

Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов

* Н. Д. Кошель^а, ** М. В. Костыря^б

^аГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, *e-mail: kkknd@ua.fm

^бИнститут транспортных систем и технологий НАН Украины,
ул. Писаржевского, 5, г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, **e-mail: kmv@westa-inter.com

Разработан метод компьютерной обработки результатов кондуктометрических измерений для смеси растворов двух электролитов, различающихся по величине удельной электропроводности. Метод позволяет по измерению удельной электропроводности и значению температуры определять концентрации отдельных компонентов. Метод основан на аппроксимациях теоретических зависимостей электропроводности электролитов от концентраций по уравнениям Робинсона-Стокса и Кольрауша и справочных данных о зависимости электропроводности от температуры. В области концентраций $C \leq 0,02$ М и температур 15–25°C зависимости хорошо аппроксимируются алгебраическими многочленами не выше 3 порядка. Система аппроксимационных функций описывает трехмерную область $\chi = f(C_1, C_2, t)$, внутри которой располагается точка, соответствующая результату измерений. Метод проверен на системе NaCl-NaOH и применим для растворов любых концентраций путем разбавления пробы до нужного уровня. Рассмотрены два алгоритма обработки экспериментальных данных. Упрощенный алгоритм основан на представлении о независимости молярной электропроводности от концентраций в разбавленных растворах. Результат обработки опытных данных имеет повышенную систематическую ошибку от 1 до 5% в смесях с большим содержанием щелочи. Более точный алгоритм основан на аппроксимации функций разведения уравнением Кольрауша. Систематическая ошибка уточненного алгоритма менее 0,05% в смесях с наибольшей электропроводностью и соизмерима с чувствительностью кондуктометрического метода.

Ключевые слова: аппроксимация, электропроводность, смешанный электролит, концентрация, алгоритмическая ошибка.

УДК 541.546

ВВЕДЕНИЕ

Метод электропроводности широко используется в химическом анализе благодаря возможности безошибочного определения точки эквивалентности при титровании кислот, щелочей, некоторых солей в реакциях кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования и т.д. С помощью этого метода весьма достоверно определяют произведения растворимости малорастворимых соединений, константы диссоциации и т.д. Метод кондуктометрии очень чувствителен (нижний уровень определяемых концентраций составляет 10^{-4} – 10^{-5} М) и точен, поэтому он потенциально довольно привлекателен.

Кондуктометрический метод можно легко использовать для прямых аналитических целей с помощью простых градуировочных кривых. Однако это возможно только в применении к простым однокомпонентным электролитам. К тому же применение кондуктометрического метода для аналитических целей усложняется из-за весьма значительной температурной зависимости электропроводности (1–2% на градус). Поэтому точные измерения электропроводности

требуют стабилизации температуры. Обычный же химический анализ, не предъявляющий жестких требований по температуре, оказывается в общем случае предпочтительнее и проще.

Для определений, не требующих особо высокой точности, кондуктометрический метод контроля концентраций сейчас широко применяется благодаря простому и надежному аппаратурному оформлению и, главное, возможности автоматизации непрерывного контроля [1]. Такой контроль применяют в пищевой промышленности для проверки жидких сред, обнаружения детергентов в сточных водах, определения концентраций синтетических удобрений в оросительных системах, оценки качества питьевой воды, выявления концентраций солей в минеральной, речной и морской воде, в физиологических растворах, в воде после промывки осадков и др. Промышленность выпускает для этих целей высокочастотные (частоты порядка мегагерц) титраторы, которые производят измерения электропроводности растворов бесконтактным методом.

Для сложных многокомпонентных растворов применение кондуктометрического метода ограничено только некоторыми специальными слу-

чаями, например для оценки степени очистки воды от ионных примесей. Полезным метод может быть для аналитического контроля процессов регенерации ионитов в системах ионитной водоочистки, где начальные составы растворов известны.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Ранее [2] нами был предложен метод кондуктометрического анализа смесей, проверенный на примере системы «серная кислота-сульфат никеля» с произвольными концентрациями компонентов и для постоянной температуры 20°C. Метод базировался на построении калибровочных функций разведения – зависимостей электропроводности от концентрации раствора при постепенном разведении пробы. Некоторое произвольное количество N экспериментальных функций разведения, различающихся соотношением компонентов, аппроксимировали полиномами $M = 3-5$ степеней:

$$\chi = k_1 + k_2c + k_3c^2 + \dots k_M c^{M-1}. \quad (1)$$

Система калибровочных функций в матричной форме имеет вид:

$$\begin{bmatrix} k_{11} \dots k_{m1} \dots k_{M1} \\ \dots \dots \dots \\ k_{1n} \dots k_{mn} \dots k_{Mn} \\ \dots \dots \dots \\ k_{1N} \dots k_{mN} \dots k_{MN} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ \dots \dots \dots \\ C^m \\ \dots \dots \dots \\ C^{M-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \dots \dots \dots \\ \chi_N \end{bmatrix}. \quad (2)$$

