

УДК 541.544:681.3

ПРОГРАММА «ACID-BASE CALCULATOR» ДЛЯ РАСЧЕТА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Б. Тесман, А. В. Иванов

(кафедра аналитической химии)

Предложена компьютерная программа «Acid-Base Calculator» для расчета pH и ионной силы в водных растворах, содержащих смеси сильных и слабых кислот и оснований и солей. Программа имеет простой интерфейс и работает в распространенных операционных системах «Windows 95/98/NT». Приведены примеры использования программы.

Одним из наиболее частых, рутинных расчетов, которые проводят химики-аналитики, является расчет кислотно-основных равновесий (вычисление pH в растворах слабых кислот и оснований, в буферных смесях), а также вычисление результатов титрования. В курсе аналитической химии изучение этих вопросов также занимает важное место.

Попытки автоматизировать проведение расчетов кислотно-основных равновесий предпринимались еще в 30-е годы. Исторически первым средством такой автоматизации служили таблицы. Так, в 1933 г. Ф.Б. Клупт и А.Н. Агте (Германская комиссия атомных весов) разработали карманную «Алкали-ацидиметрическую таблицу для вычисления результатов титрования» для лаборантов-аналитиков [1]. Таблица позволяла сразу определить содержание в граммах серной, соляной, азотной, фосфорной, муравьиной, уксусной, щавелевой и молочной кислот; аммиака, гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов щелочных и некоторых щелочноземельных металлов, исходя из объема 1 М раствора титранта (для титрантов другой концентрации необходимо провести расчет с использованием простой пропорции). В ряде справочников приводятся таблицы, позволяющие подобрать состав ограниченного круга буферных растворов при определенном значении pH [2, 3]. Однако форма таблицы оказалась «негибкой», поскольку составление подобных таблиц для широкого спектра сильных и слабых кислот, оснований и

их смесей превратило бы удобную карманную таблицу в «гроссбух».

На практике современный химик-аналитик, особенно в области биологического анализа, работает со смесями весьма сложного состава с широким диапазоном концентраций компонентов. В этом случае значения pH необходимо находить расчетным путем. Для расчета pH в сложных смесях часто прибегают к серьезным упрощениям (пренебрежение степенью диссоциации слабых кислот или оснований, упрощение уравнений высокой степени до квадратичных или даже до уравнений первой степени) [3].

С другой стороны, ранее в курсе аналитической химии вопросы расчетов равновесий в растворах и расчетов в титриметрии занимали едва ли не основное место. Так, в учебнике «Количественный анализ» 1955 г. [4] кислотно-основным равновесиям посвящено около 30% всего объема издания. В настоящее же время ввиду резко возросшего объема знаний в области аналитической химии удельный вес этого раздела существенно снизился: в учебнике «Analytical Chemistry» 1998 г. [5] он составляет всего 5%. Поэтому необходим переход к иной методологии преподавания кислотно-основных равновесий в курсе аналитической химии, исходя из новой универсальной формы расчета равновесий, созданной в духе времени и основанной на идеях объектно-ориентированного подхода с инкапсуляцией частных в некое единое в достаточной степени визуальное и интуитивно понятное целое.

Наличие гигантского количества информации в текстовом виде, которое надо постоянно держать в памяти и динамически пользоваться, заставляет искать новые подходы, чтобы сделать форму представления информации наиболее удобной и наглядной для человека. С этой точки зрения табличная форма, хотя и удобна для упрощения расчетов, но не универсальна. В настоящее время в связи с широкой компьютеризацией различных областей химии задача автоматизации расчета кислотно-основных равновесий может быть решена и оформлена в виде «карманного калькулятора» с доступным программным обеспечением, позволяющим максимально ускорить проведение рутинных расчетов без каких-либо упрощений и приближений.

Первые попытки расчета кислотно-основных равновесий с помощью персональных ЭВМ были предприняты в 1989–1990 гг. [6, 7]. Однако интерфейс программы с позиций настоящего времени имел неудобную для пользователя структуру; при этом невозможно было редактировать уже введенные данные и выводить на печать результаты расчета. Программы позволяли рассчитать pH только в системах, содержащих не более трех компонентов [7], а ионная сила в растворе не учитывалась. Нами создана программа «Acid-Base Calculator» для вычисления pH и ионной силы водных растворов кислот и оснований или их смесей, работающая в операционных системах «Windows 95/98/NT».

