

УДК 543.241:541.64:681.142

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ рК-СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

© 1998 г. А. В. Гармаш, О. Н. Воробьева, А. В. Кудрявцев, Н. Н. Данченко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 20.03.96 г., после доработки 23.09.96 г.

Метод рК-спектроскопии (построения функции распределения кислотных групп по величинам рК по данным потенциометрического титрования), использующий линейный регрессионный анализ с ограничениями на неотрицательность решений, применен для определения содержания и рК ионогенных групп моно- и полифункциональных полиэлектролитов (полиакриловая, полиметакриловая кислота, желатин, гумусовые кислоты). Метод позволяет рассчитывать рК-спектры полиэлектролитов с шагом $\Delta pK \geq 1$. Показана возможность определения карбоксильной кислотности гумусовых кислот данным методом.

Один из наиболее общих подходов к потенциометрическому анализу сложных протолитических систем состоит в применении математических методов, преобразующих экспериментальную кривую титрования в функцию распределения ионогенных групп титруемого объекта по величинам рК кислотной диссоциации (рК-спектр) [1–3]. Применение методов рК-спектроскопии для анализа полиэлектролитов ограничивается, главным образом, малой устойчивостью получаемых решений и трудностью проверки их правильности. В силу этих причин метод рК-спектроскопии, основанный на линейном регрессионном анализе с ограничениями на неотрицательность решений, считался непригодным для анализа полиэлектролитов [4, 5]. Однако наши исследования показали, что надлежащий выбор параметров, используемых в процессе расчетов, способен обеспечить достаточно устойчивые и правильные решения применительно как к модельным и экспериментальным кривым титрования смесей низкомолекулярных кислот [3], так и к модельным кривым титрования полиэлектролитов [6].

В данной работе этот метод применен для потенциометрического анализа водных растворов полиэлектролитов. Способ расчета рК-спектров путем решения интегрального уравнения кривой титрования описан в [3]. Для построения аппроксимирующей системы линейных уравнений использовали набор (базис) значений рК с шагом 1.0, обеспечивающий необходимую устойчивость решений применительно к модельным кривым титрования полиэлектролитов [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиакриловую (ПАК, $\bar{M}_n = 450000$) и полиметакриловую (ПМАК, $\bar{M}_n = 100000$) кислоты производства Scientific Polymer Products. Исходные растворы ПАК и ПМАК ($\sim 1 \times 10^{-2}$ М), а также желатина пищевого ($\sim 0.2\%$) готовили растворением навесок в бидистилляте в течение 1–2 сут. Точную концентрацию растворов ПАК и ПМАК устанавливали потенциометрическим титрованием стандартным раствором КОН. Точную концентрацию растворов желатина рассчитывали по величине навески с поправкой на влажность образцов, предварительно определенную гравиметрически путем их высушивания при 110°C до постоянной массы.

Препараты гумусовых кислот (ГК) были выделены из торфа – верхового сосново-пушицевого (образец № 1) и низинного осокового (образец № 2) – по модифицированной методике [7]. С целью сохранения водорастворимой фракции ГК была опущена начальная стадия обработки торфа горячей водой. Измельченный торф обрабатывали смесью бензол–этанол (1:1), высушивали при $40\text{--}60^\circ\text{C}$ и экстрагировали 0.1 М NaOH. Щелочной экстракт обессоливали пропусканием через катионит КУ-2-8 в H^+ -форме. Концентрацию ГК в элюате определяли гравиметрически, упаривая аликвоту раствора. Общую кислотность препаратов определяли баритовым методом [8], “карбоксильную” кислотность – кальций-ацетатным

* Термин “карбоксильная” кислотность употребляется в кавычках, поскольку включает в себя содержание не только собственно карбоксильных, но и других относительно сильнокислотных групп ГК, о природе которых в литературе [10–15] нет единого мнения.

