп: сильно- и слабокислых. Вид распределения мало зависит от ионной силы раствора, что позволяет сделать вывод о незначительном вкладе электростатических взаимодействий в формирование энергетической неоднородности сорбента.

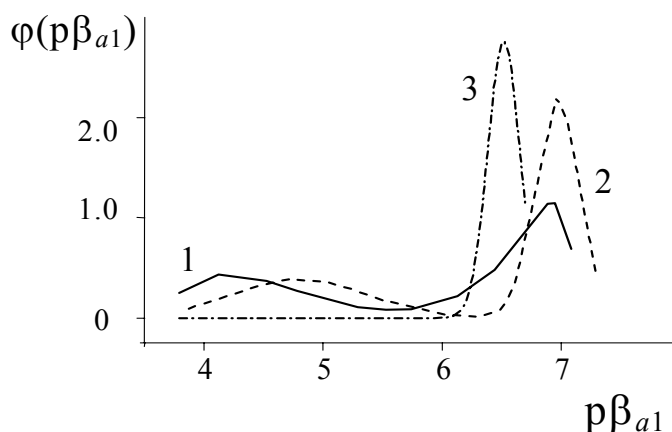
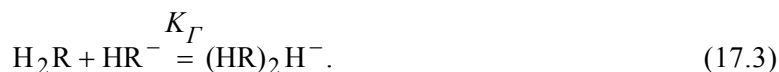


Рис. 17.1. Распределение групп АФК по показателям констант диссоциации при $I = 0.1$ (1), 0.5 (2) и 1 моль/л (3).

В модели химических реакций (табл. 17.2, [105]) для адекватного описания кривых титрования пришлось учесть реакцию (17.2) и гомосопряжение закрепленных групп:



Бимодальный характер функции распределения $\phi(\text{p}\beta_{a1})$ и необходимость учета реакции гомосопряжения служат признаками островковой топографии поверхности КХМК.

Закрепление мало влияет на константу диссоциации: при $I = 0.1$ моль/л $\text{p}\beta_{a1}$ для АФК в растворе составляет 5.31 [109]. Константы гомосопряжения закономерно убывают с ростом ионной силы: уже при $I = 1$ моль/л и тем более $I = 3$ моль/л противоионы сосредоточены, в основном, в плотной части двойного электрического слоя и в слое Штерна и достаточно надежно экранируют закрепленные группы друг от друга.

Установлено [105], что наиболее адекватно экспериментальные данные описывает модель, в которой принимается гипотеза прочной фиксации противоионов у заряженных центров поверхности, а протолитические свойства АФК описывает уравнение реакции

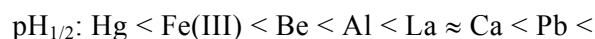


Таблица 17.2. Логарифмы констант равновесия реакций с участием $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{R}$ при 20 °С

| Параметры | I , моль/л | | | | |
|--|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0.1 | 0.5 | 0.75 | 1 | 3 |
| образец 1 | | | | | |
| $\text{p}\beta_{a1}$ | 6.69±0.10 | | | | |
| $\lg K_G$ | 3.15±0.11 | | | | |
| образец 2 | | | | | |
| $\text{p}\beta_{a1}$ | 5.41±0.04 | 5.40±0.05 | 5.88±0.04 | 5.08±0.09 | 5.27±0.07 |
| $\lg K_G$ | 3.98±0.08 | 3.57±0.13 | 3.39±0.10 | 3.0±0.3 | ~2 |
| $\lg K_H (\text{H}_2\text{R} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{R}^+)$ | | 3.00±0.06 | | | |

По зависимости смешанных констант равновесия реакции (17.4) от ионной силы раствора с помощью метода Питцера определен [110] показатель термодинамической константы равновесия: 3.80 ± 0.12 .

При исследовании комплексообразования на поверхности образца 1 установлено, что ионы Hg^{2+} сорбируются при $\text{pH} \geq 2$, Fe^{3+} – $\text{pH} \geq 3.6$, Be^{2+} , Al^{3+} – $\text{pH} \geq 4.4$, Ca^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} – в слабокислой области (максимальное извлечение – при $\text{pH} \geq 7$), ионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} связываются лишь при сорбции из слабощелочных растворов, а ионы Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} извлекаются только из щелочных сред [109]. Величины pH , при которых сорбируется 50 % ионов металлов, увеличиваются в ряду [109]



близком к последовательности повышения констант устойчивости комплексов в растворах. С помощью ИК-спектроскопии показано, что в комплексах ионы металла координируются атомами кислорода фосфоновой группы, а не атомами азота [109]. Для некоторых ионов металлов по результатам обработки изотерм сорбции определены [106]

состав и константы устойчивости закрепленных комплексов (табл. 17.3). Их состав меняется в зависимости от кислотности раствора: при $1 \leq \text{pH} \leq 6$ на поверхности образуются комплексы состава MHR и MR , где M – ион металла, при $6 \leq \text{pH} \leq 9$ – $\text{M}(\text{HR})_2$, а при $9 \leq \text{pH} \leq 11$ – MR_2 .

Таблица 17.3. Логарифмы констант равновесия реакций с участием α -диметил- β -пропиламинофосфоновой кислоты при $I = 0.1$ моль/л

| Реакции | Ионы металлов | | | | |
|--|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} | La^{3+} | Cd^{2+} |
| $\text{M} + \text{HR}^- = \text{MHR}$ | 2.83 ± 0.05 | 2.5 ± 0.4 | 3.1 ± 0.3 | 4.15 ± 0.10 | 2.70 ± 0.20 |
| $\text{M} + \text{H}_2\text{R} = \text{MR} + 2\text{H}^+$ | | | -9.66 ± 0.10 | | |
| $\text{M} + 2\text{H}_2\text{R} = \text{MR}_2 + 4\text{H}^+$ | -22.47 ± 0.12 | -23.73 ± 0.10 | | | -23.12 ± 0.20 |

В работах [26, 106] изучено комплексообразование N-(цианэтил)аминофосфоновой кислоты (образец 2) с рядом ионов металлов (примеры изотерм сорбции приведены на рис. 17.2).

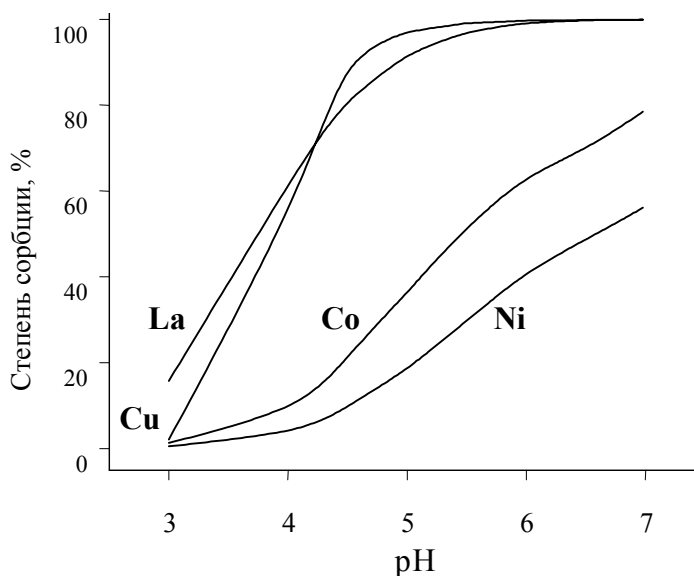


Рис. 17.2. Зависимость степени сорбции ионов металлов на образце 2 от pH при $I = 0.1$ моль/л. Условия: $t(\text{M}) = 10^{-4}$ моль/л, $t(\text{АФК}) = 10^{-3}$ моль/л.

Для закрепленных аминокислот характерно образование в широком интервале концентраций ионов металлов, преимущественно, комплексов с эквимолярным содержанием металла и лиганда (табл. 17.3, 17.4).

Таблица 17.4. Логарифмы констант равновесия реакций с участием N-(цианэтил)аминофосфоновой кислоты при $I = 0.1$ моль/л

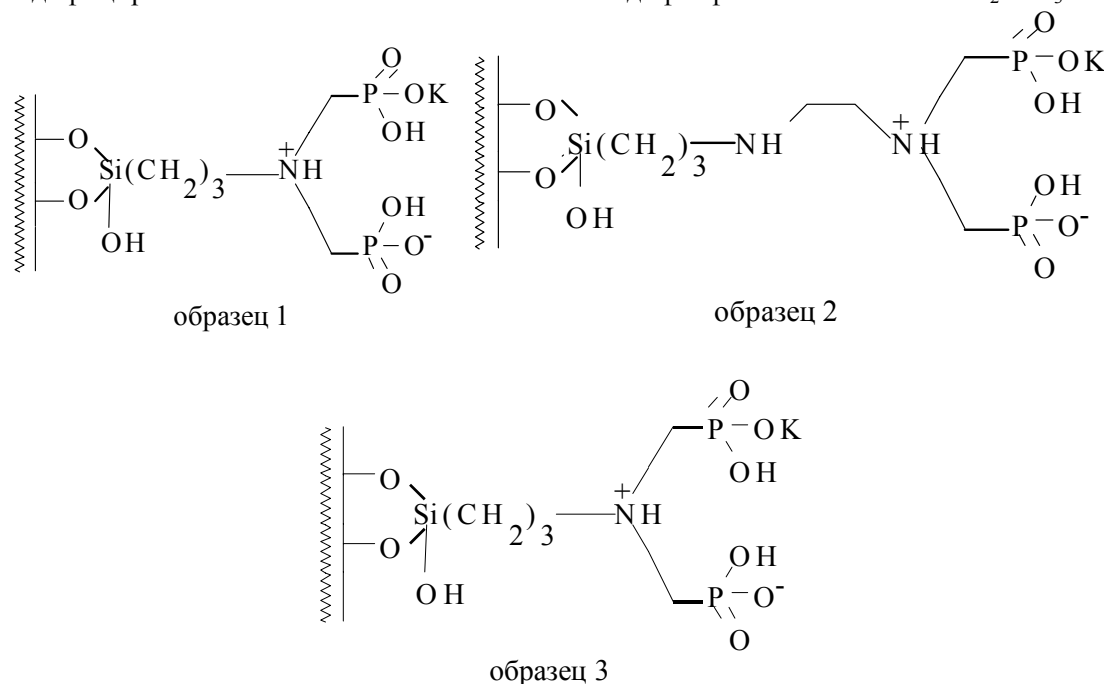
| Реакции | Ионы металлов | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} | La^{3+} | Cd^{2+} |
| $\text{M} + \text{HR}^- = \text{MHR}$ | 3.54 ± 0.07 | 3.04 ± 0.05 | 3.82 ± 0.17 | 4.70 ± 0.20 | 4.15 ± 0.11 |
| $\text{M} + 2\text{HR}^- = \text{M}(\text{HR})_2$ | | | 8.18 ± 0.08 | | |
| $\text{M} + \text{H}_2\text{R} = \text{MR} + 2\text{H}^+$ | | | -7.75 ± 0.06 | | -7.89 ± 0.12 |

Константы устойчивости комплексов, закрепленных на образцах 1 и 2, близки между собой и с константами устойчивости аналогичных комплексов в растворах [102].

Таким образом, при исследовании свойств сорбентов SiO₂-АФК показано, что, несмотря на островковую топографию поверхности, протолитические и комплексообразующие свойства АФК при закреплении меняются мало; и для этого сорбента характерно прочное удерживание противоионов у заряженных центров поверхности.

17.3. Протолитические и комплексообразующие свойства аминодифосфоновых кислот

С помощью КФХА и спектральных методов изучен [26, 105–1] ряд кремнезёмов, модифицированных монокалиевой солью аминодифосфоновой кислоты SiO₂-KH₃L:



где KH₃L – привитые на поверхность монокалиевые соли АДФК. Образцы отличались типом носителя, структурой ножки и концентрацией привитых групп: в качестве кремнезёмных матриц использованы силикагель (образец 1), аэросил (образец 2) и силохром (образец 3). Концентрации закрепленных групп составляли соответственно 0.56 ммоль/г (образец 1), 0.45 ммоль/г (образец 2) и 0.25 ммоль/г (образец 3).

По данным рН-метрического титрования водных суспензий КХМК оценили энергетическую неоднородность образца 1 [105]. Рассчитывали $p(\lg K_{a2})$, функцию распределение привитых групп по логарифмам констант равновесия, характеризующим диссоциацию АДФК по второй ступени:



Рассчитанные функции распределения унимодальны (табл. 17.5), что можно объяснить сравнительно однородным покрытием поверхности привитыми группами (при высокой концентрации закрепленных групп нивелируются различия между случайным и островковым типами топографии).

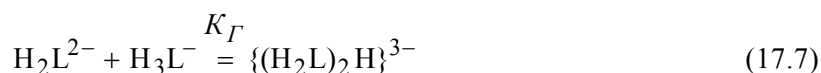
Таблица 17.5. Результаты исследования энергетической неоднородности образца 1

| I, моль/л | Группы NH ₃ ⁺ | | Группы H ₃ L ⁻ | | |
|-----------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | доля групп, % | интервал pK _a | доля групп, % | интервал lg K _{a2} | arg max p(lg K _{a2}) |
| 0.1 | 10 | 4.9 – 6.0 | 90 | <-6.4 | |
| 0.5 | 20 | 5.0 – 5.5 | 80 | -7.6 – -5.9 | -6.79 |
| 1.0 | 24 | <4.8 | 76 | -7.2 – -6.0 | -6.58 |
| 3.0 | 12 | 4.5 – 5.3 | 88 | <-5.8 | |

Протолитические свойства привитых АДФК охарактеризованы также в рамках модели химических реакций [105, 106]. Адекватное описание кривых рН-метрического титрования потребовало учета как реакций диссоциации привитых групп (17.5) и



так и их гомосопряжения



Величины рассчитанных параметров приведены в табл. 17.6 и 17.7. Константы диссоциации групп АДФК, особенно для образцов 1 и 2, заметно отличаются от соответствующих характеристик нативных аналогов в растворах: $4.6 < -\lg K_{a2} < 5.5$; $5.9 < -\lg K_{a3} < 7.7$ [111–113], причем отличие тем больше, чем больше концентрация привитых групп и выше степень диссоциации. Привитая АДФК ведет себя как более слабая кислота, чем аналоги в растворах. Лишь при ионных силах 1 и 3 моль/л величины $\lg K_{a2}$ приближаются к значениям для аналогов в растворах, но K_{a3} даже при $I = 1$ моль/л ниже, чем соответствующая константа диссоциации АДФК в растворе [112]. Можно предположить, что обнаруженный феномен связан с многоосновностью этой кислоты и сильным влиянием электростатических взаимодействий, затрудняющих последовательное отщепление ионов водорода от привитых молекул.

Таблица 17.6. Логарифмы констант диссоциации и констант гомосопряжения функциональных групп АДФК (образец 1) при 20 °С

| Реакции | I, моль/л | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | 0.1 | 0.5 | 1 | 3 |
| $\text{H}_4\text{L} = \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$ | -2.97±0.03 | | | |
| $\text{H}_3\text{L}^- = \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$ | -6.38±0.07 | -6.23±0.03 | -6.16±0.16 | -5.80±0.03 |
| $\text{H}_2\text{L}^{2-} = \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$ | | -8.7±0.5 | -8.3±0.3 | |
| $\text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}_3\text{L}^- = (\text{H}_2\text{L})_2\text{H}^{3-}$ | 2.36±0.08 | 2.65±0.12 | 2.9±0.2 | 1±1 |

Таблица 17.7. Логарифмы констант протолитических равновесий с участием закрепленных групп АДФК при I = 0.1 моль/л и 20 °С

| № образца | lg K _{a2} | lg K _{a3} | lg K _Γ |
|-----------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 2 | -5.80±0.03 | -8.09±0.04 | 3.31±0.06 |
| 3 | -4.57±0.05 | -8.34±0.04 | 3.99±0.07 |

При исследовании комплексообразования ионов щелочноземельных, переходных металлов и лантаноидов обнаружено образование нескольких типов комплексов, включая протонированные (табл. 17.8) [26, 106]. Для большинства изученных систем характерно доминирование комплексов с эквимольным соотношением ионов металла и лигандов. В этом случае координационная сфера комплексов не насыщена анионами аминокислот, и закрепленные комплексы легко образуют разнолигандные окрашенные комплексы с органическими красителями (ксиленоловым оранжевым, хромазуролом S, арсеназо-1) [114]. Это обстоятельство делает перспективным создание оптических сенсоров на основе сорбентов SiO₂-АДФК.