В каждом столбце m матрицы $[k_{mn}]$ коэффициенты k_{mn} являются непрерывными функциями параметра состава – массовой доли одного из компонентов в смеси, $\alpha_1 = C_1/(C_1+C_2)$. Поэтому на каждом столбце $m = 1 \dots M$ выполнялась вторичная аппроксимация коэффициентов $k_n = f(m = \text{const}, n)$ полиномом (1) степени K . В результате получалась матрица коэффициентов $[d_{km}]$, определяющая значения коэффициентов k_{mn} :

$$\begin{bmatrix} d_{11} \dots d_{k1} \dots d_{K1} \\ \dots \dots \dots \\ d_{1m} \dots d_{km} \dots d_{Km} \\ \dots \dots \dots \\ d_{1M} \dots d_{kM} \dots d_{KM} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ \dots \dots \dots \\ \alpha^k \\ \dots \dots \dots \\ \alpha^{K-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ \dots \dots \dots \\ k_M \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Система уравнений функций разведения (1) с коэффициентами, определяемыми матрицами $[k_{mn}]$ и $[d_{km}]$, описывает криволинейную поверхность $\chi = f(C_1, C_2)$, которой принадлежат все функции разведения, включая экспериментальные функции для проб произвольного состава.

Решение аналитической задачи – определение концентраций компонентов смеси – заключается в построении одной экспериментальной функции разведения пробы и последующем поиске методом наименьших квадратов такой расчетной функции разведения, которая бы совпадала с экспериментальной в точках измерений.

Метод функций разведения показал хороший результат на растворах $H_2SO_4 + NiSO_4$ с общей концентрацией до 0,5 М. Среднеквадратичное отклонение по электропроводности не превышало 2,3% при $M, K = 4$ и 0,7% – при $M, K = 5$.

Метод функций разведения, однако, предусматривает работу только при той температуре, которая позволила бы получить опытные функции разведения. При переходе к другой температуре необходимо повторять все операции калибровки, что значительно усложняет решение аналитических задач. Кроме того, в процессе калибровки и построения функций разведения вносятся неизбежные ошибки измерений, связанные с точностью измерительного устройства.

Тем не менее использование для аналитических целей техники аппроксимации концентрационных функций электропроводности может быть целесообразным при использовании иного алгоритма, который бы позволял избежать или существенно ослабить два указанные выше ограничения.

АЛГОРИТМ АППРОКСИМАЦИИ СПРАВОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

В настоящем сообщении описан похожий метод справочных функций, исключающий указанные ограничения, и более удобный для применения. Алгоритм метода основан на двух принципах.

Во-первых, для аппроксимации используются надежные уравнения концентрационных функций, основанных на известных теоретических работах Фуосса, Онзагера, Робинсона и Стокса и подтвержденных прецизионными измерениями, результаты которых приводятся в справочной литературе [3–5]. Надежная исходная информация делает достоверными и стандартизованными результаты последующих типовых математических операций. Однако более важно то, что при этом подходе отпадает необходимость в градуировочных операциях, то есть способ универсален и не содержит случайных ошибок измерений в самом алгоритме обработки данных.

Во-вторых, алгоритм предусматривает использование разбавленных растворов в области концентраций до 0,02 М. В этих условиях функции разведения и ряд других зависимостей близки к линейным, а нелинейности с