Экспериментальная часть

В работе использовали персональный компьютер с процессором Pentium-150, жестким диском 1,6 Гбайт, оперативной памятью 80 Мбайт и установленной операционной системой «Windows-98». Программу проверяли также на компьютерах с операционными системами «Windows 95/NT», с процессорами классов 486-Pentium-PentiumII. Программа написана с применением объектно-ориентированного программирования в среде разработки Visual C++ [8, 9].

Обсуждение результатов

Аппаратные требования. Предложенная программа «Acid-Base Calculator» имеет стандартный, интуитивно понятный для пользователя интерфейс (рис. 1); она позволяет заносить в память состав и параметры заданной смеси и выводить результаты расчета в специальное окно редактирования и распечатывать в нужной форме. Программа (собственно exe-файл) занимает на жестком диске 111 Кбайт.

Используемые в программе физико-химические положения. Физико-химическая часть программы «Acid-Base Calculator» включает в себя уравнение электронейтральности раствора, а также уравнения материального баланса по каждому компоненту смеси [10–12]. Состав водного раствора, содержащего смесь слабых кислот, оснований и сильного электролита, задают следующими параметрами: N_a – число слабых кислот вида $H_{n_a}A$, N_b – число слабых оснований вида $B(OH)_{n_b}$, где n_a (n_b) – число ступеней диссоциации кислоты (основания), pK_a (pK_b) – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации

кислоты (основания), c_{HA} (c_{BOH}) – концентрация кислоты (основания), c_{NaCl} – концентрация сильного электролита.

Систему описывают уравнения материального баланса:

$$\text{по каждой кислоте } \sum_{i=0}^{n_a} [H_{n_a-i}A^{i-}] = c_{H_{n_a}A},$$

$$\text{по каждому основанию } \sum_{i=0}^{n_b} [(HO)_{n_b-i}B^{i+}] = c_{B(OH)_{n_b}}$$

и уравнение электронейтральности:

$$\sum_{j=1}^{N_a} \sum_{i=1}^{n_a} (-i)[H_{n_a-i}A_j^{i-}] - \sum_{j=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{n_b} i[(HO)_{n_b-i}B_j^{i+}] + [Na^+] - [Cl^-] = 0.$$

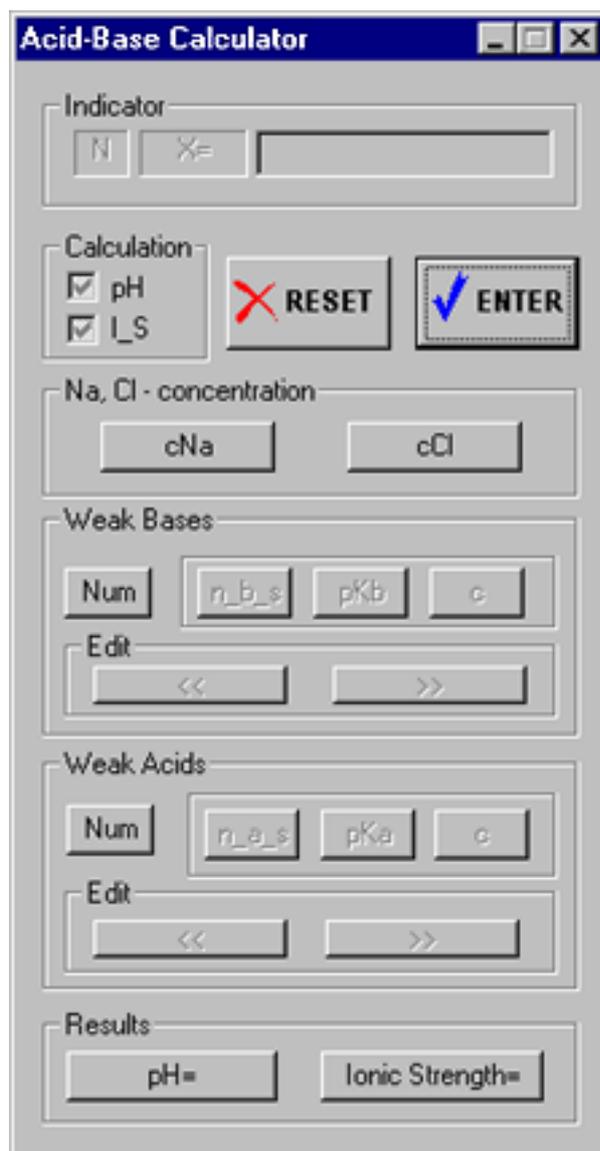


Рис. 1. Главное диалоговое окно программы «Acid-Base Calculator»

Математическая часть программы «Acid-Base Calculator» включает метод решения уравнения n -го порядка одной переменной – $[H^+]$ [13]. В программе использован метод дихотомии.