Таблица 17.8. Логарифмы констант равновесия реакций образования комплексов АДФК на образцах 1 – 3 при ионной силе растворов 0.1 моль/л

| Образец 1 | | | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Реакция | Mn ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Cd ²⁺ | La ³⁺ |
| M + H ₂ L ²⁻ = = MH ₂ L | | 5.64± ±0.07 | | 5.12± ±0.08 | 5.23± ±0.04 | 4.60± ±0.09 | 4.98± ±0.25 |
| M + 2H ₂ L ²⁻ = = M(H ₂ L) ₂ | 10.3± ±0.25 | 10.7± ±0.17 | 8.36± 0.25 | 9.34± ±0.08 | 10.63± ±0.18 | | 8.69± ±0.25 |
| M + H ₃ L ⁻ = = MHL + 2H ⁺ | | | | -8.05± ±0.12 | | -8.34± ±0.08 | |
| M + 2H ₃ L ⁻ = = M(HL) ₂ + 4H ⁺ | | | | | | | -18.8± ±0.4 |

| Образец 2 | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Реакции | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Cu ²⁺ | La ³⁺ | Cd ²⁺ |
| M + H ₂ L ²⁻ = MH ₂ L | 2.36±0.04 | 2.31±0.06 | | | |
| M + HL ³⁻ = MHL | 3.47±0.04 | 3.29±0.05 | 8.61±0.12 | 8.82±0.12 | 4.5±0.3 |
| MHL = ML + H ⁺ | -6.98±0.05 | -7.11±0.06 | -5.32±0.10 | -6.81±0.07 | -6.8±0.3 |

| Образец 3 | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Реакции | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Pb ²⁺ |
| M + H ₂ L = MH ₂ L | 3.01±0.08 | 3.06±0.03 | | 4.38±0.07 | 4.27±0.06 |
| M + HL = MHL | 5.80±0.08 | 5.02±0.03 | 8.50±0.17 | 7.60±0.06 | 8.79±0.13 |
| MHL = ML + H ⁺ | | | -5.03±0.14 | -6.62±0.03 | -5.26±0.02 |

| Реакции | La ³⁺ | Dy ³⁺ | Eu ³⁺ |
|--|------------------|------------------|------------------|
| M + H ₂ L ²⁻ = MH ₂ L | 4.90±0.03 | 4.58±0.25 | 4.54±0.25 |
| M + HL = MHL | 8.9±0.3 | 8.82±0.25 | 9.08±0.20 |
| MHL = ML + H ⁺ | -7.68±0.07 | -6.92±0.08 | -7.12±0.06 |

Как известно [102, 111–113], аминокислоты образуют несколько типов комплексов с ионами *s*-, *d*- и *f*-элементов, включая протонированные и полиядерные, причем комплексы с ионами редкоземельных и многих переходных элементов нерастворимы. В силу этого обстоятельства подробное сопоставление состава и устой-

Выводы

8. На протолитические процессы и комплексообразование на поверхности КХМК влияют, помимо химической природы привитой группы и сорбтива, топография, химическая (не)однородность и структура привитого слоя, состояние гидратации поверхности КХМК, свойства растворителя, из которого осуществляется сорбция, тип и концентрация фонового электролита (при сорбции из водных растворов).

9. Если привитая на поверхность функциональная группа способна к образованию водородных связей с силанольными группами, следует ожидать формирования арочной структуры поверхности, преимущественного образования закрепленных бис-комплексов и прочной фиксации противоионов у заряженных центров поверхности; условные константы протонизации (K_H) привитых оснований снижаются по сравнению с K_H аналогов в растворе, причем это снижение тем больше, чем выше основность нативного аналога.

10. При закреплении на поверхности карбоновых кислот, не склонных к образованию водородных связей с силанольными группами, их способность к диссоциации и комплексообразованию почти не меняется. В приповерхностном слое возможна свободная миграция противоионов. Состав закрепленных комплексов весьма чувствителен к виду и концентрации фонового электролита.

11. Если привитый реагент содержит и основную, и кислотную группировки (как иминодиуксусная или аминоксофоновая кислоты), его протолитические и комплексообразующие свойства близки к свойствам аналогов в растворе. Наличие на поверхности КХМК остаточных аминогрупп создает в приповерхностном слое среду, облегчающую диссоциацию привитых молекул очень слабой кислоты. Константы диссоциации многоосновных кислот при закреплении снижаются, причем отличие констант диссоциации закрепленных реагентов и аналогов в растворе растет с повышением степени диссоциации.

12. При островковой топографии поверхности КХМК, модифицированных даже полидентатными лигандами, наблюдается тенденция к преимущественному образованию бис-комплексов ионов металлов с закрепленными лигандами. Островковая топография проявляет себя в также энергетической неоднородности сорбентов и необходимости учета реакций гомосопряжения, дополняющих диссоциацию/протонизацию закрепленных групп.

13. Устойчивость комплексов зависит от гибкости ножки, связывающей лиганд с поверхностью: гибкая алифатическая ножка способствует полному использованию лигандом своей дентатности; жесткая гетероароматическая ножка, напротив, снижает наблюдаемую дентатность лиганда и константы устойчивости комплексов.

14. Если анионы сорбируемых солей могут образовывать анионные металлокомплексы (обладают мостиковыми свойствами) и на поверхности образуются катионные металлокомплексы, то в слабосольватирующих растворителях в качестве противоионов выступают комплексные металлсодержащие анионы.

15. Найдены простые корреляции между константами протонизации привитых аминов и их поверхностной концентрацией, а также константами устойчивости закрепленных комплексов и характеристиками растворителей (диэлектрической проницаемостью, донорным и акцепторным числами).

Таким образом, учитывая как результаты, описанные в настоящей книге, так и сводку данных о комплексообразовании ионов металлов с иными привитыми лигандами (гидроксамовой кислотой, амидоксимом, аминопиридинами, рядом аналитических реагентов и др.) [26], можно утверждать, что удалось выявить и, во многих случаях, количественно охарактеризовать факторы, определяющие состав и устойчивость продуктов взаимодействия привитых реагентов с компонентами растворов.

Литература

1. Кудрявцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей // *Успехи химии*. – 1989. – Т. **57**, No 4. – С. 684-709.
2. Lab Guide, 1996 edition // *Analyt. Chem.* – 1995. – V. **67**. – P. 21G-392G.
3. Product listings // *Intern. Lab.* – 1995. – V. **1**. – P. 250.
4. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Кислотно-основные свойства кремнезема, химически модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом // *Журн. физ. химии*. – 1981. – Т. **55**, No 5. – С. 1352-1354.
5. Филиппов А.П., Зятковский В.М., Карпенко Г.А. Ступенчатое образование комплексов меди(II) с аминопропильными группами, закрепленными на поверхности аэросила // *Теор. и эксп. химия*. – 1981. – Т. **17**, No 3. – С. 363-371.
6. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Сопоставление свойств привитых к поверхности кремнезема лигандов и их комплексов с гомогенными аналогами // *Адсорбция и адсорбенты*. Вып.12. – Киев: *Наукова думка*, 1984. – С. 33-39.
7. Электронный парамагнитный резонанс поверхностных комплексов меди(II) на модифицированном кремнеземе / П.Н. Соложенкин, А.И. Семикопный, В.З. Шарф, Г.В. Лисичкин // *Журн. физ. химии*. – 1988. – Т. **62**, No 2. – С. 477-480.
8. Ягов В.В., Лопаткин А.А. Решеточная модель адсорбции ионов привитыми лигандами. II. Адсорбция меди (II) на γ -аминопропилкремнеземе // *Журн. физ. химии*. – 1989. – Т. **63**, No 7. – С. 1909-1912.
9. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования CoCl_2 с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // *Журн. неорг. химии*. – 1990. – Т. **35**, No 6. – С. 1569-1574.
10. Ion sorption on modified silica surface / G.V. Kudryavtsev, D.V. Milchenko, V.V. Yagov, A.A. Lopatkin // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. **140**, No 1. – P. 114-122.
11. Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species / J.F. Biernat, P. Konieczko, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw // *Separation and Purification Methods*. – New York: *Marcel Decker*. – 1994. – V. **23**. – No 2. – P.77-348.
12. Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Фолио*, 1997. – 240 с.
13. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Кислотно-основные равновесия на поверхности жестких матриц. I. Термодинамические аспекты // *Журн. физ. химии*. – 1993. – Т. **67**, No 4. – С. 734-737.
14. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями // *Журн. аналит. химии*. – 1983. – Т. **32**, No 1. – С. 22-32.
15. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: *Химия*, 1986. – 248 с.
16. Холін Ю.В., Зайцев В.М., Мерний С.О. Вивчення стану протиіонів в адсорбційному шарі комплексуютьючих кремнеземів з прищепленими аміногрупами // *Докл. АН України*. – 1994. – No 3. – С. 135-139.
17. Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности / Лишко Т.П., Глущенко Л.В., Холин Ю.В. и др. // *Журн. физ. химии*. – 1991. – Т. **65**, No 11. – С. 2996-3004.
18. Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Комплексообразование CoCl_2 на поверхности аминопропилаэросилол с различной концентрацией закрепленных групп // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. **58**, No 11. – С. 972-976.
19. Кислотно-основные свойства кремнеземов, химически модифицированных аминогруппами / Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А. и др. // *Укр. хим. журн.* – 1993. – Т. **59**, No 9. – С. 970-976.
20. Аминокремнезем с решеточным распределением закрепленных групп / Зайцев В.Н., Скопенко В.В., Холин Ю.В. и др. // *Журн. общ. химии*. – 1995. – Т. **65**, No 4. – С. 529-537.
21. Copper(II) complexes on silica surface with covalently bonded methylamino and ethylenediamino silanes / V.N. Zaitsev, L.S. Vassilik, J. Evans, A. Brod // *Functional Materials*. – 1995. – V. **2**, No 1. – P. 69-74.

22. Комплексообразование меди(II) с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма / Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев, С.А. Мерный, О.А. Варзацкий // *Журн. неорг. химии.* – 1995. – Т. **40**, No 8. – С. 1325-1330.
23. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнезёмов. II. // *Журн. физ. химии.* – 1996. – Т. **70**, No 6. – С. 1101-1107.
24. Zaitsev V.N. Regular topology NH₂ bonded phases // *Chemically Modified Surfaces. Recent Development.* / Ed. by J.J. Pesek, M.T. Matuska, R.R. Abuelafya. – Cambridge: *Royal Soc. of Chem.*, 1996. – P. 113-124.
25. Холин Ю.В. Протолитические свойства и комплексообразование с Cu(II) кремнезёмов, химически модифицированных этилендиамином и диэтилентриамином // *Журн. неорг. химии.* – 1996. – Т. **41**, No 3. – С. 459-463.
26. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 3. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. – Харьков: *Фолио*, 1997. – 136 с.
27. Холин Ю.В., Шабаета Ю.В. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства и комплексообразование с медью(II) аминов, привитых на поверхность кремнезёма // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – Т. **71**, No 9. – С. 1433-1439.
28. Комплексообразование ионов некоторых переходных металлов с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма / В.Н. Зайцев, Ю.В. Холин, И.В. Христенко, Ю.В. Шабаета // *Вісн. Харк. ун-ту.* No 437. Хімія. Вип. 3 (26), 1999. – С. 156-159.
29. Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance / G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel // *Anal. Chem.* – 1988. – V. **60**. – P. 1776-1786.
30. Leyden D.E., Kendall D.S., Waddell T.G. Carbon-13 cross polarization with magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of organosilanes bonded to silica surfaces // *Anal. Chim. Acta.* – 1981. – V. **89**, No 2. – P. 207-212.
31. Shimoda S., Saito Y. Hydrogen bonding in silica-bonded amino groups as probed by carbon-13 spin-lattice relaxation times // *J. Colloid Interface Sci.* – 1982. – V. **89**, No 1. – P. 293-295.
32. Латеральная диффузия пирена в привитом слое модифицированных кремнезёмов / Г.В. Лисичкин, В.К. Рунов, С.М. Староверов, А.Ю. Фадеев // *Докл. АН СССР.* – 1988. – Т. **299**, No 4. – С. 917-920.
33. Golub A.A., Zubenko B.V. γ -APTES modified silica gels: the structure of the surface layer // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **179**. – No 2. – P. 482-487.
34. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезёма. – Киев: *Наукова думка*, 1991. – 264 с.
35. Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. Структура привитого слоя модифицированных кремнезёмов // *Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* – 1989. – Т. **34**, No 3. – С. 308-316.
36. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. – Харьков: *Вища школа*, 1981. – 152 с.
37. Александров В.В., Зудочкина А.И. Исследование диссоциации салициловой кислоты в диметилсульфоксиде // *Вестник Харьк. ун-та*, No 127. Химия. Вып.6. – Харьков: *Вища школа*, 1975. – С.7-9.
38. Айлер К. Химия кремнезёма. Т.1, 2: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1982. – 1006 с.
39. Yamamoto M.S., Gushikem Y. Adsorption and *pre*-concentration of some metal ions from ethanol solutions on silica gel modified with pyridinium ion // *Analyst.* – 1989. – V. **114**, No 8. – P. 983-985.
40. Contescu C., Jagiello J., Schwarz J.A. Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface // *Langmuir.* – 1993. – V. **9**, No 7. – P. 1754-1765.
41. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Кислотно-основные свойства кремнезёма с химически привитым к его поверхности этилендиамином // *Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* – 1981. – Т. **26**, No 3. – С. 345-347.
42. Кремнезём с привитыми молекулами амидоксима как сорбент для концентрирования и разделения ванадия(V), молибдена(VI), вольфрама(VI) / И.Б. Юферова, Г.В. Кудрявцев, Т.И. Тихомирова, В.И. Фадеева // *Журн. аналит. химии.* – 1988. – Т. **43**, No 9. – С. 1643-1647.

43. Polythermal study of kinetics and equilibrium for hydrogen ion sorption on aminosilica / A.A. Samoteikin, Yu.V. Kholin, V.N. Zaitsev, N.R. Sumsкая // *Functional Materials*. – 2000. – V. **7**, No 1.
44. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. V. 1-5. – New York, London.: *Plenum Press*, 1974-1984.
45. Волченкова Н.Н. Спектры поглощения и симметрия окружения иона Cu(II) в аквааммино-комплексах // *Теор. и эксп. химии*. – 1973. – Т. **9**, No 5. – С. 627-634.
46. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. / Под ред. Н.А. Костроминой. – М.: *Высшая школа*, 1990. – 432 с.
47. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Программы для расчета констант равновесия реакций в растворах по данным о концентрации одной из частиц, растворимости индивидуального вещества или распределения компонента между фазами. Харьков: ХГУ, Деп. УкрНИИТИ 08.07.88. No 1809 – Ук 88. – 80 с.
48. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Расчет констант комплексообразования по данным спектрофотометрии на персональных ЭВМ // *Журн. неорг. химии*. – 1993. – Т. **38**, No 2. – С. 350-356.
49. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Программа «CLINP» // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. **48**, No 5. – С. 918.
50. Photoacoustic study of Cu(II) complexes with ethylenediamine analog immobilized on silica gel surface / J.W. Burggraf, D.S. Kendall, D.E. Leyden, F.J. Pern // *Anal. Chim. Acta* – 1981. – V. **129**. – P. 19-27.
51. Комплексы меди(II) и кобальта(II) с закрепленным на поверхности SiO₂ диэтилентриамином / Лишко Т.П., Сухан Т.А., Трофимчук А.К. и др. // *Коорд. химия*. – 1983. – Т. **9**, No 10. – С. 1342-1348.
52. Взаимодействие неводных растворов хлоридов кобальта(II) и меди(II) с закрепленными на поверхности аэросила –NH–(CH₂)–NH₂– группами / В.В. Скопенко, О.М. Мирошников, А.К. Трофимчук, Л.В. Глущенко // *Докл. АН УССР. Сер. Б.* – 1984. – No 8. – С. 57-61.
53. Донська Н.Д. Взаємодія Со(II), Cu(II) та Pd(II) з амінокремнеземами різної топографії. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 1994. – 23 с.
54. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1987. – 445 с.
55. Зайцев В.М. Комплексоутворюючі кремнеземи: синтез, будова закріпленого шару, хімія поверхні. Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Київ, 1997. – 33 с.
56. Коняев Д.С. Методы анализа данных и химической информатики в исследовании комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. Дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 1999. – 175 с.
57. Трохимчук А.К. Процеси комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів та їх використання в неорганічному аналізі. Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Київ, 1997. – 38 с.
58. Structure and topography of copper complexes with multidonor aliphatic amines covalently bonded on silica / V.D. Oleynic, V.N. Zaitsev, S.N. Volkov, V.Y. Zub // 12 Conf. «Physical Methods in Coord. and Supramol. Chem.». – Moldova, Chisinau, 1996. – P. 90.
59. Протолитические и комплексообразующие свойства 2-аминометилхинолина, ковалентно закрепленного на поверхности аэросила / Ю.В. Холин, И.В. Христенко, Ю.В. Шабалева, Н.Р. Сумская // *Журн. неорг. химии*. – 1998. – Т. **43**, No 1. – С. 82-87.
60. Альберт А. Константы ионизации // Физические методы в химии гетероциклических соединений. / Под ред. А.Р. Катрицкого: Пер. с англ. – М.; Л.: *Химия*, 1966. – С. 13-124.
61. Состав и устойчивость аминометилхинолиновых комплексов Со(II) и Cu(II), закрепленных на поверхности аэросила / В.В. Скопенко, В.Н. Зайцев, Ю.В. Холин, А.А. Бугаевский // *Журн. неорг. химии*. – 1987. – Т. **32**, No 7. – С. 1626-1631.
62. Комплексы меди с азотсодержащими гетероциклами, закрепленными на поверхности кремнезема, по данным ЭПР спектроскопии / Зайцев В.Н., Соложенкин П.М., Семикопный А.И. и др. // *Укр. хим. журн.* – 1990. – Т. **56**, No 4. – С. 348-350.
63. Zaitsev V.N., Skopenko V.V., Gluschenko L.V. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Dipyridyl supported silicas // *Chemically Modified Surfaces*. / Ed. by Mottola A., Steinmetz J.R. – Amsterdam, e.a. : *Elsevier*, 1992. – P. 397.
64. Связь между моделями, описывающими сорбцию малых частиц химически модифицированными кремнеземами. I. Модели химических реакций и фиксированных полидентатных цен-