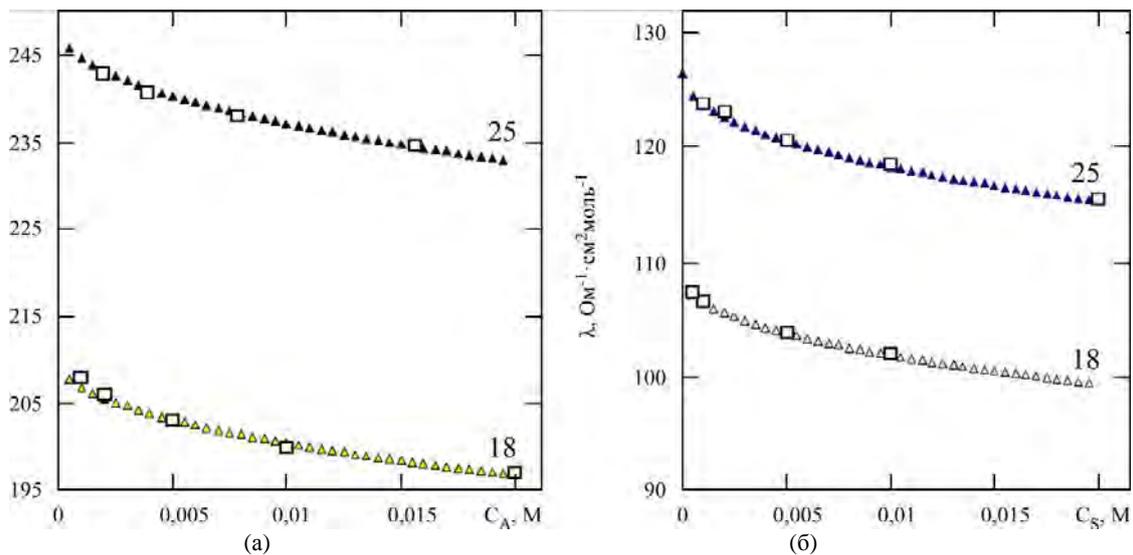


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярной электропроводности растворов NaOH (а) и NaCl (б) при температурах 18 и 25°C, рассчитанные по уравнению Робинсона-Стокса. Квадратные точки – экспериментальные данные [3–5].

Таблица 1

NaOH	25	$-2 \cdot 10^6$	70356	-1436,3	246,02	0,9986
	18	$-1 \cdot 10^6$	50814	-1126,3	207,74	0,9995
$d\lambda_A/dt$		-14285	2797,7	-44,286	5,4686	1
NaCl	25	$-2 \cdot 10^6$	76383	-1281,1	125,24	0,9913
	18	$-2 \cdot 10^6$	64504	-1081,9	107,78	0,9913
$d\lambda_S/dt$		0	1697	-28457	2,4943	1
		k_3	k_2	k_1	k_0	R^2

высокой точностью аппроксимируются полиномами 2–3 степеней. Ограничение области рабочих концентраций никаких сложностей не представляет, так как пробу можно разбавлять до оптимального уровня.

В отличие от метода эмпирических функций разведения в предлагаемом методе справочных функций алгоритм предусматривает дополнительно аппроксимацию температурных зависимостей электропроводности по справочным данным. Поэтому областью решений является не криволинейная поверхность, а трехмерная область, в которой решением является единственная точка $\chi = f(C_S, C_A, t)$.

Базовые зависимости молярной электропроводности однокомпонентных растворов и от концентраций NaOH (C_A) и NaCl (C_S), и при температурах 18 и 25°C [3] показаны на рис. 1. В области концентраций до 0,02 М они аппроксимируются многочленами 3 степени:

$$\lambda = k_3 \cdot C^3 + k_2 \cdot C^2 + k_1 \cdot C + k_0 \quad (4)$$

с коэффициентами (см. табл. 1): где $d\lambda/dt$ – температурный наклон молярной электропроводности; R^2 – коэффициент корреляции аппроксимационной функции.

Полученная таблица коэффициентов представляет собой конечный результат ряда предварительных вычислительных операций. Концен-

трационную зависимость молярной электропроводности растворов рассчитывали по уравнению Робинсона-Стокса [3]:

$$\lambda = \lambda^0 - \frac{(B_1 \cdot \lambda^0 - B_2) \cdot \sqrt{C}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{C}}, \quad (5)$$

где λ^0 – предельная молярная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, B_1 и B_2 – коэффициенты релаксационного и электрофоретического членов в теории электропроводности Фуосса-Онзагера; a – радиус иона, $B \cdot a \sim 1$. Все перечисленные параметры, кроме произведения $B \cdot a$, зависят от температуры. Температурные зависимости были аппроксимированы по справочным данным [3]:

$$\lambda_A^0 = 4,6135 \cdot t + 130,51, \quad (6)$$

$$\lambda_S^0 = 2,3602 \cdot t + 66,591, \quad (7)$$

$$B_1 = 2 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 3 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,2211, \quad (8)$$

$$B_2 = 0,0076 \cdot t^2 + 1,0432 \cdot t + 29,819. \quad (9)$$

Для растворов NaCl справочные экспериментальные данные точно соответствуют расчету по уравнению (5) при $B \cdot a = 1$. Однако для NaOH расчеты по уравнению Робинсона-Стокса дают несколько завышенные значения λ по сравнению со справочными данными [3]. В уравнении (5) параметр $B \cdot a$ вводился как эмпирическая величина, позволяющая расширить действие

предельного закона Онзагера ($B \cdot a \rightarrow 0$) во многих электролитах до концентраций $\sim 0,05\text{--}0,1$ М. Для растворов NaOH нами было использовано значение $B \cdot a = 0,5$, выбранное таким образом, чтобы наблюдалось наибольшее соответствие расчетных функций с опытными данными. Отметим, что в [6] при расчетах проводимости компонентов природных вод в уравнении (5) в области концентраций до 1 М и температурах $0\text{--}45^\circ\text{C}$ для NaCl было использовано значение эмпирического параметра $B \cdot a = 1,7$, для NaOH – 0,2, для HCl – 0,01. Расчетные и экспериментальные данные, принятые здесь в качестве базовых, приведены на рис. 1.