Интерфейс программы. На рис. 1 представлено главное диалоговое окно после запуска программы. Диалоговое окно оформлено в виде калькулятора (имеет индикатор, отображающий вводимые данные и результаты расчета, а также кнопки для ввода параметров). Первый блок кнопок « c_{Na} » и « c_{Cl} » служит для ввода концентрации анионов и катионов всех сильных электролитов, входящих в состав смеси. Второй блок кнопок «Weak Base» служит для ввода числа слабых оснований в смеси («Num»), числа ступеней диссоциации для каждого из слабоосновных компонентов (« n_{b_c} »), значений констант диссоциации (« pK_b ») и концентраций каждого компонента (« c »). Параметры по каждому компоненту вводятся пошагово: « n_{b_c} » – « pK_b » – « c », затем для следующего слабоосновного компонента и т.д. Концентрации компонентов можно вводить либо как «0.001» (через разделительную точку), либо как «1e-3». В блоке расположены также 2 кнопки «>>» и «<<» для редактирования заданных констант диссоциации или концентраций компонентов. Блок кнопок «Weak Acid» аналогичен предыдущему: ввод числа слабых кислот в смеси («Num»), числа ступеней диссоциации для каждого из слабокислотных компонентов (« n_{a_c} »), значений констант диссоциации (« pK_a ») и концентраций каждого компонента (« c »), для редактирования введенных параметров служат кнопки «>>» и «<<». После ввода параметров всей смеси следует нажать кнопку «Enter» для запуска расчетов. По умолчанию программа одновременно вычисляет значения pH и ионной силы (установлены соответствующие флажки в диалоговом окне), но в зависимости от конкретной задачи можно установить только один из расчетов.

Внизу диалогового окна расположен блок «Results». При последовательном нажатии кнопок «pH=» и «Ionic Strength=» на индикаторе появляются вычисленные значения pH или ионной силы соответственно. Заданные параметры по каждому компоненту смеси и результаты параметра можно вывести в диалоговое окно редактирования «Summary» (рис. 2), а при необходимости перенести их посредством буфера обмена в любой текстовый редактор и затем вывести на печать. На рис. 2 показано содержание диалогового окна редактирования после расчета pH и ионной силы универсальной буферной смеси [3], состоящей из уксусной, фосфорной и борной кислот и NaOH. (Концентрация NaOH выводится в диалоговом окне как c_{Na} .) Для перехода к расчету следующей системы следует нажать кнопку «Reset».

Примеры использования программы «Acid-Base Calculator»

1. *Расчет pH универсальной буферной смеси.* Универсальная буферная смесь содержит 0,02 М уксусную (pK_a 4,76), 0,02 М фосфорную (pK_{a1} 2,15; pK_{a2} 7,21, pK_{a3} 12,30) и 0,02 М борную (pK_{a1} 9,15, pK_{a2} 12,74, pK_{a3} 13,80) кислоты и 0,01 М NaOH. Измеренное на цифровом pH-метре «TOA Electronics HM-20S» (Япония) с комбинированным

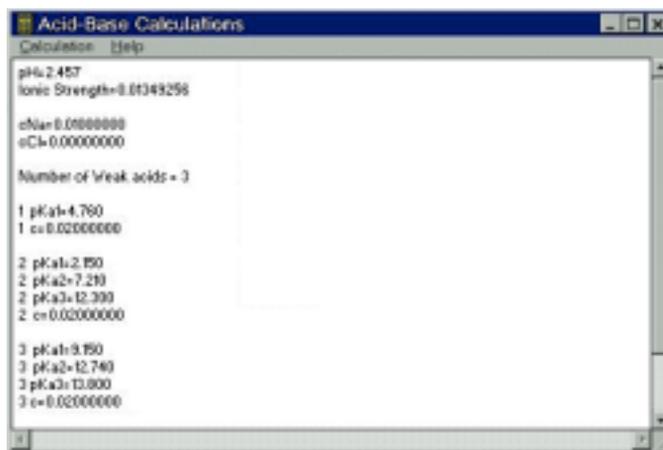


Рис. 2. Диалоговое окно редактирования «Summary» после расчета pH универсальной буферной смеси

электродом значение pH смеси равно 2,48; в справочнике [3] приведено значение 2,50. Значение pH, вычисленное с помощью программы (рис. 2), составляет 2,46 (2,457), что очень хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Вычисленное значение ионной силы в смеси равно 0,0135 (рис. 2).