- тров / Скопенко В.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. и др. // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. **67**, No 4. – С. 728-733.
65. Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Комплексообразование Co(II), Ni(II), Cu(II) с 2,2-дипиридиллом и 1,10-фенантролином, закрепленными на поверхности аэросила // *Журн. неорг. химии.* – 1993. – Т. **38**, No 6. – С. 1023-1028.
66. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1971. – 232 с.
67. Комплексообразование в неводных растворах / Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. – М.: *Наука*, 1989. – 256 с.
68. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Т. 2: Пер. с англ. – М.: *Финансы и статистика*, 1987. – 351 с.
69. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В. Предсказание устойчивости гетерогенных металлокомплексных катализаторов M–L–SiO₂ из данных по комплексообразованию в растворах // 5-й Межд. симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Доклады. Т. 2. Ч. 1. – Новосибирск, 1986. – С. 84-103.
70. Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Протолитические равновесия на поверхности карбоксилсодержащих кремнезёмов // *Теор. и эксп. химия.* – 1986. – Т. **22**, No 2. – С. 243-248.
71. Сільченко С.С. Імобілізація тетраазамакроциклічних комплексів на поверхні дисперсних кремнеземів, редокс-властивості закріплених реагентів. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Київ, 1993. – 16 с.
72. Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. III. Сорбция меди(II), цинка(II), хрома(III) и лантана(III) карбоксилсодержащим кремнеземом при малых заполнениях // *Журн. физ. химии.* – 1986. – Т. **60**, No 9. – С. 2361-2365.
73. Сорбция ионов переходных металлов кремнеземами с привитыми малоновой кислотой и ацетилацетоном / Д.В. Мильченко, Г.В. Кудрявцев, Д.В. Пономарев, Г.В. Лисичкин // *Журн. физ. химии.* – 1987. – Т. **61**, No 10. – С. 2823-2826.
74. Kholin Yu.V., Shabaeva Yu.V. Equilibria in the grafted layer of silica chemically modified with propionic acid // *Functional Materials.* – 1999. – V. **6**, No 1. – P. 131-138.
75. Бакаев М.И. Основы теории гидратации и растворения солей. – Алма-Ата: *Наука*, 1990. – 136 с., прил. 56 с.
76. Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1979. – 568 с.
77. Джейкок М., Парфит Д.А. Химия поверхности раздела фаз: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1984. – 269 с.
78. Алексеев О.А., Овчаренко Ф.Д. Электроповерхностные явления и гидрофильность дисперсных систем. – Киев: *Наукова думка*, 1992. – 172 с.
79. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни и др.: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1986. – 488 с.
80. Charmas R., Piasecki W. Four-layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface: interrelations of model parameters // *Langmuir.* – 1996. – V. **12**, No 22. – P. 5458-5465.
81. Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency and cation-proton exchange // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. **181**, No 1. – P. 45-59.
82. Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. IV. Сорбция меди(II), цинка(II) и хрома(III) карбоксилсодержащим кремнеземом при больших заполнениях // *Журн. физ. химии.* – 1987. – Т. **61**, No 2. – С. 496-499.
83. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т.3: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1969. – 370 с.
84. Либинсон Г.С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. – М.: *Наука*, 1969. – 112 с.
85. Юферова И.Б. Сорбционное концентрирование, разделение и определение ванадия(V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) с помощью химически модифицированных кремнезёмов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1989. – 23 с.

86. Синтез, свойства и аналитическое использование кремнезема с химически привитой гидроксамовой кислотой / Т.И. Вертинская, Г.В. Кудрявцев, Т.И. Тихомирова, В.И. Фадеева // *Журн. аналит. химии* – 1985. – Т. **40**, No 8. – С. 1387-1393.
87. Preparation, properties and analytical application of silica with chemically grafted hydroxamic acid groups / V.I. Fadeeva, T.I. Tikhomirova, I.B. Yuferova, G.V. Kudryavtsev // *Anal. Chim. Acta.* – 1989. – V. **219**, No 1-2. – P. 201-212.
88. Холин Ю.В., Христенко И.В., Коняев Д.С. Протолитические свойства бензоилфенилгидроксилamina, привитого на поверхность кремнезема // *Журн. физ. химии.* – 1997. – Т. **71**, No 3. – С. 517-520.
89. Холин Ю.В., Христенко И.В. Кремнезем, химически модифицированный бензоилфенилгидроксилaminом, в сорбции и твердофазном спектрофотометрическом определении Fe(III) // *Журн. прикл. химии.* – 1997. – Т. **70**, No 6. – С. 939-942.
90. Silica chemically modified with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions / V.N. Zaitsev, Yu.V. Kholin, E.Yu. Gorlova, I.V. Khristenko // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. **379**, No 1-2. – P. 11-21.
91. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: *Химия*, 1990. – 240 с.
92. Пилипенко А.Г., Зульфикаров О.С. Гидроксамовые кислоты. – М.: *Наука*, 1989. – 312 с.
93. Агравал И.К. Изучение гидроксамовых кислот и их металлокомплексов // *Успехи химии.* – 1979. – Т. **48**, No 10. – С. 1773-1803.
94. Перьков И.Г., Комарь Н.П., Мельник В.В. Система ферри-ион – N-бензоилфенилгидроксилamin (БФГА) – вода – хлороформ. Сообщение 1 // *Журн. аналит. химии.* – 1967. – Т. **22**, No 4. – С. 485-494.
95. Перьков И.Г., Заславская Г.С. Изучение системы купро-ион – N-бензоилфенилгидроксилamin – вода – хлороформ. I. Изучение системы купро-ион – БФГА – вода // *Журн. аналит. химии.* – 1970. – Т. **25**, No 4. – С. 646-649.
96. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вьюнш: Пер. с нем. – М.: *Мир*, 1975. – 531 с.
97. Preparation and metal-adsorption properties of the polymer-coated silica gel having iminodiacetate functional group / Suzuki T.M., Itarashi O., Goto T., e.a. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – V. **60**, No 8. – P. 2839-2842.
98. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты / Т.И. Тихомирова, М.В. Лукьянова, В.И. Фадеева, О.А. Шпигун // *Журн. аналит. химии.* – 1993. Т. **48**, No 1. – С. 73-77.
99. Волощик И.Н., Руденко Б.А., Литвина М.Л. Ионохроматографическое определение катионов щелочноземельных металлов с использованием комплексообразующих и динамически открытых сорбентов // *Журн. аналит. химии.* – 1994. – Т. **49**, No 12. – С. 1290-1294.
100. Сорбция ванадия(IV), ванадия(V) и молибдена(VI) на кремнеземе, химически модифицированном группами иминодиуксусной кислоты / З.А. Садинова, Т.И. Тихомирова, А.В. Лапук, В.И. Фадеева // *Журн. аналит. химии* – 1997. – Т. **52**, No 3. – С. 234-236.
101. Математическое моделирование сорбции ванадия(IV,V) кремнеземом, химически модифицированным группами иминодиуксусной кислоты / Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Борбулевич О.Я. и др. // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 1998. – Т. **39**, No 1. – С. 42-44.
102. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексолаты металлов. – М.: *Химия*, 1988. – 544 с.
103. Холин Ю.В., Шабаева Ю.В., Христенко И.В. Равновесия сорбции ионов водорода и переходных металлов кремнеземом, химически модифицированным иминодиуксусной кислотой // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – Т. **71**, No 3. – С. 394-399.
104. Pasavento M., Biesuz R. Simultaneous determination of total and free metal ion concentration in solution by sorption on iminodiacetate resin // *Anal. Chem.* – 1995. – V. **67**, No 19. – P. 3558-3563.
105. Холин Ю.В., Мерный С.А. Количественный физико-химический анализ равновесий в адсорбционных слоях кремнезёмов с привитыми аминофосфоновой и аминодифосфоновой кислотами // *Журн. физ. химии.* – 1995. – Т. **69**, No 6. – С. 1053-1060.
106. Комплексообразование в адсорбционных слоях кремнезёмов с привитыми группами аминофосфоновых и аминодифосфоновых кислот / Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Зайцева Г.Н. и др. // *Журн. неорг. химии.* – 1995. – Т. **40**, No 2. – С. 275-283.

107. The silicas chemically modified with aminodi(methylenephosphonic) and ethylenediamine-di(methylenephosphonic) acids / V.N. Zaitsev, L.S. Vassilik, J. Evans, A. Brod // *Functional Materials*. – 1995. – Т. **2**, No 1. – P. 33-39.
108. Zaitsev V.N., Skopenko V.V. New silica-based ion exchangers with covalently immobilized aminophosphonic acids // Intern. Symp. on Chromatography. – Yokohama (Japan), 1995. – P. 236.
109. Зайцева Г.Н., Рябушко О.П. Закономерности сорбции и механизм комплексообразования аминокислотной кислоты, закрепленной на поверхности кремнезема, с ионами металлов // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. **58**, No11. – С. 965-972.
110. Аппроксимация методом Питцера зависимости констант равновесия реакций на поверхности комплексообразующих кремнеземов от ионной силы растворов / Ю.В. Холин, А.А. Бугаевский, Д.С. Коняев, Ю.В. Шабаева // *Укр. хим. журн.* – 1999. – Т. **65**, No 8. – P. 110-113.
111. Синявская Э.И. Координационные соединения аминокислот // *Коорд. химия*. – 1992. – Т. **18**, No 9. – С. 899-909.
112. Исследование кислотной диссоциации и комплексообразующих свойств иминодиметилфосфонической кислоты / Жаданов Б.В., Полякова И.А., Цирульникова Н.В. и др. // *Коорд. химия*. – 1979. – Т. **5**, No 11. – С. 1614-1619.
113. Комплексообразующие свойства имино(бисметилфосфонических) кислот / Бельский Ф.И., Горюнова И.Б., Петровский И.В. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – No 1. – С. 103-108.
114. Kovalchuk T.V., Zaitsev V.N. Mixed ligands La complexes covalently bonded to silica // 36th IUPAC Congress. – Geneva (Switzerland), 1997. – P. 477.

Приложение. Программа CLINP 2.1 для обработки данных количественного физико-химического анализа: описание и руководство пользователя

Общая характеристика

Назначение: расчет констант устойчивости и факторов интенсивности (например, молярных коэффициентов поглощения) реагентов в равновесных системах по зависимостям «состав – свойство». Программа CLINP 2.1 (авторы Ю.В.Холин, Д.С.Коняев, С.А.Мерный), написанная на языке Visual C++ 5.0, представляет собой надстройку к табличному процессору Microsoft Excel версий 5.0 и выше и работает под управлением операционных систем Windows 95/98/NT.

Распространение: программа CLINP 2.1 вместе с руководством пользователя на английском и русском языках и примерами доступна по адресам:

<http://klsp.kharkov.ua/kholin/clinp.html>

<http://www.univer.kharkov.ua/main/dep/chemistry/kholin/clinp.html>

Программа распространяется на некоммерческой основе. При публикации результатов, полученных с ее использованием, авторы просят сделать соответствующую ссылку.

Обрабатываемые данные: зависимости величин свойства равновесной системы от ее начального состава (зависимости состав–свойство). Свойства: результаты измерений методами спектрофотометрии, растворимости, распределения между фазами, потенциометрии с ионоселективными электродами и данные других методов, в которых измеряемое свойство A можно представить как линейную комбинацию равновесных концентраций реагентов.

Результаты:

- логарифмы констант равновесия реакций в растворах, экстракционных или сорбционных системах;
- дисперсии–ковариации, множественные, общие и частные коэффициенты корреляции рассчитанных параметров;
- факторы интенсивности комплексов (например, молярные коэффициенты поглощения);
- локальные критерии адекватности модели – взвешенные невязки;
- глобальные характеристики адекватности модели (остаточная дисперсия, статистика χ^2 , коэффициент асимметрии, эксцесс распределения, среднее значение и среднее значение модулей взвешенных невязок,);
- перекрестная оценка достоверности (cross-validation);
- диагностика плохо определенных (ill-posed) избыточных химических моделей;
- равновесные концентрации реагентов во всех экспериментальных точках;
- преобладающие компоненты.

Подход:

- оценивание параметров на основе робастных M -оценок Хьюбера, нечувствительных к засорению данных;
- модифицированные алгоритмы методов Ньютона и Гаусса-Ньютона, обеспечивающие быструю глобальную сходимость итераций;
- встроенные средства анализа данных (кросс-оценивание достоверности, сингулярное разложение матрицы Якоби, выявление преобладающих компонентов и др.);
- подготовка данных с помощью средств Microsoft Excel.

Публикации: 1) Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа // Вісн. Харк. ун-ту. No 420. Хімічні науки. Вип. 2. – 1998. – С. 112-120. 2) Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту // Вісн. Харк. ун-ту. No 437. Хімічні науки. Вип. 3 (26). – 1999. – С. 17-35.

Инсталляция: получив файл clinp.zip, распаковать его с помощью программы winzip (<http://www.winzip.com>) в выбранный каталог. В этом каталоге появятся файлы clinp.exe, clinp.xla, readme.txt, mfc42.dll, msvcr7.dll, qnw32.dll, а также подкаталоги Help_Eng, Help_Rus и Examples. Файл Help_Eng.html в подкаталоге Help_Eng – главный файл Help на английском языке; файл Help_Rus.html в подкаталоге Help_Rus – главный файл Help на русском языке. Подкаталог Examples содержит примеры, описанные в руководстве пользователя. Пользователь

должен один раз запустить программу CLINP.EXE, затем открыть Microsoft Excel и загрузить надстройку CLINP.XLA. Далее следует изучить руководство пользователя, заполнить своими данными файл Template.xls в подкаталоге Examples, сохранить его под другим именем и нажать клавиши CTRL+R для выполнения расчетов.

Данные для программы CLINP 2.1. Модель равновесий

Задаваемая пользователем входная информация делится на обязательную и дополнительную. Первая необходима при обработке любых данных, необходимость в привлечении второй зависит от особенностей исследуемой системы и экспериментального метода.

ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ:

- параметры, управляющие ходом расчетов;
- стехиометрическая матрица;
- логарифмы известных констант равновесия;
- искомые параметры и их связь с логарифмами констант устойчивости химических форм;
- величины измеренных свойств равновесной системы для всех изученных смесей и всех аналитических позиций (аналитической позицией называем канал измерения характеристики равновесной системы, например, длину волны при многоволновой спектрофотометрии);
- общие (аналитические) концентрации компонентов, известные по условиям смешивания реагентов;
- известные факторы интенсивности реагентов;
- статистические веса, назначенные в соответствии с уровнем случайных погрешностей исходных данных.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ:

- равновесные концентрации (активности) независимых компонентов (вместо общих (аналитических) концентраций, если для всех изученных смесей, помимо свойства A , известны равновесные концентрации (активности) одного или нескольких независимых компонентов).
- признаки принадлежности реагентов одной из фаз (при обработке данных по сорбции/экстракции);
- отношения массы (при изучении сорбции) или объема (при исследовании экстракционных равновесий) фазы II к объему жидкой фазы (фазы I) (при обработке данных по сорбции/экстракции) во всех экспериментальных точках.

Блоки входной информации о моделируемой системе, параметрах, регулирующих ход расчетов, и выводимых результатах формируются по шаблону на отдельных листах файла Microsoft Excel (расширение xls). Обязательная информация размещена на листах Parameters, Stoichiometry, Logarithms of Constants, Transformation, Measured Properties, Total Concentrations, Weights, Intensity Factors, а дополнительная – на листах Phase Pointers и Volume Ratios.

Обозначения

N – число изученных смесей;

S – число химических форм;

Λ – число аналитических позиций (например, длин волн при спектрофотометрическом изучении равновесий);

Ω – число реагентов с неизвестными факторами интенсивности;

L_i – реагент (химическая форма, species) под номером i ;

β_i – константа устойчивости i -го реагента;

LK_u – неизвестный параметр под номером u ;

α_{li} – фактор интенсивности реагента L_i для l -й аналитической позиции.

Запись реакций

Реакции записываются в канонической форме:

$$\sum_{j=1}^Y \nu_{ij} B_j = L_i, \quad i=1, 2, \dots, S, \quad (\text{П.1})$$

где B_j – независимые компоненты (см. гл. 4). В число реакций обязательно следует включить тривиальные – получения компонентов B_j из самих себя с константой равновесий 1 (логарифм константы 0). Стехиометрические коэффициенты ν_{ij} могут быть положительными, отрицательными или принимать нулевые значения. Они могут быть как целыми, так и дробными числами.

Стехиометрические коэффициенты образуют стехиометрическую матрицу $\|v_{ij}\|$ размером $S \times Y$. Первыми в стехиометрической матрице записываются уравнения реакций получения Ω веществ, для которых факторы интенсивности реагентов неизвестны.

Содержательная модель

Предполагается, что в исследуемой системе коэффициенты активности реагентов постоянны (например, благодаря введению в раствор избытка фонового электролита). Это позволяет пользоваться концентрационными константами равновесия и записывать уравнения ЗДМ в виде

$$[L_i] = 10^{\lg \beta_i + \sum_{j=1}^Y v_{ij} \lg [B_j]}, \quad (\text{П.2})$$

где величины в квадратных скобках – равновесные концентрации, β_i – концентрационная константа устойчивости формы L_i . Если экспериментально определена активность компонента B_k , равновесную концентрацию $[B_k]$ заменяют оценкой активности $a(B_k)$; константы устойчивости тех форм L_i , для которых стехиометрические коэффициенты v_{ik} не равны 0, являются не концентрационными, а смешанными.

Искомые параметры

- 1) логарифмы p неизвестных констант равновесия;
- 2) факторы интенсивности первых Ω реагентов в стехиометрической матрице для каждой из Λ аналитических позиций. В методе спектрофотометрии факторы интенсивности – молярные коэффициенты поглощения, аналитические позиции – длины волн.

Общее число искомых параметров $z = p + \Lambda \times \Omega$.

Логарифмы неизвестных констант устойчивости комплексов (химических форм, species) L_i рассматриваются как функции подлежащих расчету параметров LK_u (их число p должно быть равно числу неизвестных констант устойчивости форм L_i):

$$\lg \beta_i = \lg \beta_i^0 + \sum_{u=1}^p \tau_{iu} \cdot LK_u, \quad (\text{П.3})$$

где $\lg \beta_i^0$ – неменяемый вклад в $\lg \beta_i$, LK_u – искомые параметры, τ_{iu} – элементы матрицы T размером $p \times p$ преобразования параметров LK_u в $\lg \beta_i$.

Используемая форма представления информации об искомых параметрах позволяет гибко варьировать перечень искомых параметров, переходя, например, от расчета общих к определению ступенчатых констант устойчивости (см. примеры).

Измеряемые свойства

Для обработки пригодны свойства равновесной системы (A), которые изменяются при варьировании ее начального состава. Величины свойства A измеряют для N смесей реагентов при $\Lambda \geq 1$ аналитических позиций:

$$A_{lk} = \zeta(\lambda_l, n_{*k}), \quad (\text{П.4})$$

где k – номер исследуемой равновесной смеси, $1 \leq k \leq N$, λ – аналитическая позиция, l – ее номер, $1 \leq l \leq \Lambda$, n_{*k} – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси. Величины A_{lk} образуют матрицу измеренных свойств размером $\Lambda \times N$. Измеряемые свойства должны быть линейными комбинациями равновесных концентраций реагентов:

$$A_{lk} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} [L_i]_k, \quad (\text{П.5})$$

где L_i – реагенты, $[L_i]_k$ – равновесная концентрация реагента L_i в k -й смеси, α_{li} – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_l . Факторы интенсивности образуют матрицу E размером $\Lambda \times S$, размещаемую на листе Intensity Factors (см. пример 1).

Экспериментальные методы

Программа позволяет обрабатывать данные, полученные методами спектрофотометрии, растворимости, распределения, потенциометрии и др.

В случае метода **растворимости** элементами матрицы A являются измеренные величины растворимости осадка.

Для метода **спектрофотометрии** элементы матрицы A – величины светопоглощения, деленные на длину светопоглощающего слоя.

В методе **распределения** изучают распределение некоторого компонента X между фазами I (раствор веществ в растворителе I) и II (раствор в растворителе II или сорбент), причем в каждой точке зависимости состав – свойство точно известны объем фазы I (V_I) и объем (V_{II}) (при исследовании экстракционных равновесий) или масса (m_{II}) (при изучении сорбционных процессов) фазы II. По результатам экспериментов исследователю должны быть доступны, по крайней мере, две величины из списка: $n^0(X)$; R_D ; $t_{\{X\}}$; $t_{[X]}$, где $n^0(X)$ – общее количества вещества X в системе, моль; R_D – коэффициент распределения X между фазами

$$R_D = t_{\{X\}} / t_{[X]}, \quad (\text{П.6})$$

$$t_{\{X\}} = \sum_{i=1}^S \nu_{iX} \cdot \{L_i\} - \quad (\text{П.7})$$

общая концентрация X -содержащих реагентов в фазе II (моль/г фазы II при исследовании сорбционных равновесий; моль/л фазы II при изучении экстракции);

$$t_{[X]} = \sum_{i=1}^S \nu_{iX} \cdot [L_i] - \quad (\text{П.8})$$

общая концентрация X -содержащих реагентов в фазе I, моль/л фазы I, фигурными скобками выделены равновесные концентрации реагентов в фазе II, квадратными – в фазе I.

Зная две из указанных величин, легко вычислить остальные. Так, если при исследовании сорбционных равновесий компонента X стали известны $n^0(X)$ и R_D ,

$$t_{[X]} = n^0(X) / (V_I + R_D \cdot m_{II}), \quad (\text{П.9})$$

$$t_{\{X\}} = n^0(X) \times R_D / (V_I + R_D \cdot m_{II}). \quad (\text{П.10})$$

При моделировании равновесий в качестве величин, аппроксимируемых моделью, выбирают $t_{[X]}$ или $t_{\{X\}}$. В первом случае в программу CLINP 2.1 передается величина свойства

$$A = t_{[X]}, \quad (\text{П.11})$$

а во втором случае A определяют по формуле

$$A = \begin{cases} t_{\{X\}} \cdot \frac{V_{II}}{V_I} & \text{при исследовании экстракции } X, \\ t_{\{X\}} \cdot \frac{m_{II}}{V_I} & \text{при исследовании сорбции } X. \end{cases} \quad (\text{П.12})$$

Измерения методом **потенциометрии**, в зависимости от способа градуировки потенциометрической цепи, предоставляют информацию о логарифмах активностей или равновесных концентраций некоторого реагента X . Если получены сведения о $\lg [X]$, в программу в качестве величины свойства A передаются величины $10^{\lg [X]}$.

Если экспериментально получены оценки активностей $a(X)$ (например, $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$ в рН-метрических исследованиях), следует, используя γ_X – коэффициенты активности X в исследуемых растворах, рассчитать значения $[X] = a(X) / \gamma_X$ и передать их программе CLINP 2.1 в качестве измеренных свойств равновесных систем. Пересчет необходим, если выполнялись рН-метрические измерения при $\text{pH} < 3.5$ или $\text{pH} > 10.5$, когда вкладом равновесных концентраций $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ в общие концентрации $t(\text{H}^+)$ – величины порядка 10^{-3} – 10^{-1} при исследовании равновесий в растворах – пренебречь нельзя. Необходимые значения коэффициентов активностей для температуры 298 К можно рассчитать по формуле

$$\lg \gamma_{\text{H}} = \frac{-0.5\sqrt{I}}{1 + 3.29 \cdot a \cdot \sqrt{I}} - b \cdot I, \quad (\text{П.13})$$

где I – ионная сила раствора, моль/л, коэффициенты a и b для различных фоновых электролитов, заимствованные из книги [115], приведены в табл. П.1.

Таблица П.1. Коэффициенты уравнения (П.13)

| Электролит | a | b |
|--------------------|------|-------|
| NaCl | 4.20 | 0.22 |
| KCl | 6.10 | 0.113 |
| KNO ₃ | 8.02 | 0.092 |
| NaClO ₄ | 9.30 | 0.16 |

Пересчет оценок активностей в равновесные концентрации обеспечивает расчет концентрированных констант равновесия; если пересчет активностей в концентрации не выполнялся, определяемые по программе CLINP 2.1 константы равновесия реакций, в которых участвуют ионы H^+ , будут смешанными.

Условия материального баланса

Инвариантами системы являются количества вещества независимых компонентов (см. гл. 4). Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами являются и общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л:

$$t_j = \sum_{i=1}^S v_{ij} \cdot c(L_i), j = 1, 2, \dots, Y, \quad (\text{П.14})$$

где $c(L_i)$ – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Эта система уравнений задает условия материального баланса (лист Total Concentrations)

Статистические веса и модель экспериментальных погрешностей

На основе представлений об экспериментальных погрешностях пользователь назначает статистические веса w_{lk} . Разумно принять, что все экспериментальные величины, кроме свойства A , измерены точно. Если A_{lk} измерены с одинаковой абсолютной погрешностью s (такую модель часто применяют при обработке спектрофотометрических данных), то всем измерениям назначают одинаковые статистические веса

$$w_{lk} = 1 / s^2. \quad (\text{П.15})$$

Если измерения A_{lk} выполнены с одинаковой относительной погрешностью s_r , веса вычисляются в соответствии с формулой

$$w_{lk} = \frac{1}{A_{lk}^2} \cdot \frac{1}{s_r^2}. \quad (\text{П.16})$$

Эти и другие способы назначения статистических весов (см., например, [116]) легко реализовать с помощью средств работы с формулами Microsoft Excel.

Размещение информации на листах файлов Microsoft Excel.

Ход и результаты расчетов

Лист Parameters

Лист Parameters содержит заданные по умолчанию и доступные для изменения пользователем значения параметров, управляющих расчетами.

| Значение параметра | Текст на листе Microsoft Excel | Русский перевод | Комментарий |
|--------------------|--|--|---|
| 200 | The maximum number of iterations | Максимальное число итераций | Максимально допустимое число итераций уточнения LK_u при фиксированном значении σ . |
| 0 | Per cent of outliers | Процент грубых выбросов | Процент грубых выбросов $0 \leq \delta \leq 99$ (0 – задача наименьших квадратов, 99 – задача метода наименьших модулей). |
| 0 | Method of calculation 0 – quasi-Newton, 1 – Gauss-Newton | Метод расчета 0 – квази-Ньютон, 1 – Гаусс-Ньютон | |
| 5,00E-06 | Minimum relative value of gradient | Минимальное относительное значение градиента | Основной критерий останова расчетов. Рекомендуется $(1-10) \cdot 10^{-6}$. |
| 1,00E-06 | Minimum length of step | Минимальная длина шага | Рекомендуется 10^{-6} . |
| 1 | Maximum length of step | Максимальная длина шага | Рекомендуется 0.5-1. |
| 10 | The typical value of parameters to be found | Типичные значения искомых параметров | Рекомендуется 1 – 10. |
| 25 | The typical value of criterion function | Типичное значение критериальной функции | Рекомендуется 1 – 200. |

| Значение параметра | Текст на листе Microsoft Excel | Русский перевод | Комментарий |
|--------------------|---------------------------------------|---|---|
| 1,00E-06 | Minimum relative value of step | Минимальная относительная длина шага | Критерий останова расчетов. Рекомендуется $(1-10) \cdot 10^{-6}$. |
| 0,0001 | The parameter of Armijo condition | Параметр условия Армио | Параметр, регулирующий длину шага λ при линейном поиске. Рекомендуется 10^{-4} . |
| 0/1 | Cross-validation | Кросс-валидация | 1 – выполнить кросс-валидацию, 0 – не выполнять. |
| 0/1 | Transposition | Транспонирование | 0 – матрицы измеренных свойств, весов, факторов интенсивности вводятся так, как описано в тексте и показано в примерах; 1 – матрицы вводятся в транспонированном виде. |
| 0/1 | Information about calculation process | Расширенная информация о процессе расчетов. | 0 – расширенная информация не выводится; 1 – в дополнительное окно выводится информация о величине критериальной функции, значениях параметров, матрицах первых и вторых производных на каждой итерации. |

Лист Stoichiometry

Размещается стехиометрическая матрица

Лист Logarithms of Constants

В порядке записи реакций в стехиометрической матрице формируется столбец, содержащий величины $\lg \beta_i$. Вместо неизвестных $\lg \beta_i$ записываются начальные приближения искомых параметров LK_{ii} (их выделяют красным цветом). Если имеется хотя бы один не равный нулю неизменяемый вклад $\lg \beta_i^0$, рядом со столбцом $\lg \beta_i$ формируется столбец $\lg \beta_i^0$, причем для точно известных $\lg \beta_i$ элементами столбца $\lg \beta_i^0$ являются нули.

Лист Transformation

Записываются элементы матрицы T .

Лист Measured Properties

Содержатся величины измеренных свойств равновесных систем. Номера строк соответствуют номерам изученных смесей k , $k=1, 2, \dots, N$, а номера столбцов – номерам аналитических позиций λ_l , $l=1, 2, \dots, \Lambda$.

Лист Total Concentrations

Приводятся общие концентрации t_j независимых компонентов B_j во всех экспериментальных точках. Номера строк соответствуют номерам изученных смесей k , $k=1, 2, \dots, N$, а номера столбцов – номерам компонентов B_j , $j=1, 2, \dots, Y$. В каждой экспериментальной точке общие концентрации t_j , моль/л, рассчитываются по формуле (П.14), связывающей t_j с начальными концентрациями реагентов $c(L_i)$.

Учитывая многообразие применяемых на практике схем организации эксперимента, авторы не стремились предусмотреть в программе все возможные способы вычисления t_j . Для подготовки t_j следует пользоваться средствами Excel для работы с формулами.

Если изучалось комплексообразование в двухфазной системе, все t_j должны быть пересчитаны на объем фазы I и измеряться в моль/л.

При некоторых схемах эксперимента кроме величин выбранного свойства системы (скажем, светопоглощения раствора или растворимости осадка) дополнительно измеряют во всех экспериментальных точках равновесные активности (концентрации) одного из независимых компонентов (обычно по данным рН-метрии оценивают активность ионов водорода $a(H^+) = 10^{-pH}$). При такой постановке эксперимента общие концентрации $t(H^+)$ не контролируют и в программу не вводят, а вместо столбца $t(H^+)$ на листе Total Concentrations записывают столбец величин $a(H^+)$, выделяя их красным цветом.

Лист Weights

Размещают матрицу статистических весов. Номера строк соответствуют номерам изученных смесей k , $k=1, 2, \dots, N$, а номера столбцов – номерам аналитических позиций λ_l , $l = 1, 2, \dots, \Lambda$. Статистические веса задает пользователь на основе принятой модели погрешностей экспериментальных данных, обращаясь, в случае необходимости, к средствам Excel для работы с формулами.