Рассчитанные функции удельной электропроводности смесей растворов NaOH и NaCl (линии разведения) показаны на рис. 2. В области суммарной концентрации $C_{SA} < 0,02$ М с ошибкой $\sim 1\%$ можно принять линейными. Наклоны линий разведения $d\chi/dC_{SA}$ зависят от температуры и соотношения компонентов в смеси, выражаемого значением $\alpha_S = C_S/C_{SA}$, где $C_{SA} = (C_S + C_A)$. Для смеси $\alpha_S = 0,9$ в точке $C_{SA} = 0,2$ при 15°C относительное отклонение значения χ при линейной аппроксимации составляет 0,011, при квадратичной – 0,0018. Для смесей с $\alpha_S \rightarrow 0$ и $t = 25^\circ\text{C}$, то есть в смесях с наибольшей электропроводностью, отклонение меньше и составляет при линейной форме $d\chi/dC_{SA}$ величину 0,005–0,007.

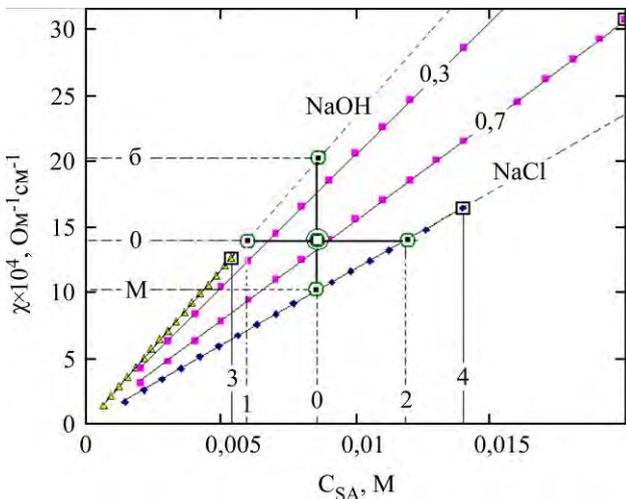


Рис. 2. Функции разведения $\chi(C_{SA})$, рассчитанные по результатам аппроксимации для значений $t = 25^\circ\text{C}$, $C_{SA} = 0,02$ М. Числа на графиках – значения параметра α_S . Квадратные точки показывают координаты состояний растворов NaCl и NaOH, образующих смесь (концентрации указаны линиями 3 и 4) и смеси. Линии б и м указывают границы области значений удельной электропроводности, в которых изменяется λ при изменении состава смеси с постоянной суммарной концентрацией C_{SA} .

Линейность функций разведения, экстраполирующихся в нуль координатной системы, позволяет рассчитать по одной точке (χ , C_{SA}) саму

искомую функцию $\chi = f(C_{SA})$ и молярную электропроводность смеси $\lambda = \chi/C_{SA}$. Значение λ зависит только от температуры и состава раствора, выражаемого параметром α_S . Почти линейная форма функций $\chi = f(C_{SA}, \alpha_S)$ обусловлена тем, что при полном разведении до $C_{SA} \rightarrow 0$ изменение молярной электропроводности смеси составляет величину порядка 1% для концентрации $C_{SA} = 0,02$ М (граница рабочей области метода), тогда как при переходе от $\alpha_S = 0$ до $\alpha_S = 1$ значение λ уменьшается почти в 2 раза (рис. 3).

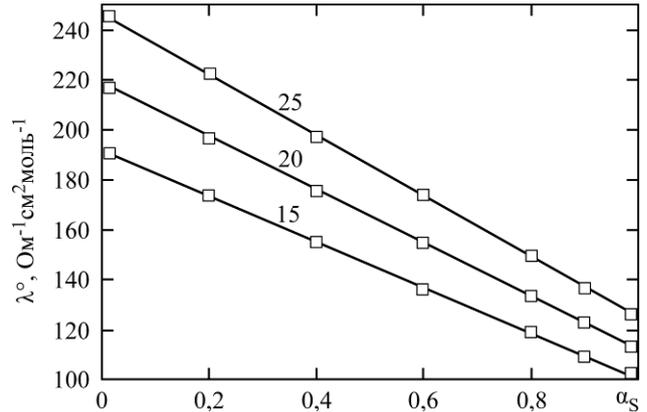


Рис. 3. Аппроксимированная зависимость предельной молярной электропроводности бинарной смеси от параметра состава α_S . Числа на графиках – температура, $^\circ\text{C}$.