2. *Расчет pH биологической буферной смеси.* Рассмотрим буферную смесь для изоэлектрофокусирования белков [14], содержащую 10 мМ MES [2-(N-морфолино)-этансульфоновая кислота, pK_a 6,4], 10 мМ ACES [N-(2-ацетамидо)-2-аминоэтансульфоновая кислота, pK_a 7,3], 10 мМ TES [N-трис(оксиметил)метил-2-аминоэтансульфоновая кислота, pK_a 7,9], 10 мМ Tricine [N-трис(оксиметил)метил-глицин, pK_a 8,6], 10 мМ Bicine [N,N'-бис(2-оксиэтил)глицин, pK_a 8,74] и 5 мМ Tau [таурин, 2-аминоэтансульфоновая кислота, pK_a 9,7]. Таким образом, в буферной смеси содержится 6 одноосновных аминокислот. Вычисленное по программе значение pH равно 4,17, а приведенное в статье [14] значение pH составляет 4,33. Некоторое различие между рассчитанным и экспериментальным значениями pH связано с тем, что не учтено влияние слабоосновных групп аминокислот в смеси (информация о значениях pK_b аминокислот в данной ссылке отсутствует).

3. *Использование программы для градуировки pH-метра.* При отсутствии специальных буферных растворов (pH 3,56 и 9,18) для градуировки pH-метра можно самим приготовить буферные растворы из имеющихся компонентов в кислой и щелочной области и, зная точную концентрацию компонентов, вычислить их значения pH по программе, а затем настроить pH-метр по буферным растворам до рассчитанных значений.

4. *Расчет состава смеси с заданным pH.* В ряде случаев исследователю приходится решать «обратную задачу» – рассчитать концентрации компонентов раствора с требуемым значением pH. Такая задача, например, возникает при приготовлении многокомпонентных подвижных фаз в ионообменной хроматографии белков или в хроматофокусировании белков, когда необходимо точно создавать требуемое pH подвижной фазы [15, 16]. С помощью программы «Acid-Base Calculator» можно варьировать

концентрации компонентов подвижной фазы до достижения заданного рН (тем более, что «*Acid-Base Calculator*» позволяет редактировать введенные концентрации без перезапуска программы и без нового ввода данных по рК, числа ступеней диссоциации), и только потом готовить элюент с рассчитанными концентрациями компонентов. С помощью программы рассчитан состав подвижных фаз при образовании «аномальных» участков на профилях внутренних градиентов рН в ионообменной хроматографии [15–17]. В настоящий момент программа подключена в качестве вспомогательной к разрабатываемой компью-

терной базе данных по внутренним градиентам рН в ионообменной хроматографии [16]. Помимо применения для рутинных расчетов рН программу «*Acid-Base Calculator*» можно использовать в учебном процессе при изучении кислотно-основных равновесий в растворах. Студент при этом должен обладать фундаментальными химическими знаниями, чтобы корректно составлять уравнения материального баланса и грамотно использовать «*Acid-Base Calculator*». А исследователю программа поможет сэкономить время, требуемое для вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клунт Ф.Б., Агте А.Н. Вычисление результатов титрования (алкали-ацидиметрическая таблица). Л., 1934.
2. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М., 1991.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.
4. Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П. Количественный анализ. Л., 1955.
5. Analytical Chemistry. Editor: R.Kellner. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
6. Ramette R.W. // J. Chem. Educ. Soft. 1989. **2B**. P. 220.
7. Malinowski E.R. // J. Chem. Educ. 1990. **67**. P. 502.
8. Петзолд Ч. Программирование для Windows 95. СПб., 1997.
9. Пол И. Объектно-ориентированное программирование с использованием С++. Киев, 1995.
10. Гармаш А.В. Кривые титрования для любознательных. М., 1992.
11. Dyrssen D., Jagner D., Wengelin F. Computer calculation of ionic equilibria and titration procedures. Stockholm: Gebers Foerlag AB. 1968.
12. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М., 1983.
13. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск, 1991.
14. Prestige R.L., Hearn M.T.W. // Sep.Purif.Methods. 1981. **10**. P. 1.
15. Иванов А.В., Тессман А.Б., Нестеренко П.Н., Гармаш А.В. // ЖФХ. 1999. **73**. С. 1476.
16. Тессман А.Б. Дис ... канд. хим. наук. М., 2000.
17. Иванов А.В., Тессман А.Б., Нестеренко П.Н., Рунов В.К. // ЖФХ. 2000. **74**. С. 1103.

Поступила в редакцию 14.06.00