Лист Intensity Factors

На листе Intensity Factors записывают факторы интенсивности. Номера строк (i) соответствуют номерам химических форм в стехиометрической матрице, $i = 1, 2, \dots, S$, а номера столбцов – номерам аналитических позиций λ_l , $l = 1, 2, \dots, \Lambda$. Подлежащие расчету факторы интенсивности первых Ω реагентов выделяют красным цветом. Если по данным предварительных исследований остался неизвестным фактор интенсивности реагента L_i хотя бы для одной из Λ аналитических позиций, программа CLINP 2.1 требует вычисления факторов интенсивности этого реагента для всех аналитических позиций. Ситуация, в которой реагенту L_i для некоторых позиций приписаны точно известные факторы интенсивности, а для других позиций требуется выполнить расчет, недопустима.

Листы Volume Ratios и Phase Pointers

Заполняются только в том случае, если изучалось распределение реагента между фазами. На листе Volume Ratios формируется содержащий N значений столбец отношений объемов фаз V_{II} / V_I , если обе фазы жидкие, или отношений массы фазы II (сорбента), m_{II} , к объему фазы I (m_{II} / V_I) в противном случае.

На листе Phase Pointers записывают столбец из S величин. Элементы столбца принимают значение 1, если реагент находится в фазе I, и значение 2, если он принадлежит фазе II.

ЗАПУСК ПРОГРАММЫ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ НАЖАТИЕМ КЛАВИШ CTRL+R

В окне Running содержится информация о ходе вычислений:

| | |
|----------------------|--|
| Status | Running / Success |
| Method | Newton (Gauss-Newton) |
| Per Cent of Outliers | Заданное значение процента грубых промахов δ |
| Iteration on Scale | Номер итерации по параметру σ |
| Criterion Function | Величина минимизируемой функции |
| Relative Gradient | Значение относительного градиента |
| Scale's Parameter | Значение масштабного параметра σ |
| Iteration | Номер итерации по уточнению LK_u при фиксированном значении σ |
| Criterion Function | Величина минимизируемой функции |
| Relative Gradient | Значение относительного градиента |

Результаты расчетов

На лист Results программа выводит сведения о

- величине критериальной функции,
- значении критерия останова итераций,
- величинах искоемых параметров,
- матрице их дисперсий-ковариаций,
- множественных, парных и общих коэффициентах корреляции,
- матрице взвешенных невязок,
- глобальных критериях адекватности модели,
- равновесных концентрациях реагентов, рассчитанных во всех экспериментальных точках.

В качестве глобальных критериев адекватности используются средняя взвешенная невязка (для адекватной модели близка к 0.8), среднее значение модулей невязок (для адекватной модели близко к нулю), остаточная дисперсия s_0^2 и модифицированная (робастная) статистика χ^2 .

Лист Results

Листинг результатов начинается с сообщения о том, по какому критерию прекращены расчеты.

Далее под текстом Logarithms of Constants расположены значения логарифмов констант устойчивости и рассчитанных параметров LK_u (последние выделены красным цветом).

Приводится матрица дисперсий-ковариаций параметров LK_u .

После заголовка Intensity Factors следуют факторы интенсивности реагентов, причем рассчитанные значения факторов интенсивности выделены красным цветом.

Текст Weighted Discrepancies предшествует матрице взвешенных невязок, содержащей величины $\xi = w^{1/2} \cdot \Delta$, где $\Delta = A_{\text{вычислено}} - A_{\text{эксперимент}}$. Синим цветом выделена ξ с наименьшим абсолютным значением, а красным – ξ с наибольшим абсолютным значением.

Для каждой смеси, для каждой аналитической позиции и для всего массива взвешенных невязок выводятся средние значения невязок (mean residual) и средние значения модулей невязок (residual mean).

Приводятся величины остаточной дисперсии (residual variance) и ее оценки σ^2 , полученной при вычислении масштабного параметра σ по схеме Хьюбера (Huber variance).

Рассчитываются статистики, необходимые для проверки адекватности модели: коэффициент асимметрии (Skewness), эксцесс (Kurtosis), робастное значение статистики χ^2 (Robust Person's Chi-square observed) и 5 %-ная точка распределения χ^2 для числа степеней свободы f .

Далее приводятся множественные (Multiple), частные (Partial) и общие (Total) коэффициенты корреляции параметров LK_u .

Выводятся результаты сингулярного разложения матрицы Якоби производных $J = \partial A / \partial \theta$: сингулярные числа κ_i и матрица V .

Под текстом Equilibrium concentrations, mol/l, располагаются рассчитанные равновесные концентрации всех реагентов во всех экспериментальных точках (для двухфазной системы концентрации химических форм в фазе II пересчитаны на объем фазы I). Синим цветом выделяются концентрации преобладающих компонентов.

Перекрестная оценка достоверности (Cross-Validation)

Множество N экспериментальных точек делится на два подмножества. Одно содержит $(N-1)$ точек и служит основой для расчета параметров LK_u и $\langle \alpha_{ii} \rangle$, другое, содержащее одну точку с номером g , используется для оценки достоверности модели. Для g -й точки при всех аналитических позициях находят невязки

$$d_{lg} = w_{lg}^{1/2} \cdot (A_{lg}^{\text{вычислено}} - A_{lg}^{\text{эксперимент}}), \quad (\text{П.17})$$

где величины, отмеченные шляпкой, рассчитывают для условий эксперимента в g -й экспериментальной точке при значениях параметров, найденных по остальным измерениям. Эту процедуру повторяют для всех N возможных разбиений множества экспериментальных точек и рассчитывают дисперсию кросс-оценивания

$$\tilde{s}_0^2 = \frac{1}{N \cdot \Lambda - z} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{g=1}^N d_{lg}^2. \quad (\text{П.18})$$

Лист Cross Validation

На листе Cross Validation для каждой экспериментальной точки записываются невязки d_{lg} и величины искомых параметров LK_u , вычисленные при отбрасывании из обрабатываемого массива g -й точки; приводится дисперсия кросс-оценивания.

Принцип расчета параметров. Проверка адекватности модели

Искомые параметры

- 1) логарифмы p неизвестных констант равновесия $\lg \beta_i$;
- 2) факторы интенсивности первых Ω реагентов в стехиометрической матрице для каждой из Λ аналитических позиций.

Критериальная функция. Робастные оценки

В качестве робастной оценки искомых параметров принимают такой вектор θ (набор подлежащих определению β_i, α_{ii}), который обращает в минимум критериальную функцию

$$\tilde{M} = \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N [p(\xi_{lk} / \sigma)] \sigma + a \cdot \sigma, \quad (\text{П.19})$$

где
$$a = \frac{1}{N \cdot \Lambda - z} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial p}{\partial \xi} \right]^2 \varphi(\xi) d\xi. \quad (\text{П.20})$$

ξ_{lk} – взвешенная невязка между вычисленной и измеренной величинами некоторого свойства равновесной системы, $\xi_{lk} = w_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}$, невязка $\Delta_{lk} = A_{lk}^{\text{вычислено}} - A_{lk}^{\text{измерено}}$ (подробное описание подхода см. в гл. 10). Критерий (П.19) (M -оценка Хьюбера) – это гибрид критериальных функций, соответствующих задачам МНК и метода наименьших модулей (МНМ). В предельных случаях (априорная интенсивность грубых промахов в данных $\delta = 0$ или $\delta = 99\%$) минимизация

критерия (П.19) эквивалентна решению задач МНК или МНМ соответственно. Варьирование δ представляет собой адаптацию процедуры параметрической идентификации к обрабатываемым данным. Для минимизации критериального функционала использованы методы Ньютона и Гаусса-Ньютона (см. гл. 10).

Анализ адекватности модели

Если взвешенные невязки $\xi_{lk} = w_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}$ – независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и единичной дисперсией, то остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N w_{lk} \Delta_{lk}^2, \quad f = N \cdot \Lambda - z, \quad (\text{П.21})$$

является случайной величиной, распределенной как χ^2/f с f степенями свободы и математическим ожиданием 1. Модель считают адекватной эксперименту, если выполняется неравенство

$$\chi^2_{\text{экс}} = s_0^2 \cdot f < \chi_f^2(0.05), \quad (\text{П.22})$$

где $\chi_f^2(0.05)$ – 5 %-ная точка распределения χ^2 для f степеней свободы. При параметрической идентификации модели с использованием М-оценок Хьюбера стандартную процедуру проверки адекватности смягчают, уменьшая значение f :

$$f = (N \Lambda - z) \cdot \{1 + 0.5 \cdot \gamma_2 \cdot (N \cdot \Lambda - z) / N \cdot \Lambda\}^{-1}, \quad (\text{П.23})$$

где γ_2 – выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок.

По величинам взвешенных невязок ξ_{lk} находят выборочные оценки параметров их распределения: **коэффициент асимметрии** \tilde{A} , **эксцесс** γ_2 , **среднее значение** взвешенных остатков (mean residual, average residual) $\bar{\Delta}$ и **среднее значение модулей** взвешенных остатков (residual mean) $\tilde{\Delta}$. Если ξ_{lk} распределены нормально с нулевым средним и единичной дисперсией, математические ожидания асимметрии, эксцесса и средней невязки равны нулю, а математическое ожидание среднего значения модулей невязок составляет 0.8.

Выборочные значения \tilde{A} , γ_2 и $\tilde{\Delta}$ сравнивают с процентными точками распределения соответствующих статистик (табл. 9.4 – 9.6) и, если выборочные оценки для заданного уровня значимости α не превышают своих 100α -процентных точек, признают модель адекватной по этим критериям.

Оценка погрешностей и коэффициенты корреляции параметров

Программа по окончании итераций рассчитывает симметричную **ковариационную матрицу** рассчитанных параметров $D(\lg \beta)$. На диагонали ковариационной матрицы стоят оценки дисперсий компонентов вектора $\lg \beta - s^2(\lg \beta_j)$, а над и под диагональю – их ковариации $\text{cov}(\lg \beta_i, \lg \beta_j)$:

$$D(\lg \beta) = \begin{pmatrix} s^2(\lg \beta_1) & \text{cov}(\lg \beta_1, \lg \beta_2) & \dots & \text{cov}(\lg \beta_1, \lg \beta_p) \\ \text{cov}(\lg \beta_2, \lg \beta_1) & s^2(\lg \beta_2) & \dots & \text{cov}(\lg \beta_2, \lg \beta_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\lg \beta_p, \lg \beta_1) & \text{cov}(\lg \beta_p, \lg \beta_2) & \dots & s^2(\lg \beta_p) \end{pmatrix}.$$

Эта матрица используется для определения доверительных интервалов параметров и расчета частных, общих и множественных коэффициентов корреляции (см. гл. 9).

Выявление избыточности модели при анализе матрицы Якоби

Программа сообщает о результатах сингулярного разложения матрицы Якоби

$$J = \partial A / \partial \lg \beta = U \Sigma V^T, \quad (\text{П.24})$$

где U и V – ортогональные матрицы, Σ – прямоугольная матрица с диагональным и нулевыми блоками, на диагонали которой находятся сингулярные числа κ_i . Малые сингулярные числа ($\kappa_i / \kappa_{\text{макс}} < 10^{-4} - 10^{-6}$) соответствуют линейным комбинациям искомых параметров $\lg \beta_j$, к изменению которых критериальная функция не чувствительна. Коэффициенты этих комбинаций содержатся в столбцах матрицы V , номера которых соответствуют номерам малых сингулярных чисел.

Примеры

1. Спектрофотометрический метод

Равновесия в водных растворах, содержащих Cu(II) в концентрации $t(\text{Cu}^{2+}) = 0.01$ моль/л, этилендиамин En в концентрации $t(\text{En}) = 0.1$ моль/л и оксалат-ионы Ox^{2-} в концентрации $t(\text{Ox}^{2-}) = 0.1$ моль/л исследовали при pH в интервале 5.12–11.21 (21 раствор) спектрофотометрическим методом при 6 длинах волн поглощаемого света [116]. Постулируется присутствие в растворах химических форм Cu^{2+} , En, Ox^{2-} , H^+ , CuOH^+ , EnH^+ , EnH_2^{2+} , HOx^- , CuEn_2^{2+} , CuEnOx и CuOx_2^{2-} .

В предварительных исследованиях определены константы равновесия ряда реакций с участием Cu^{2+} , En и Ox^{2-} , а константы устойчивости комплексов CuEnOx и CuOx_2^{2-} неизвестны:

| Реакция | Логарифм константы равновесия |
|---|-------------------------------|
| $(\text{H}_2\text{O}) + \text{Cu}^{2+} = \text{CuOH}^+ + \text{OH}^-$ | -8.0 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{En} = \text{CuEn}_2^{2+}$ | 15.69 |
| $\text{En} + \text{H}^+ = \text{EnH}^+$ | 10.18 |
| $\text{En} + 2 \text{H}^+ = \text{EnH}_2^{2+}$ | 17.67 |
| $\text{Ox}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HOx}^-$ | 3.85 |

Хотя выбор компонентов при записи реакций в системе не однозначен, при исследовании комплексообразования чаще всего пользуются набором, в который входят ионы металлов-комплексообразователей, лиганды и ионы водорода. Выберем в качестве компонентов ионы Cu^{2+} , этилендиамин En, оксалат-ион Ox^{2-} и ионы водорода H^+ . Запись реакций в канонической форме приведена в таблице П.2.

Обратим внимание на то, что вода является участником реакций. Однако если взаимодействия происходят в водной среде при малых концентрациях реагентов, то активность растворителя при реакциях практически не меняется, вода не учитывается ни в материальном балансе, ни в законе действия масс и, следовательно, для воды не нужен столбец в матрице стехиометрических коэффициентов. Это положение сохраняется и для реакций в других средах: растворитель в стехиометрической матрице не учитывается.

Таблица П.2. Пример записи информации о реакциях

| No | Химическая форма | Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах | | | | Реакция | $\lg \beta_i$ |
|----|----------------------|---|-----------------|-------------------------------|---------------------------|---|---------------|
| | | Cu^{2+} (B_1) | En (B_2) | Ox^{2-} (B_3) | H^+ (B_4) | | |
| 1 | CuEn_2^{2+} | 1 | 2 | 0 | 0 | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{En} = \text{CuEn}_2^{2+}$ | 15.69 |
| 2 | CuEnOx | 1 | 1 | 1 | 0 | $\text{Cu}^{2+} + \text{En} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuEnOx}$ | ? |
| 3 | CuOx_2^{2-} | 1 | 0 | 2 | 0 | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ox}^{2-} = \text{CuOx}_2^{2-}$ | ? |
| 4 | Cu^{2+} | 1 | 0 | 0 | 0 | $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$ | 0 |
| 5 | En | 0 | 1 | 0 | 0 | $\text{En} = \text{En}$ | 0 |
| 6 | Ox^{2-} | 0 | 0 | 1 | 0 | $\text{Ox}^{2-} = \text{Ox}^{2-}$ | 0 |
| 7 | H^+ | 0 | 0 | 0 | 1 | $\text{H}^+ = \text{H}^+$ | 0 |
| 8 | OH^- | 0 | 0 | 0 | -1 | $(\text{H}_2\text{O}) - \text{H}^+ = \text{OH}^-$ | -14.0 |
| 9 | EnH^+ | 0 | 1 | 0 | 1 | $\text{En} + \text{H}^+ = \text{EnH}^+$ | 10.18 |
| 10 | EnH_2^{2+} | 0 | 1 | 0 | 1 | $\text{En} + 2 \text{H}^+ = \text{EnH}_2^{2+}$ | 17.67 |
| 11 | HOx^- | 0 | 0 | 1 | 1 | $\text{Ox}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HOx}^-$ | 3.85 |

Пусть в задачу исследования входит определение параметров $\text{LK}_1 = \lg \beta (\text{Cu}^{2+} + \text{En} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuEnOx})$ и $\text{LK}_2 = \lg \beta (\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ox}^{2-} = \text{CuOx}_2^{2-})$, а также молярных коэффициентов поглощения комплексов CuEn_2^{2+} , CuEnOx и CuOx_2^{2-} . Легко видеть, что в этом случае $\lg \beta_2 = \text{LK}_1$, $\lg \beta_3 = \text{LK}_2$. Пользуясь уравнением (П.3), можно записать:

$$\lg \beta_2 = 0 + 1 \cdot \text{LK}_1 + 0 \cdot \text{LK}_2,$$

$$\lg \beta_3 = 0 + 0 \cdot \text{LK}_1 + 1 \cdot \text{LK}_2.$$

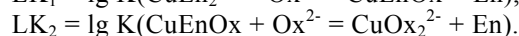
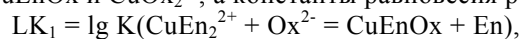
Следовательно, неменяемые вклады $\lg \beta_2^0 = \lg \beta_3^0 = 0$, а матрица преобразования T является диагональной:

$$T = \begin{pmatrix} LK_1 & LK_2 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \lg \beta_2 \\ \lg \beta_3 \end{matrix}$$

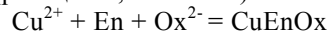
При начальных приближениях оценок параметров $LK_1^{исх} = 10$ и $LK_2^{исх} = 5$ содержимое листов Logarithms of Constants и Transformation имеет вид:

| Logarithms of Constants | |
|-----------------------------|---|
| 15,69 | |
| 10 (отмечен красным цветом) | |
| 5 (отмечен красным цветом) | |
| 0 | |
| 0 | |
| 0 | |
| 0 | |
| -8 | |
| -14 | |
| 10,18 | |
| 17,67 | |
| 3,85 | |
| Transformation | |
| 1 | 0 |
| 0 | 1 |

Иначе обстоит дело, если необходимо определить не константы устойчивости комплексов $CuEnOx$ и $CuOx_2^{2-}$, а константы равновесия реакций замещения лигандов



Легко видеть, что реакция образования комплекса $CuEnOx$ из компонентов Cu^{2+} , En и Ox^{2-} (реакция 2, табл. П.2).