Описанные особенности системы функций разведения $\chi(C_{SA}, \alpha_S)$ для разбавленной бинарной смеси не позволяют по одной точке $\chi(C_{SA}, \alpha_S = \text{const})$ определить оба параметра – C_{SA} и α_S . На рис. 1 можно видеть, что одно и то же значение χ соответствует широкой области составов. Заметим, что в методе [2] эта аналитическая задача была решена именно благодаря значительной нелинейности функций разведения $\chi(C_{SA}, \alpha_S)$ в области больших концентраций.

УПРОЩЕННОЕ РЕШЕНИЕ ПРИ ИЗВЕСТНОЙ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СМЕСИ

Определение состава смеси при известном значении C_{SA} выполняется путем последовательных вычислений по аппроксимационным зависимостям. Вначале находится эффективное значение молярной электропроводности смеси по экспериментальным данным, как наклон линейной функции разведения, $\lambda_{\text{экс}} = \chi_{\text{экс}}/C_S$. Значение α_S определяется из уравнения:

$$\alpha_S = k_2 \cdot \lambda_{\text{экс}}^2 + k_1 \cdot \lambda_{\text{экс}} + k_0. \quad (10)$$

На рис. 3 зависимость $\alpha_S = f(t, \lambda_{\text{экс}})$ при условии предельного разбавления $C_{SA} \rightarrow 0$ показана в обратной форме $\lambda_{\text{экс}} = f(t, \alpha_S)$. Коэффициенты

уравнения (10) зависят от состава смеси и температуры, их определяли в следующем порядке. Предварительно для ряда температур в интервале 15–20°C моделировали значения наклонов функций разведения $\lambda(\alpha_S, t) = \chi/C_{SA}$, используя первичные линейные аппроксимации справочных данных. Далее для некоторого набора температур находили аппроксимационные функции $\alpha_S = f(\lambda_{эксн})_{t = \text{const}}$ в общей форме полинома 2-й степени (10) с коэффициентами (см. табл. 2).

Таблица 2

	k_2	k_1	k_0
25°C	-12,633	-4,2635	1,6483
22°C	-17,752	-3,6640	1,5902
20°C	-24,293	-2,4474	1,4897
18°C	-31,848	-1,2469	1,4038
15°C	-47,229	1,0620	1,2598

Для того чтобы можно было пользоваться уравнением (10) при любой произвольной температуре, колонки коэффициентов k_2, k_1, k_0 были вторично аппроксимированы по температуре многочленом 2-й степени:

$$k_m^N = g_2^{(N)} \cdot t^2 + g_1^{(N)} \cdot t + g_0^{(N)}, \quad N, m = 2 \dots 4, \quad (11)$$

с коэффициентами $g_m^{(N)}$, где $m = 2-4$:

	g_2	g_1	g_0
$N = 2$	-0,2354	12,884	-187,54
$N = 3$	0,0374	-2,0403	23,281
$N = 4$	-0,0018	0,1099	0,0001

Из этого конечного набора коэффициентов $g_m^{(N)}$ по уравнению (11) вычисляли коэффициенты k_2, k_1, k_0 в уравнении (10), из которого и находили значение α_S . Оценим теперь величину ошибки вычислительного алгоритма. Это легко сделать, сравнивая координаты отдельных заданных точек плоскости C_S-C_A (рис. 4) с вычисленными координатами по описанному алгоритму. Источником ошибки являются ошибка линейного приближения функций разведения $\chi(C_{SA})$ и вычислительные операции, использующие вторичные аппроксимационные функции. «Точными» при таком подходе будут заданные исходные концентрации и первичные аппроксимационные функции $\chi(C_{SA})$.

Для анализа был выбран модельный раствор с максимальной суммарной концентрацией 0,02 М и состояния, расположенные на диагоналях и двух кольцах с радиусами $R = 0,0025$ М и $R = 0,0075$ М. Концентрации на кольцах удовлетворяют условию $(C_S)^2 + (C_A)^2 = R^2$ (рис. 4). Относительную ошибку вычисляли как среднее отклонение по обеим координатам рассчитанной точки, отнесенное к максимальному значению

суммарной концентрации C_{SA} . Анализ показал, что ошибка описанного алгоритма довольно большая. Она не зависит от температуры и составляет величину 1–5% (рис. 4). Алгоритм занижает «экспериментальное» значение электропроводности при повышении доли щелочи в смеси. Ошибки для каждой точки являются константами и их можно вычислить. Это дает возможность с помощью отдельной дополнительной операции компенсировать ошибку каждого измерения. Однако необходимость дополнительного устранения ошибки делает этот простой алгоритм неудобным для работы.

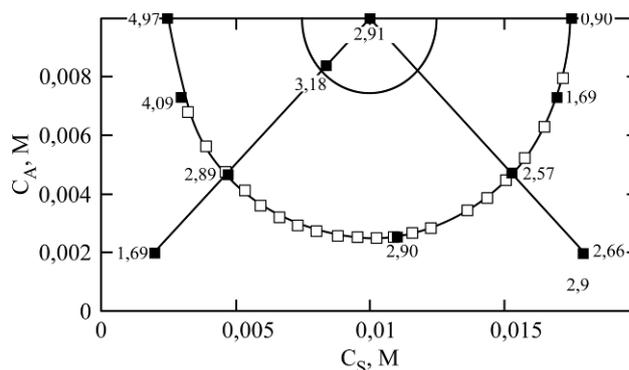


Рис. 4. Распределение ошибок упрощенного алгоритма аппроксимации на координатной плоскости C_S-C_A , % (числа на линиях) для $t = 20^\circ\text{C}$.

Более точное решение можно получить сразу, если устранить вторичные процедуры аппроксимации и ограничиться построением только одной конечной функции:

$$\alpha_S = d_2 \chi^2 + d_1 \chi + d_0. \quad (12)$$

Решением в этом случае являются три коэффициента уравнения (12), по которому можно далее вычислить соотношение между компонентами. В этом варианте максимальная относительная ошибка не превышает 1%.

Отметим, что решение в форме (12) реализует задачу, обратную построению функций разведения (рис. 1). Решение основано на использовании одних и тех же первичных функций $\lambda = f(C, t)$ и $d\lambda/dt$, аппроксимированных по справочным данным. Это обратное решение дает точные начальные данные прямой задачи. Абсолютная же ошибка расчета соответствует ошибке первичных аппроксимационных функций. Она обусловлена ошибкой линейного представления функций разведения $\lambda = f(C_S)$ тем меньшей, чем меньше общая концентрация смешанного раствора.

ПОЛНОЕ РЕШЕНИЕ

Полное решение, то есть определение концентраций двух компонентов, можно получить

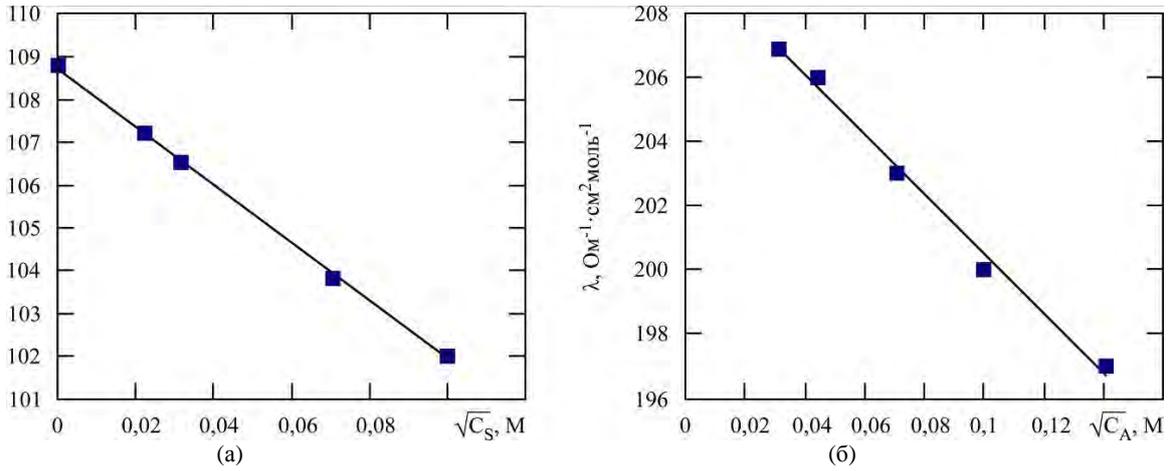


Рис. 5. Аппроксимация уравнением Кольрауша концентрационной зависимости молярной электропроводности растворов NaCl (а) и NaOH (б) при $t = 18^\circ\text{C}$.