является линейной комбинацией реакций

| | | |
|----|---------------------------------------|---------------|
| 1× | $Cu^{2+} + 2 En = CuEn_2^{2+}$ | $\lg \beta_1$ |
| + | | |
| 1× | $CuEn_2^{2+} + Ox^{2-} = CuEnOx + En$ | LK_1 |
| | | |
| | $Cu^{2+} + En + Ox^{2-} = CuEnOx$ | $\lg \beta_2$ |

и, следовательно, логарифм константы устойчивости комплекса $CuEnOx$

$$\lg \beta_2 = \lg \beta_1 + 1 \cdot LK_1 + 0 \cdot LK_2.$$

Реакцию образования комплекса $CuOx_2^{2-}$ из компонентов Cu^{2+} , En и Ox^{2-} (реакция 3, табл. П.2) можно рассматривать как линейную комбинацию трех реакций:

| | | |
|----|---------------------------------------|---------------|
| 1× | $Cu^{2+} + 2 En = CuEn_2^{2+}$ | $\lg \beta_1$ |
| + | | |
| 1× | $CuEn_2^{2+} + Ox^{2-} = CuEnOx + En$ | LK_1 |
| + | | |
| 1× | $CuEnOx + Ox^{2-} = CuOx_2^{2-} + En$ | LK_2 |
| | | |
| | $Cu^{2+} + 2 Ox^{2-} = CuOx_2^{2-}$ | $\lg \beta_3$ |

Логарифм константы устойчивости комплекса $CuOx_2^{2-}$

$$\lg \beta_3 = \lg \beta_1 + 1 \cdot LK_1 + 1 \cdot LK_2.$$

Таким образом, неизменяемые вклады $\lg \beta_2^0 = \lg \beta_3^0 = \lg \beta_1 = 15.69$, матрица преобразования имеет вид:

$$T = \begin{pmatrix} LK_1 & LK_2 \\ 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \lg \beta_2 \\ \lg \beta_3 \end{matrix}.$$

При искомым параметрах

$$LK_1 = \lg K(\text{CuEn}_2^{2+} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuEnOx} + \text{En}),$$

$$LK_2 = \lg K(\text{CuEnOx} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuOx}_2^{2-} + \text{En})$$

и начальных приближениях оценок параметров $LK_1^{\text{исх}} = -5$ и $LK_2^{\text{исх}} = -7$ содержимое листов Logarithms of Constants и Transformation имеет вид:

| Logarithms of Constants | |
|-----------------------------|-------|
| 15,69 | 0 |
| -5 (отмечен красным цветом) | 15,69 |
| -7 (отмечен красным цветом) | 15,69 |
| 0 | 0 |
| 0 | 0 |
| 0 | 0 |
| 0 | 0 |
| -8 | 0 |
| -14 | 0 |
| 10,18 | 0 |
| 17,67 | 0 |
| 3,85 | 0 |

| Transformation | |
|----------------|---|
| 1 | 0 |
| 1 | 1 |

На листе Measured Properties размещены величины светопоглощений, деленные на длину поглощающего слоя (содержимое листа выделено жирным шрифтом):

| Номера растворов | Номера длин волн | | | | | |
|------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 0,273 | 0,46 | 0,285 | 0,265 | 0,119 | 0,03 |
| 2 | 0,256 | 0,46 | 0,294 | 0,271 | 0,124 | 0,029 |
| 3 | 0,247 | 0,459 | 0,296 | 0,275 | 0,127 | 0,03 |
| 4 | 0,235 | 0,461 | 0,315 | 0,293 | 0,147 | 0,039 |
| 5 | 0,224 | 0,461 | 0,32 | 0,298 | 0,155 | 0,039 |
| 6 | 0,202 | 0,46 | 0,333 | 0,312 | 0,172 | 0,047 |
| 7 | 0,187 | 0,46 | 0,346 | 0,326 | 0,192 | 0,056 |
| 8 | 0,162 | 0,46 | 0,365 | 0,349 | 0,207 | 0,069 |
| 9 | 0,14 | 0,455 | 0,38 | 0,364 | 0,23 | 0,08 |
| 10 | 0,112 | 0,45 | 0,402 | 0,387 | 0,26 | 0,096 |
| 11 | 0,087 | 0,432 | 0,4 | 0,39 | 0,271 | 0,107 |
| 12 | 0,07 | 0,414 | 0,4 | 0,392 | 0,288 | 0,119 |
| 13 | 0,045 | 0,376 | 0,39 | 0,386 | 0,31 | 0,142 |
| 14 | 0,034 | 0,327 | 0,369 | 0,37 | 0,329 | 0,17 |
| 15 | 0,02 | 0,285 | 0,343 | 0,345 | 0,327 | 0,181 |
| 16 | 0,014 | 0,25 | 0,32 | 0,327 | 0,332 | 0,195 |
| 17 | 0,015 | 0,225 | 0,302 | 0,312 | 0,336 | 0,202 |
| 18 | 0,012 | 0,179 | 0,275 | 0,285 | 0,337 | 0,225 |
| 19 | 0,007 | 0,142 | 0,25 | 0,265 | 0,335 | 0,235 |
| 20 | 0,008 | 0,135 | 0,246 | 0,264 | 0,341 | 0,25 |
| 21 | 0,01 | 0,129 | 0,244 | 0,256 | 0,345 | 0,244 |

На листе Total concentrations приводятся общие концентрации компонентов B_1 (Cu^{2+}), B_2 (En) и B_3 (Ox^{2-}) и активности компонента B_4 (H^+) во всех изученных растворах ($a(B_4) \equiv a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$ выделены красным цветом). Содержимое листа выделено жирным шрифтом:

| Номера растворов | Номера независимых компонентов B_j | | | |
|------------------|--------------------------------------|-----|-----|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 6,17E-12 |
| 2 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 5,25E-08 |
| 3 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 7,24E-08 |
| 4 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 1,20E-07 |
| 5 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 1,41E-07 |
| 6 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 1,86E-07 |
| 7 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 2,19E-07 |
| 8 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 2,75E-07 |
| 9 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 3,39E-07 |
| 10 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 4,27E-07 |
| 11 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 5,50E-07 |
| 12 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 6,46E-07 |
| 13 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 8,32E-07 |
| 14 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 1,26E-06 |
| 15 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 1,55E-06 |
| 16 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 1,91E-06 |
| 17 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 2,45E-06 |
| 18 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 3,16E-06 |
| 19 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 5,13E-06 |
| 20 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 6,31E-06 |
| 21 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 7,59E-06 |

На листе Weights записаны статистические веса измерений. При оценке среднего квадратического отклонения величин светопоглощения $s(A) = 0.0035$ все веса одинаковы: $w_{ik} = 1 / (0.0035^2) = 8.16 \cdot 10^4$.

На листе Intensity Factors приводятся факторы интенсивности реагентов (содержимое листа выделено жирным шрифтом, подлежащие расчету факторы интенсивности первых трех реагентов выделены красным цветом):

| Номер реагента в стехиометрической матрице | Факторы интенсивности для аналитических позиций | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Листы Volume Ratios и Phase Pointers остаются незаполненными.

Значения рассчитанных параметров приведены в п. 9.6.4, полная информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example1.xls.

2. Моделирование равновесий по данным рН-метрического титрования

В титруемом водном растворе объемом $v_0 = 50$ мл содержатся негидролизующиеся ионы металла M в концентрации $c_0(M) = 0.01$ моль/л и одноосновная кислота HA в концентрации $c_0(HA) = 0.02$ моль/л (здесь и далее заряды опущены). Титрование выполнено раствором $NaOH$ с концентрацией $c_x(NaOH) = 0.05$ моль/л. В титруемый и титрующий растворы для поддержания постоянной ионной силы раствора добавлен сильный электролит $NaNO_3$ в концентрации 0.1 моль/л. В каждой точке кривой титрования измерено равновесное значение рН, погрешность измерений составляла ~ 0.05 . Для обработки отобран содержащий 10 точек участок кривой титрования с объемами титранта v_k от 5 до 15 мл ($4 < \text{pH} < 7$).

При формировании стехиометрической матрицы в качестве компонентов выбрали ионы водорода H^+ , ионы металла M и кислоту HA . Известен логарифм константы диссоциации HA $\lg K_a = -5.1$, расчету подлежат ступенчатые константы устойчивости комплексов MA и MA_2 : $LK_1(M + A = MA)$, $LK_2(MA + A = MA_2)$. Стехиометрическая матрица представлена в табл. П.3.

Таблица П.3. Сведения о реакциях и стехиометрическая матрица для примера 2

| No | Химическая форма | Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах | | | Реакция | $\lg \beta_i$ |
|----|------------------|--|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------|
| | | H^+ (B_1) | M (B_2) | HA (B_3) | | |
| 1 | H^+ | 1 | 0 | 0 | $H^+ = H^+$ | 0 |
| 2 | M | 0 | 1 | 0 | $M = M$ | 0 |
| 3 | HA | 0 | 0 | 1 | $HA = HA$ | 0 |
| 4 | OH^- | -1 | 0 | 0 | $(H_2O) - H^+ = OH^-$ | -13.8 |
| 5 | A | -1 | 0 | 1 | $-H^+ + HA = A$ | -5.1 |
| 6 | MA | -1 | 1 | 1 | $-H^+ + M + HA = MA$ | -5.1 + LK_1 |
| 7 | MA_2 | -2 | 1 | 2 | $-2 H^+ + M + 2 HA = MA_2$ | $2 \times (-5.1) + LK_1 + LK_2$ |

Очевидно, что $\lg \beta_6 = -5.1 + 1 \cdot LK_1 + 0 \cdot LK_2$, $\lg \beta_7 = -10.2 + 1 \cdot LK_1 + 1 \cdot LK_2$, неменяемые вклады составляют: $\lg \beta_6^0 = -5.1$; $\lg \beta_7^0 = -10.2$, матрица преобразования имеет вид:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Поскольку измерения рН выполнены в растворах, где вклад $[H^+]$ и $[OH^-]$ в материальный баланс пренебрежимо мал, в качестве измеренного свойства A , аппроксимацию которого осуществляет модель, выберем $A = a(H^+) = 10^{-\text{pH}}$, а относительную погрешность определения A примем равной $s_r(A) = 0.02$, что соответствующую ошибке измерения рН ~ 0.05 . Величины $a(H^+)$ размещаем в столбце на листе Measured Properties.

На листе Total Concentrations помещаем общие концентрации компонентов во всех экспериментальных точках. По условиям эксперимента общие концентрации компонентов в растворах $(t_j)_k$ (моль/л) после добавления очередной порции титранта находим по формуле

$$(t_j)_k = (t_{j0} \cdot v_0 + t_{jx} \cdot v_k) / (v_0 + v_k), \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{П.25})$$

где v_0 – исходный объем титруемого раствора, t_{j0} и t_{jx} – общие концентрации компонентов в титруемом и титрующем растворах соответственно, v_k – объем добавленного титранта.

Как показал опыт общения с пользователями, некоторые трудности вызывает нахождение t_{j0} и t_{jx} . Для их расчета следует воспользоваться условиями материального баланса в форме (П.14). Для титруемого раствора, используя стехиометрические коэффициенты при компонентах и учитывая, что из реагентов в раствор вводили только ионы M и кислоту HA , имеем:

$$\begin{aligned} t_{10} &= t_0(H^+) = \\ &= v_{11} \cdot c_0(L_1) + v_{21} \cdot c_0(L_2) + v_{31} \cdot c_0(L_3) + v_{41} \cdot c_0(L_4) + v_{51} \cdot c_0(L_5) + v_{61} \cdot c_0(L_6) + v_{71} \cdot c_0(L_7) = \\ &= 1 \cdot c_0(H^+) + 0 \cdot c_0(M) + 0 \cdot c_0(HA) + (-1) \cdot c_0(OH^-) + (-1) \cdot c_0(A) + (-1) \cdot c_0(MA) + (-2) \cdot c_0(MA_2) = \\ &= 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0.01 + 0 \cdot 0.02 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-2) \cdot 0 = 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{20} &= t_0(M) = \\ &= v_{12} \cdot c_0(L_1) + v_{22} \cdot c_0(L_2) + v_{32} \cdot c_0(L_3) + v_{42} \cdot c_0(L_4) + v_{52} \cdot c_0(L_5) + v_{62} \cdot c_0(L_6) + v_{72} \cdot c_0(L_7) = \\ &= 0 \cdot c_0(H^+) + 1 \cdot c_0(M) + 0 \cdot c_0(HA) + 0 \cdot c_0(OH^-) + 0 \cdot c_0(A) + 1 \cdot c_0(MA) + 1 \cdot c_0(MA_2) = \\ &= 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0.01 + 0 \cdot 0.02 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 = 0.01; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{30} &= t_0(\text{HA}) = \\
 &= v_{13} \cdot c_0(L_1) + v_{23} \cdot c_0(L_2) + v_{33} \cdot c_0(L_3) + v_{43} \cdot c_0(L_4) + v_{53} \cdot c_0(L_5) + v_{63} \cdot c_0(L_6) + v_{73} \cdot c_0(L_7) = \\
 &= 0 \cdot c_0(\text{H}^+) + 0 \cdot c_0(\text{M}) + 1 \cdot c_0(\text{HA}) + 0 \cdot c_0(\text{OH}^-) + 1 \cdot c_0(\text{A}) + 1 \cdot c_0(\text{MA}) + 2 \cdot c_0(\text{MA}_2) = \\
 &= 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0.02 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 = 0.02.
 \end{aligned}$$

В титрующем растворе общие концентрации компонентов находим, принимая во внимание, что из реагентов в раствор введены только ионы OH^- :

$$\begin{aligned}
 t_{1x} &= t_x(\text{H}^+) = \\
 &= v_{11} \cdot c_x(L_1) + v_{21} \cdot c_x(L_2) + v_{31} \cdot c_x(L_3) + v_{41} \cdot c_x(L_4) + v_{51} \cdot c_x(L_5) + v_{61} \cdot c_x(L_6) + v_{71} \cdot c_x(L_7) = \\
 &= 1 \cdot c_x(\text{H}^+) + 0 \cdot c_x(\text{M}) + 0 \cdot c_x(\text{HA}) + (-1) \cdot c_x(\text{OH}^-) + (-1) \cdot c_x(\text{A}) + (-1) \cdot c_x(\text{MA}) + (-2) \cdot c_x(\text{MA}_2) = \\
 &= 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0.01 + 0 \cdot 0.02 + (-1) \cdot 0.05 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-2) \cdot 0 = -0.05;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{2x} &= t_x(\text{M}) = \\
 &= v_{12} \cdot c_x(L_1) + v_{22} \cdot c_x(L_2) + v_{32} \cdot c_x(L_3) + v_{42} \cdot c_x(L_4) + v_{52} \cdot c_x(L_5) + v_{62} \cdot c_x(L_6) + v_{72} \cdot c_x(L_7) = \\
 &= 0 \cdot c_x(\text{H}^+) + 1 \cdot c_x(\text{M}) + 0 \cdot c_x(\text{HA}) + 0 \cdot c_x(\text{OH}^-) + 0 \cdot c_x(\text{A}) + 1 \cdot c_x(\text{MA}) + 1 \cdot c_x(\text{MA}_2) = \\
 &= 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 = 0;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{3x} &= t_x(\text{HA}) = \\
 &= v_{13} \cdot c_x(L_1) + v_{23} \cdot c_x(L_2) + v_{33} \cdot c_x(L_3) + v_{43} \cdot c_x(L_4) + v_{53} \cdot c_x(L_5) + v_{63} \cdot c_x(L_6) + v_{73} \cdot c_x(L_7) = \\
 &= 0 \cdot c_x(\text{H}^+) + 0 \cdot c_x(\text{M}) + 1 \cdot c_x(\text{HA}) + 0 \cdot c_x(\text{OH}^-) + 1 \cdot c_x(\text{A}) + 1 \cdot c_x(\text{MA}) + 2 \cdot c_x(\text{MA}_2) = \\
 &= 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 = 0.
 \end{aligned}$$

Таким образом, $t_{10} = 0$, $t_{20} = 0.01$, $t_{30} = 0.02$, $t_{1x} = -0.05$, $t_{2x} = t_{3x} = 0$.