только на основании двух измерений. Одно измерение удельной электропроводности выполняется для пробы, разбавленной водой, а другое – для пробы, разбавленной раствором одного из компонентов, например NaCl, с известной концентрацией C_S^R . Уравнения функций разведения для обоих вариантов имеют вид:

$$\chi_{SA}^R = \lambda_A \cdot C_{SA}^R \cdot (1 - \alpha^R) + \lambda_S^R \cdot C_{SA}^R \cdot \alpha^R, \quad (13)$$

$$\chi_{SA}^W = \lambda_A \cdot C_{SA}^W \cdot (1 - \alpha^W) + \lambda_S^W \cdot C_{SA}^W \cdot \alpha^W, \quad (14)$$

где верхние индексы W и R соответствуют типу использованного разбавителя (вода или раствор NaCl), нижние – отдельным компонентам или их смеси, $C_{SA}^W = C_S^W + C_A$, $C_{SA}^R = C_S^R + C_S^R + C_A$.

Уравнения (13, 14) можно переписать в более удобной форме:

$$\chi_{SA}^R = C_{SA}^R \cdot [\lambda_A \cdot (1 - \alpha^R) + \lambda_S^R \cdot \alpha^R],$$

$$\chi_{SA}^W = C_{SA}^W \cdot [\lambda_A \cdot (1 - \alpha^W) + \lambda_S^W \cdot \alpha^W]. \quad (15)$$

В уравнениях (15) можно учесть нелинейность функций разведения, связанную с зависимостью молярной электропроводности от концентрации. Эту зависимость удобно аппроксимировать простым уравнением Кольрауша (рис. 5):

$$\lambda = \lambda^0 - k \cdot \sqrt{C}. \quad (16)$$

Используя его, уравнения (15) можно представить как

$$\chi_{SA}^R = \lambda_A \cdot C_A + (C_S^W + C_S^R) \cdot \lambda_S^R,$$

$$\lambda_S^R = [\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W + C_S^R}];$$

$$\chi_{SA}^W = \lambda_A \cdot C_A + \lambda_S^W \cdot C_S^W,$$

$$\lambda_A = [\lambda_A^0 - k_A \cdot \sqrt{C_A}]. \quad (17)$$

Так как концентрация NaOH C_A одинакова при разведении и водой, и раствором NaCl, из двух уравнений (17) можно исключить первое слагаемое и получить одно нелинейное алгебраическое уравнение с одним неизвестным пара-

метром – концентрацией NaCl в пробе, разбавленной водой, C_S^W :

$$(\chi_{SA}^R - \chi_{SA}^W) = (C_S^W + C_S^R) \cdot$$

$$\cdot [\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W + C_S^R}] - C_S^W \cdot [\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W}], \quad (18)$$

где λ_S^0 – предельная молярная электропроводность раствора NaCl, зависящая от температуры; k_S – константа, зависящая от температуры. Оба параметра рассчитывали путем аппроксимации уравнением Кольрауша данных, полученных по уравнению Робинсона-Стокса. Коэффициенты корреляции аппроксимационных функций для растворов NaCl – $R^2 = 0,998$, NaOH – $R^2 = 0,992$. Решение его легко получается численным методом по разности удельных проводимостей двух проб. Находится такая концентрация NaCl в пробе, разбавленной водой, при которой рассчитанная по (18) разность $\chi_{SA}^R - \chi_{SA}^W$ равна измеренной.

Далее последовательно можно вычислить долю удельной электропроводности NaCl и NaOH в пробе, разбавленной водой:

$$\chi_S^W = C_S^W \cdot [\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W}], \chi_A = \chi_{SA}^W - \chi_S^W. \quad (19)$$

Неизвестное значение концентрации NaOH находится из решения нелинейного уравнения:

$$\chi_A = C_A \cdot [\lambda_A^0 - k_A \cdot \sqrt{C_A}], \quad (20)$$

после чего вычисляются все остальные параметры пробы – C_{SA} , α_S , α_A .

Полученное решение вследствие учета нелинейности функций разведения $\chi = f(C)$ содержит меньшую ошибку алгоритма, чем в предыдущем варианте. Расчеты для 20°C и смеси с суммарной концентрацией 0,01 М дают значения алгоритмической ошибки порядка 0,01% для граничных составов, близких к чистым растворам отдельных компонентов, $0,9 < \alpha_S < 0,1$. При соизмеримых концентрациях обоих компонентов ошибка определения суммарной концентрации уменьшается на порядок. Отклонение определяемых зна-

чений α_S от заданных максимально при избытке щелочи (при $\alpha_S = 0,1$ $\Delta\alpha \sim 0,003$) и на порядок уменьшается при $\alpha_S > 0,9$.

УТОЧНЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ С ИЗВЕСТНОЙ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Для анализа динамики изменения состава смеси при известном и постоянном значении суммарной концентрации C_{SA}^W можно получить более точное решение, чем по уравнению (12). Для этого воспользуемся описанным выше алгоритмом, учитывающим нелинейность функций разведения путем их аппроксимации уравнением Кольрауша. В этом варианте решается только одно нелинейное уравнение с неизвестным параметром α_S :

$$\chi_{SA}^W = C_{SA}^W \cdot \alpha_S \left[\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_{SA}^W \cdot \alpha_S} \right] + C_{SA}^W \cdot (1 - \alpha_S) \cdot \left[\lambda_A^0 - k_A \cdot \sqrt{C_{SA}^W \cdot (1 - \alpha_S)} \right]. \quad (21)$$

Ошибка определения параметра α_S такая же, как и при решении полной задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удельные электропроводности солей, кислот и щелочей существенно различаются вследствие аномального механизма переноса ионов H^+ и OH^- в водных растворах. Это позволяет использовать метод электропроводности для определения концентраций в смешанном растворе простых солей с кислотами или щелочами. Метод разработан для смешанных растворов NaCl и NaOH. Такие растворы образуются, например, в технологических процессах электролиза хлорида натрия или в процессе регенерации ионитной смолы [7]. В последнем случае общая концентрация смеси сохраняется постоянной, а изменяется только соотношение между компонентами. Использовали теоретические (рассчитанные по уравнениям Робинсона-Стокса) и справочные экспериментальные данные для отдельных компонентов в области концентраций до 0,02 М и температур 15–25°C. Аппроксимировали зависимости молярной электропроводности от концентраций и температуры. Как аппроксимационные функции использовали многочлены первой – третьей степеней и уравнение Кольрауша. Конечным результатом преобразований первичных аппроксимационных функций была зависимость доли NaCl в смешанном растворе от его удельной электропроводности при заданных значениях суммарной концентрации и температуры, $\alpha_S = f(t, C_{SA})$. По этой зависимости и экспериментальному значению удельной электропроводности определяется состав смешанного раствора. Упрощенные алгоритмы основаны на линейной аппроксимации функций разведения $\chi = f(C_{SA})$, то есть предполагают независимость молярной электропроводности λ от concentra-

ции. Они дают повышенную систематическую ошибку до 5% для составов, обогащенных щелочью. Ошибка может быть вычислена, однако дополнительные операции по ее устранению делают алгоритм неудобным для использования. Если учитывать нелинейность функций разведения и аппроксимировать их простым уравнением Кольрауша, абсолютная ошибка алгоритма уменьшается до уровня, соизмеримого с чувствительностью кондуктометрического метода. Поэтому нет необходимости аппроксимировать функции разведения более точными, чем уравнение Кольрауша, алгебраическими уравнениями 2-й и выше степеней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robert C. Hunt. *How to Increase the Accuracy of Solution Conductivity Measurements*. Sensor Development, Inc. 1995, 17.
2. Кошель Н.Д., Пиниэлле И.Д., Сазонова В.А. *Электрохимия*. 1996, **32**(11), 1348–1353.
3. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. М.: Иностранная литература, 1963. 646 с.
4. Washburn E.W. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. N-Y: National research council of the USA, 2003. **6**, 511 p.
5. *Справочник химика*. М.; Л.: Химия, 1965, **3**, 1008 с.
6. Blaine R., McCleskey. Electrical Conductivity of Electrolytes Found In Natural Waters from (5 to 90)°C. *J Chem Eng Data*. 2011, **56**(2), 317–327.
7. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010, **5**, 137–139.

Поступила 16.03.16

Summary

A method of computer processing of the results of conductivity measurements for a mix of solutions of two electrolytes differing by specific electrical conductivity is developed. By the measurements of specific conductivity and the temperature, this method allows to define the concentration of separate components. The method is based on approximations of theoretical dependences of the electrical conductivity of electrolytes on the concentration according to the equations of Robinson-Stoks and Kohlrausch and the referenced data concerning the dependence of conductivity on temperature. In the range of concentrations $C \leq 0.02$ M and of temperatures 15–25°C the dependences are well approximated by algebraic multinomials not above the 3rd order. The system of approximated functions describes a three-dimensional area $\chi = f(C_1, C_2, t)$ in which the point corresponds to the result of measurements. The method is checked up by the system NaCl-NaOH and is applicable for solutions of any concentration by dilution of a sample to the required level. Two algorithms of experimental data processing are considered. The simplified algorithm is based on notion of the independence of molar electrical conductivity on concentrations in the diluted solutions. The result of the experimental data processing has a raised systematic error from 1 to 5% in mixtures with the raised contents of alkali. A more exact algorithm is based on the approximation of functions of dilution by the equation of Kohlrausch. The systematic error of the specified algorithm less than 0.05% in the mixtures with the highest electrical conductivity and is commensurable with the sensitivity of the conductivity measuring method.

Keywords: approximation, electrical conductivity, mixed electrolyte, concentration, algorithmic error.