Массив общих концентраций удобно готовить с помощью встроенных в программу Excel средств работы с формулами.

На листе Weighths располагается столбец статистических весов w_k , рассчитанных в соответствии с моделью погрешностей экспериментальных данных как

$$w_k = 1 / [A_k \cdot s_r(A)]^2 = 1 / [0.02 \cdot a(\text{H}^+)_k]^2. \quad (\text{П.26})$$

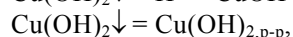
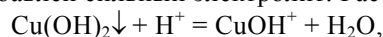
На листе Intensity Factors находится столбец факторов интенсивности реагентов. Для ионов H^+ фактор интенсивности равен 1, для остальных реагентов – 0.

Листы Volume Ratios и Phase Pointers не заполняются.

Информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example2.xls.

3. Расчет констант равновесия по данным метода растворимости

С относительной погрешностью 10 % измерена растворимость гидроксида меди(II) в зависимости от pH водных растворов. В последние для стабилизации коэффициентов активности был добавлен сильный электролит. Растворение обусловлено реакциями



логарифмы констант равновесия которых соответственно LK_1 и LK_2 подлежали расчету. Для выбора в качестве независимых компонентов реагентов $\text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{осадок}}$ и H^+ стехиометрическая матрица приведена в табл. П.4.

Таблица П.4. Стехиометрическая матрица для примера 3

| No | Химическая форма | Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах | | Реакция | $\lg \beta_i$ |
|----|---------------------------------------|--|---|---|-------------------|
| | | $\text{H}^+ (B_1)$ | $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow (B_2)$ | | |
| 1 | H^+ | 1 | 0 | $\text{H}^+ = \text{H}^+$ | 0 |
| 2 | CuOH^+ | 1 | 1 | $\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow = \text{CuOH}^+ + (\text{H}_2\text{O})$ | $\text{LK}_1 = ?$ |
| 3 | $\text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{p-p}}$ | 0 | 1 | $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow = \text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{p-p}}$ | $\text{LK}_2 = ?$ |

В данном примере неменяемые вклады $\lg \beta_2^0 = \lg \beta_3^0 = 0$, а матрица преобразования T является диагональной:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

На листе Measured Properties записываем измеренные величины растворимости гидроксида меди(II). На листе Total Concentrations располагаем сведения о составе системы. Для компонента B_1 (H^+) измерены активности $a(H^+) = 10^{-pH}$, активность компонента B_2 ($Cu(OH)_2 \downarrow$) – индивидуальной твердой фазы – равна 1 по определению. Следовательно, на листе формируются два столбца – один, состоящий из величин $a(H^+) = 10^{-pH}$, и второй, состоящий из 1. Элементы обоих столбцов выделяются красным цветом. На листе Weights располагаются статистические веса w_k , задаваемые как

$$w_k = 1 / [s_r(A) \cdot A_k]^2 = 1 / [0.1 \cdot A_k]^2, \quad (П.27)$$

где $s_r(A) = 0.10$ – оценка среднего относительного квадратического отклонения A .

Факторы интенсивности реагентов (лист Intensity Factors) записаны в столбце, составленном из коэффициентов, определяющих вклад равновесных концентраций реагентов в измеряемое свойство: $A = 0 \cdot [H^+] + 1 \cdot [CuOH^+] + 1 \cdot [Cu(OH)_2, p-p]$. Таким образом, этот столбец имеет вид

0
1
1

Листы Volume Ratios и Phase Pointers не заполняются.

Результаты расчетов прокомментированы в п. 11.4.1. Полная информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example3.xls.

4. Моделирование сорбционных равновесий

В работе [117] изучена сорбция $CoCl_2$ из растворов в диметилформамиде (ДМФА) (фаза I) на поверхности аэросила, химически модифицированного *n*-пропиламиноом (Q) (фаза II) при навесках сорбента (m_{II}) 0.050, 0.100 и 0.200 г и постоянном объеме растворов $V_I = 0.025$ л. Удельная концентрация привитых групп (c_Q) составляла $0.58 \cdot 10^{-3}$ моль/г сорбента. Варьировали количество вещества $n^0(CoCl_2)$ в системе, моль, и измеряли содержание $CoCl_2$ в растворах после сорбции, $t_{[CoCl_2]}$, моль/л (табл. П.5).

Таблица П.5. Изотерма сорбции $CoCl_2$ химически модифицированным кремнеземом

| $m_{II} = 0.050$ г | | $m_{II} = 0.100$ г | | $m_{II} = 0.200$ г | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| $n^0(CoCl_2)$, 10^{-6} моль | $t_{[CoCl_2]}$, 10^{-3} моль/л | $n^0(CoCl_2)$, 10^{-6} моль | $t_{[CoCl_2]}$, 10^{-3} моль/л | $n^0(CoCl_2)$, 10^{-6} моль | $t_{[CoCl_2]}$, 10^{-3} моль/л |
| 4.825 | 0.06 | 25.75 | 0.3 | 26 | 0.05 |
| 24.125 | 0.8 | 51.5 | 1.1 | 52.25 | 0.7 |
| 48.25 | 1.7 | 77 | 2.25 | 90 | 2.0 |
| 72.25 | 2.6 | 102.75 | 3.2 | 186 | 5.7 |
| 96.5 | 3.5 | 154.25 | 5.2 | 285 | 9.8 |
| 2.575 | 0.02 | 205.5 | 7.2 | 392.5 | 13.9 |
| 4.1 | 0.02 | 23.75 | 0.4 | | |
| 10.275 | 0.15 | 26 | 0.4 | | |
| 20.6 | 0.6 | 47.5 | 0.1 | | |
| 35.75 | 1.2 | 95 | 3.1 | | |
| 51.5 | 1.8 | 104.75 | 3.5 | | |
| 77.25 | 2.8 | 142.5 | 4.8 | | |
| 103 | 3.8 | 157 | 5.1 | | |
| 154.5 | 5.9 | 190 | 6.2 | | |
| | | 209.5 | 7.3 | | |

Предполагали образование на поверхности сорбента комплексов $Co(II)$ состава $CoCl_2Q$, $CoCl_2Q_2$ и $CoCl_2Q_3$. Для выбора в качестве независимых компонентов $CoCl_2$ и Q стехиометрическая матрица приведена в табл. П.6.

Таблица П.6. Стехиометрическая матрица для примера 4

| No | Химическая форма | Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах | | Реакция | $\lg \beta_i$ | Фаза |
|----|----------------------------------|--|---------------------|--|---------------------|------|
| | | CoCl ₂ (B ₁) | Q (B ₂) | | | |
| 1 | CoCl ₂ | 1 | 0 | CoCl ₂ = CoCl ₂ | 0 | I |
| 2 | Q | 0 | 1 | Q = Q | 0 | II |
| 3 | CoCl ₂ Q | 1 | 1 | CoCl ₂ + Q = CoCl ₂ Q | LK ₁ = ? | II |
| 4 | CoCl ₂ Q ₂ | 1 | 2 | CoCl ₂ + 2 Q = CoCl ₂ Q ₂ | LK ₂ = ? | II |
| 5 | CoCl ₂ Q ₃ | 1 | 3 | CoCl ₂ + 3 Q = CoCl ₂ Q ₃ | LK ₃ = ? | II |

При искомым параметрах – логарифмах общих констант устойчивости комплексов на поверхности сорбента

$$LK_1 = \lg K(\text{CoCl}_2 + \text{Q} = \text{CoCl}_2\text{Q}) = \lg \frac{\{\text{CoCl}_2\text{Q}\}}{[\text{CoCl}_2] \cdot \{\text{Q}\}}.$$

$$LK_2 = \lg K(\text{CoCl}_2 + 2 \text{Q} = \text{CoCl}_2\text{Q}_2) = \lg \frac{\{\text{CoCl}_2\text{Q}_2\}}{[\text{CoCl}_2] \cdot \{\text{Q}\}^2}.$$

$$LK_3 = \lg K(\text{CoCl}_2 + 3 \text{Q} = \text{CoCl}_2\text{Q}_3) = \lg \frac{\{\text{CoCl}_2\text{Q}_3\}}{[\text{CoCl}_2] \cdot \{\text{Q}\}^3},$$

где [CoCl₂] – равновесная концентрация CoCl₂ в ДМФА, моль/л, величины в фигурных скобках – равновесные концентрации реагентов на поверхности, моль/г, неменяемые вклады $\lg \beta_3^0 = \lg \beta_4^0 = \lg \beta_5^0 = 0$, матрица преобразования **T** является диагональной:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Если в качестве величины, аппроксимируемой моделью, выбраны $t_{\{\text{CoCl}_2\}}$, подготовка данных для расчетов не представляет никаких сложностей. Не слишком трудна подготовка данных и в случае, если предполагается аппроксимировать моделью равновесную концентрацию CoCl₂ на поверхности сорбента $t_{\{\text{CoCl}_2\}}$, моль/г. В этом случае в качестве свойства *A* программе следует передать величины

$$A = t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot \frac{m_{\text{II}}}{V_1}. \quad (\text{П.28})$$

Найти $t_{\{\text{CoCl}_2\}}$ легко, учитывая условия материального баланса CoCl₂:

$$n^0(\text{CoCl}_2) = t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot V_1 + t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot m_{\text{II}}. \quad (\text{П.29})$$

Из уравнения (П.29) следует, что

$$t_{\{\text{CoCl}_2\}} = (n^0(\text{CoCl}_2) - t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot V_1) / m_{\text{II}}, \quad (\text{П.30})$$

а величина свойства, аппроксимируемого моделью

$$A = (n^0(\text{CoCl}_2) - t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot V_1) / V_1. \quad (\text{П.31})$$

Эти величины и располагают в столбце на листе Measured Properties.

На листе Total Concentrations заполняют два столбца. В первом записывают общие концентрации компонента B₁ (CoCl₂), пересчитанные на объем фазы I:

$$t_1 = t(\text{CoCl}_2) = n^0(\text{CoCl}_2) / V_1, \quad (\text{П.32})$$

во втором – пересчитанные на объем фазы I общие концентрации компонента B₂ (Q):

$$t_2 = t(\text{Q}) = c_{\text{Q}} \cdot m_{\text{II}} / V_1. \quad (\text{П.33})$$

На листе Weights расположен столбец статистических весов $w_k = 1/[s_r(A) \cdot A_k]^2$.

На листе Volume Ratios находится столбец, состоящий из величин m_{II} / V_1 . Заполнение остальных листов следующее:

| Intensity Factors | Phase Pointers |
|-------------------|----------------|
| 0 | 1 |
| 0 | 2 |
| 1 | 2 |
| 1 | 2 |
| 1 | 2 |

Интерпретация результатов расчетов

Для обработки данных применили алгоритм модифицированного метода Ньютона, задав величину процента грубых выбросов $\delta = 0$ %. Статистические веса назначили при оценке $s_r(A) = 0.25$. Начальными приближениями были: $LK_1^0 = 0$, $LK_2^0 = 12$, $LK_3^0 = 24$. Программа прекратила итерации по достижении граничного значения нормы градиента и пришла к значениям параметров $LK_1 = 1.95$ (0.018), $LK_2 = -3.11$ ($3 \cdot 10^8$), $LK_3 = 10.19$ (0.045) (в скобках приведены дисперсии). Очевидно, что параметр LK_2 определить по имеющимся данным невозможно. К такому же выводу приводит анализ результатов сингулярного разложения матрицы Якоби J : отношения сингулярных чисел

$$\kappa_1 : \kappa_2 : \kappa_3 = 11.77 : 3.87 : 5.39 \cdot 10^{-10} = 2.2 \cdot 10^{10} : 7.2 \cdot 10^9 : 1$$

показывают, что матрица J неполного ранга. Судя по элементам столбца матрицы V , соответствующего малому сингулярному числу,

$$\begin{array}{c} -5,3E-10 \\ 1 \\ -2,3E-10 \end{array}$$

минимизируемая функция нечувствительна к параметру LK_2 . Причину избыточности модели проясняет анализ рассчитанных равновесных концентраций: во всех точках зависимости состав – свойство выход комплекса $CoCl_2Q_2$ на много порядков меньше погрешности свойства A и общих концентраций компонентов.

Значения статистик, используемых при проверке адекватности, позволяют считать модель адекватной эксперименту: $s_0^2 = 0.98$, $\chi^2_{\text{эксп}} = 31.5 < \chi^2_{f=32}(0.05) = 46.2$, $\bar{\Delta} = 0.23$, $\tilde{\Delta} = 0.81$.

Полная информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example4.xls.

Литература

115. Комарь Н.П. Химическая метрология. Т. 1. Гомогенные ионные равновесия. – Харьков: Вища школа, 1983. – 208 с.
116. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
117. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования $CoCl_2$ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, No 6. – С. 1569-1574.

Предметный указатель

Алгоритмы

CAEDMON 77
CAESAR 78
CLINP 1.0, 95, 128, 131-133, 162
CLINP 2.1 140, 144, 145, 147, 155, 156,
163, 165, 264 и сл.
DAC1 83, 88, 92
DAC2 (CAS) 84-91, 205, 217
EM 78
HILDA 82-84
NNLS 77, 78, 81, 84, 86
Quasi-Adamson 82, 84

Бьеррума функция образования 94, 104

Веса статистические 100, 102, 106,
110, 111, 114, 117, 135, 141, 156,
159, 165, 168, 174, 268, 270, 276,
278-280

Высокоэффективная жидкостная хроматография 22 и сл.

Изотермы сорбции

UNILAN 77
Иовановица-Фрейндлиха 76
Ленгюра 50, 105, 246
обобщенная *Фрейндлиха* 76
Тота 77
Фрейндлиха 76
Хилла (Гендерсона-Гассельбаха) 60

Интегральные уравнения 49-52, 74,
77, 83, 85

Кинетика сорбции 21, 22, 236

Математически некорректные за-
дачи 9, 72-74, 78-86, 124

Методы

анализа данных 8, 73, 74, 137, 148, 154,
193, 264
Питцера аппроксимации констант равно-
весия 185-193, 216, 220, 240, 251
вычислительные:
Гаусса-Ньютона 115, 129, 140,
143-147, 149, 264, 268, 270,
272
градиентные 113, 114, 116, 196
деформируемого многогранника
(симплекса) 112, 113
картографирования ям (pit-map-
ping) 112
Левенберга-Марквардта 115, 124

Ньютона 114-116, 140-147, 264,
268, 270, 272, 281
регуляризации 79-81, 86, 87,
124
сингулярного разложения 78,
86, 95, 124, 129, 131, 149,
155, 163, 168, 174, 264, 271,
272, 281
Хука-Дживса 113

кластерного анализа 193-199, 208, 209, 227

моделирования комплексобразования:

ЕФА 95-97, 104, 133
изомолярных серий 93
коррекции пробных моделей 98-
104, 120, 133, 160, 174, 207
молярных отношений 93
проб и ошибок 97, 98, 104, 133
Скэтчарда 105

параметрической идентификации:

конфлюэнтного анализа 107,
134, 135
максимального правдоподобия
106, 138
наименьших квадратов 76, 78,
84, 105, 106, 108-111, 129,
131, 133, 139, 140, 149, 153,
154, 188, 268, 271
наименьших модулей 108, 150,
153, 154, 271
робастные 155, 160, 174, 264,
270, 271

оценки погрешностей параметров 121,
125-128, 149, 264, 270

постоянной ионной силы 16, 29, 30, 185-
193

проверки адекватности модели 133, 135,
147, 148, 155-163, 166, 168, 172, 173, 174,
264, 270-272, 281

решения интегральных уравнений (оценки
энергетической неоднородности)

DAC2 (CAS), 84-91
Адамсона-Линга 82, 83
аппроксимации ядра 75, 76
Зельдовича 75, 76
Рогинского 75

термодинамики адсорбции:

избытков *Гиббса* 31 и сл.
полного содержания сорбата
(слоя конечной толщины) 31 и
сл.

перекрестной оценки достоверности
(кросс-валидации) 80, 81, 87, 148, 155,
161, 168-174, 264, 269, 271

Множества компактности 79, 82-86

Модели

- CD MUSIC 57
- charge regulation 58
- NICA 60
- site-binding 58
- surface complexation 58
- surface ionization 58
- непрерывного распределения констант равновесия 48-54, 59, 60-64, 74, 204-207, 215, 217, 230, 241, 242, 250-254
- подвижных противоионов 212-214, 216, 239, 243
- прочного связывания противоионов 191, 212-216, 220, 239, 244, 251, 257
- решеточная 38 и сл.
- сорбции из полубесконечного раствора 20-22
- статистических полидентатных центров 39-41, 220, 240
- фиксированных полидентатных центров 38, 40-47, 208, 220, 240
- химических реакций 28-30, 35-37, 41-47, 92 и сл., 134 и сл., 154 и сл., 208, 217-219, 221, 223-225, 229, 231, 238-240, 242, 245-247
- эквивалентной степени сорбции 40
- электростатическая 55-63, 205, 213, 236-238, 248

Надмолекула 30, 31, 34, 47

Программы

- CLINP 1.0, 95, 128, 131-133, 162
- CLINP 2.1, 140, 144, 145, 147, 155, 156, 163, 165, 264 и сл.
- COT 110
- DALSFEQ 95, 132
- DECFAM 110
- HYPERQUAD 111
- LETAGROP 109, 112
- MINIQUAD 109
- PSEQUAD 97, 110
- SCOGS 109
- SOLEX 110
- SQUAD 95
- SUPERQUAD 110

Протолитические и комплексообразующие свойства закрепленных реагентов

- 1,10-фенантролина 47, 232-235
- 2,2'-дипиридила 47, 233, 234
- 2-аминометилхинолина 44-46, 192, 193, 228-235
- 8-аминометилхинолина 44-46, 232-235
- N-бензоил-N-фенилгидроксиламина 158-162, 241-248

- аминодифосфоновых кислот 101-103, 253-256
- аминофосфоновых кислот 100, 101, 192, 193, 249-253, 257
- алифатических монодентатных аминов 192, 193, 203 и сл., 218-220, 222-224, 257, 279-281
- диэтилентриамина 216-218, 221, 222, 224-227
- иминодиуксусной кислоты 248-250, 257
- малоновой кислоты 236, 240
- пропионовой кислоты 237-240
- этилендиамина 216-218, 221, 222, 224-227

Равновесия

- Cd(II) – ПАР 155, 162-164
- Cu(II) – этилендиамин – оксалат-ион 132, 133, 273-276
- гидролитические Pt(IV), Au(III), Sb(III), Cu(II) 164-173
- м-аминобензойной кислоты 155-158
- п-нитрофенола 188-191

Слой

- адсорбционный 32-34, 37
- двойной электрический 55-57

Структура привитого слоя

- арочная 210, 214, 216, 224, 243, 247
- щеточная 249

Топография поверхности

- равномерная 38, 40, 204, 206, 209-212
- островковая (кластерная) 210-212, 216, 229-232, 235, 240-244, 247, 249, 251, 253, 256, 257
- случайная 211, 253

Функции распределения вероятностей

- Гаусса 106
- Лапласа 108, 136, 137
- логистического 150
- грубых промахов 137
- Тьюки 137, 138
- экспоненциального 87, 88

Функции распределения

- дифференциальная $p(K)$ 48-51, 54, 82-85, 89, 90, 205-208, 215, 217, 230, 241, 242, 250, 251, 253, 254
- интегральная $P(K)$ 50-53, 82-84, 89, 90, 205

Хеометрия 72, 74

Энергетическая неоднородность

- биографическая 48, 49, 57, 59, 60, 62, 215, 216, 230
- эволюционная 48, 55, 56, 59, 60, 215, 216

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ОТ АВТОРА | 3 |
| СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 0.1. Что такое количественный физико-химический анализ? | 5 |
| 0.2. Возможности и нерешенные проблемы КФХА | 6 |
| ЛИТЕРАТУРА | 10 |
| ЧАСТЬ I. Экспериментальные данные КФХА | 15 |
| ГЛАВА 1. Основные этапы КФХА | 15 |
| ГЛАВА 2. Принципы планирования эксперимента | 16 |
| ГЛАВА 3. Особенности эксперимента при исследовании хемосорбции на КХМК | 18 |
| 3.1. Выбор концентраций сорбтива | 18 |
| 3.2. Способы организации эксперимента и кинетика сорбции компонентов растворов на поверхности КХМК | 19 |
| 3.3. Измерение изотерм адсорбции с помощью фронтальной жидкостной хроматографии | 22 |
| ВЫВОДЫ | 25 |
| ЛИТЕРАТУРА | 26 |
| ЧАСТЬ II. Содержательные физико-химические модели равновесий | 28 |
| ГЛАВА 4. Модель комплексообразования в растворах | 28 |
| ГЛАВА 5. Термодинамические аспекты описания хемосорбции на поверхности модифицированных кремнеземов | 30 |
| 5.1. Гиббсовские компоненты сорбционной системы | 30 |
| 5.2. Метод Гиббса или метод слоя конечной толщины? | 31 |
| 5.3. Особенности КХМК, требующие учета в моделях | 34 |
| ГЛАВА 6. Модели, явно учитывающие множественность химических форм на поверхности КХМК | 35 |
| 6.1. Модель химических реакций | 35 |
| 6.2. Полидентатное связывание с точки зрения решеточной модели поверхности КХМК | 38 |
| 6.3. Связь моделей химических реакций, СПЦ и ФПЦ. Описание хемосорбции на языке истинных термодинамических компонентов | 41 |
| 6.3.1. Ступенчатое присоединение реагентов М к привитым группам Q | 41 |
| 6.3.2. Ступенчатое присоединение Q к частицам М | 42 |
| 6.3.3. Неступенчатое присоединение групп Q к частицам М | 43 |
| 6.3.4. Различные варианты модели химических реакций как следствие общей решеточной модели | 45 |

- 6.3.5. К описанию надмолекулы КХМК как единого центра связывания
47

ГЛАВА 7. Явный учет энергетической неоднородности КХМК
48

- 7.1. Модель непрерывного распределения констант равновесия
48
- 7.1.1. Структурная идентификация модели 48
- 7.1.2. Описание КХМК как единого надмолекулярного объекта в модели непрерывного распределения констант равновесия 53
- 7.1.3. Распространение модели на случай ступенчатого присоединения сорбтива М к группам Q 53
- 7.2. Электростатическая модель 55
- 7.2.1. Возникновение эволюционной неоднородности 55
- 7.2.2. Структурная идентификация простейшего варианта электростатической модели 56
- 7.2.3. Усовершенствованные варианты модели 57
- 7.3. Связь между моделями непрерывного распределения констант и электростатической 60

**ВЫВОДЫ. ЕДИНАЯ СИСТЕМА МОДЕЛЕЙ ДЛЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИИ**

ДАННЫХ КФХА 64

ЛИТЕРАТУРА 66

ГЛАВА 8. Решение математически некорректных задач при анализе энергетической неоднородности 74

- 8.1. Расчет функции $p(K)$ как математически некорректная задача 74
- 8.2. Расчет интегральной функции распределения $P(K)$ как условно корректная задача 82
- 8.3. Алгоритмы DAC1 и DAC2 оценивания энергетической неоднородности 83
 - 8.3.1. Алгоритм DAC1 83
 - 8.3.2. Алгоритм DAC2 84
 - 8.3.3. Исследование свойств алгоритма DAC2 имитационным моделированием 87

ГЛАВА 9. Модель химических реакций: опыт расчета параметров и проверки адекватности 92

- 9.1. Определение дискретных переменных 93
 - 9.1.1. Графические методы и вспомогательные функции 93
 - 9.1.2. Компьютерно ориентированные методы 94
- 9.2. Определение непрерывных переменных 104
 - 9.2.1. Применение вспомогательных функций и графических методов 104
 - 9.2.2. Численные методы параметрической идентификации 105
- 9.3. Оценка адекватности модели 116
 - 9.3.1. Критерии χ^2 и F 116
 - 9.3.2. Коэффициент асимметрии, эксцесс, средний остаток и среднее модулей остатков 117
 - 9.3.3. Локальные критерии адекватности 118
- 9.4. Проблемы единственности решений и избыточности моделей 121
- 9.5. Оценивание погрешностей параметров 125
 - 9.5.1. Статистические оценки 125
 - 9.5.2. Нестатистический подход 127
- 9.6. Алгоритм CLINP 1.0 обработки данных многоволновой спектрофотометрии 128
 - 9.6.1. Основы расчета параметров и их ковариационной матрицы 128
 - 9.6.2. Снижение размерности задачи по числу аналитических позиций 131
 - 9.6.3. Схема алгоритма CLINP 1.0 131
 - 9.6.4. Пример использования алгоритма CLINP 1.0. Равновесия в системе Cu(II) – этилендиамин – оксалат-ион 132

ГЛАВА 10. Модель химических реакций: оценивание параметров при нарушении стандартных предпосылок МНК. М-оценки Хьюбера 134

- 10.1. Нарушения предпосылок МНК и меры по их компенсации 134
- 10.2. М-оценивание как робастный метод параметрической идентификации 137

| | | |
|---------|---|-----|
| 10.3. | Алгоритмы модифицированных методов Ньютона и Гаусса-Ньютона минимизации критериального функционала | 140 |
| 10.3.1. | Формулировка задачи | 140 |
| 10.3.2. | Расчет неизвестных факторов интенсивности | 141 |
| 10.3.3. | Производные взвешенных невязок $\tilde{\Delta}$ по логарифмам констант устойчивости | 142 |
| 10.3.4. | Итеративная вычислительная схема методов Ньютона и Гаусса-Ньютона | 143 |
| 10.3.5. | Обеспечение глобальной сходимости методов Ньютона и Гаусса-Ньютона | 144 |
| 10.3.6. | Критерии останова итераций | 146 |
| 10.3.7. | Схема уточнения начальных оценок $\lg \beta^0$ в алгоритме CLINP | 147 |
| 10.3.8. | Особенности проверки адекватности модели, расчета ковариационной матрицы параметров и выявления избыточных комплексов при робастной параметрической идентификации | 147 |
| 10.4. | Исследование свойств M -оценок с помощью имитационного моделирования | 149 |

ГЛАВА 11. Общая стратегия построения и апостериорного исследования модели химических реакций

| | | |
|---------|--|-----|
| 11.1. | Робастная параметрическая идентификация модели равновесий в растворах м-аминобензойной кислоты | 155 |
| 11.2. | Моделирование протолитических равновесий N-бензоил-N-фенилгидроксиламина, ковалентно закрепленного на поверхности кремнезема, по данным рН-метрического титрования | 158 |
| 11.3. | Комплексообразование Cd(II) с ПАР: испытание методов борьбы с мультиколлинеарностью параметров | 162 |
| 11.4. | Исследование гидролитических равновесий Pt(IV), Au(III), Sb(III), Cu(II): условия перехода к робастному оцениванию и перекрестная оценка достоверности | 164 |
| 11.4.1. | Гидролитические равновесия Cu(II) | 165 |
| 11.4.2. | Гидролитические равновесия Pt(IV) | 166 |
| 11.4.3. | Гидролитические равновесия Au(III) | 166 |
| 11.4.4. | Гидролитические равновесия Sb(III). Апостериорный анализ моделей с помощью кросс-валидации | 168 |
| 11.5. | Общая схема анализа первичных экспериментальных данных КФХА | 173 |

ЛИТЕРАТУРА

| | | |
|-----------|--|-----|
| ЧАСТЬ IV. | Некоторые методы обобщения и систематизации результатов КФХА | 185 |
|-----------|--|-----|

ГЛАВА 12. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия от состава и концентрации солевого фона

| | | |
|-------|---|-----|
| 12.1. | Описание зависимости констант равновесия реакций в растворах от концентрации фоновых электролитов | 185 |
| 12.2. | Предрасчет зависимости констант равновесия от ионной силы раствора | 188 |

12.3. Аппроксимации зависимости констант равновесия реакций на поверхности КХМК от ионной силы растворов 191

ГЛАВА 13. Кластерный анализ неполных массивов данных о свойствах вещества и материалов 193

13.1. Общие положения 194

13.2. Модифицированный алгоритм Дидэ центроидной классификации 195

13.3. Алгоритм нечеткой классификации неполных данных 195

13.4. Исследование свойств алгоритмов имитационным моделированием 197

ЛИТЕРАТУРА 200

ЧАСТЬ V. Равновесия на поверхности комплексообразующих химически модифицированных кремнезёмов 203

ГЛАВА 14. Протолитические и комплексообразующие свойства кремнезёмов, химически модифицированных алифатическими аминами 203

14.1. Протолитические свойства закрепленных аминов 204

14.1.1. Применение моделей химических реакций и непрерывного распределения констант равновесия: результаты и их интерпретация 204

14.1.2. Состояние противоионов в приповерхностном слое аминокремнезёмов 212

14.1.3. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства аминокремнезёмов 214

14.1.4. Протолитические свойства закрепленных этилендиамина и диэтилентриамина 216

14.2. Комплексообразование закрепленных аминов с солями переходных металлов 218

14.2.1. Комплексы, полученные при сорбции из водных растворов 218

14.2.2. Комплексы, полученные при сорбции из неводных растворов 222

ГЛАВА 15. Протолитические и комплексообразующие свойства кремнезёмов, химически модифицированных азотсодержащими гетероциклами 228

15.1. Кремнезём, модифицированный 2-аминометилхинолином: протолитические свойства и сорбция ионов переходных металлов из водных растворов 228

15.2. Влияние растворителей и анионов сорбируемых солей на состав и устойчивость комплексов переходных металлов с 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридиллом, 2- и 8-аминометилхинолинами, закрепленными на поверхности аэросила 232

ГЛАВА 16. Протолитические и комплексообразующие свойства кислот, закрепленных на поверхности кремнезёма 235

16.1. Свойства карбоновых кислот 235

16.2. Протолитические и комплексообразующие свойства N-бензоил-N-фенилгидроксиламина 241

| | | |
|---|---|-----|
| 16.2.1. | Протолитические свойства БФГА | 241 |
| 16.2.2. | Комплексообразующие свойства БФГА | 244 |
| ГЛАВА 17. Протолитические и комплексообразующие свойства амфолитов, привитых на поверхность кремнеземов | | |
| | | 248 |
| 17.1. | Протолитические и комплексообразующие свойства закрепленной иминодиуксусной кислоты | 248 |
| 17.2. | Протолитические и комплексообразующие свойства закрепленных аминокислот | 250 |
| 17.3. | Протолитические и комплексообразующие свойства аминокислот | 253 |
| ВЫВОДЫ | | |
| | | 257 |
| ЛИТЕРАТУРА | | |
| | | 258 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ. Программа CLINP 2.1 для обработки данных количественного физико-химического анализа: описание и руководство пользователя | | |
| | | 264 |
| ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ | | |
| | | 282 |

Монографія

ХОЛІН
Юрій Валентинович

**Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення у
розчинах і на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів:
змістовні моделі, математичні методи та їх застосування**

(російською мовою)

Підписано до друку 22.03.2000. Папір офсетний
Формат 60×84 1/8. Гарнітура тип. Таймс. Надруковано на різнографі
Умовн. друк. арк. 33,48. Умовн. фарбо-відб. 33,62. Обл.-вид. арк. 29,3.
Тираж 500 пр. Замовлення № 15

«Фоліо»

61002, Харків, вул. Артема, 8