Таблица 1. Параметры кривых титрования и рК-спектров ПАК

Параметр	k	рН ($\alpha = 1/2$)	рК		s			p	
			2	3	4	2	3	2	3
Способ расчета	1	1	2	3	4	2	3	2	3
Ионная сила									
0	2.85	6.95	6.98	6.98	1.40	1.46	1.46	0.13	0.13
0.01	2.45	6.10	6.20	6.25	1.26	1.29	1.60	-0.05	-0.39
0.05	2.24	5.70	5.80	5.95	1.18	1.28	1.65	0.12	-0.44
0.10	1.77	5.52	5.51	5.70	1.01	1.02	1.48	-0.02	-0.88
0.50	1.66	5.07	5.31	5.80	0.97	0.93	2.48	-0.36	-1.56

Способ расчета: 1 – из кривой титрования, 2 – для полосы в области рК 4–9, 3 – для всего рК-спектра, 4 – по уравнению (2).

методом [9]. Концентрации (с), величины общей (c_T) и "карбоксильной" (c_A) кислотности образцов ГК приведены ниже.

	с, г/л	c_T , мМ	c_A , мМ
Образец № 1	1.21	9.6	4.8
Образец № 2	0.70	4.9	2.2

Для титрования использовали исходные растворы полиэлектролитов (желатин, ГК) либо разбавляли их до соответствующей концентрации (ПАК, ПМАК, желатин). Концентрация полиэлектролитов в титруемом растворе составляла: для ПАК, ПМАК – $(4-5 \times 10)^{-3}$ М, для желатина – 0.15–0.20%. Ионную силу растворов полиэлектролитов создавали при помощи стандартного раствора КСl. Титрант (0.03–0.1 М КОН) добавляли порциями по 0.02–0.05 мл. Интервал между добавлениями порций титранта зависел от скорости установления равновесия в системе и достигал двух минут.

Остальная информация, касающаяся использованных веществ, аппаратуры, техники эксперимента и программного обеспечения, содержится в работе [3].

Таблица 2. Параметры кривых титрования и рК-спектров ПМАК

Параметр	рН ($\alpha = 1/2$)	рК		s	
		2	3	2	3
Способ расчета	1	2	3	2	3
Ионная сила					
0	7.72	7.51	7.91	1.00	1.83
0.01	7.21	6.81	8.49	0.82	2.26
0.05	6.80	6.32	8.02	0.82	2.57
0.10	6.62	6.17	7.79	0.84	2.50
0.90	5.51	5.53	6.18	0.50	2.14

Способ расчета: 1 – из кривой титрования, 2 – для полосы в области рК 4–9; 3 – для всего рК-спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ монофункциональных полиэлектролитов. Для экспериментальной проверки правильности рассчитываемых рК-спектров получили и обработали кривые титрования ПАК (рис. 1) и ПМАК (рис. 2). Отметим, что в литературе отсутствуют сведения о проверке правильности результатов рК-спектроскопических методов на примерах полиэлектролитов известного состава.

Как видно из рис. 1в и 2в, почти во всех рК-спектрах наблюдаются две полосы – в области рК 4–9 и рК > 9. Суммарная концентрация ионогенных групп, соответствующих первой полосе, во всех случаях хорошо ($\pm 4\%$) согласуется с концентрацией ионогенных групп поликислоты, определенной титриметрически. Вторая полоса, таким образом, не соответствует никаким реальным ионогенным группам и представляет собой артефакт.

С математической точки зрения ее происхождение становится понятным, если сравнить кривые титрования поликислот и теоретическую кривую титрования сильной кислоты (пунктирные линии на рис. 1а и 2а). После точки эквивалентности теоретическая кривая титрования любой кислоты асимптотически и весьма быстро (за исключением очень слабых кислот) приближается к кривой титрования сильной кислоты. В рассматриваемом случае, однако, этого не наблюдается: после точки эквивалентности на значительном протяжении большинства кривых имеет место существенное (достигающее 1.4 единицы рН) занижение рН по сравнению с теоретическим. Расчетный метод интерпретирует это занижение как связывание OH^- -ионов титранта некими неизвестными слабокислотными группами. Из сравнения кривых титрования и соответствующих рК-спектров рис. 1 и 2 хорошо видна корреляция между величиной занижения рН после точки эквивалентности и размером ложной полосы рК-спектра в области рК > 9.

С физико-химической точки зрения вопрос о причине такого занижения рН мы специально не

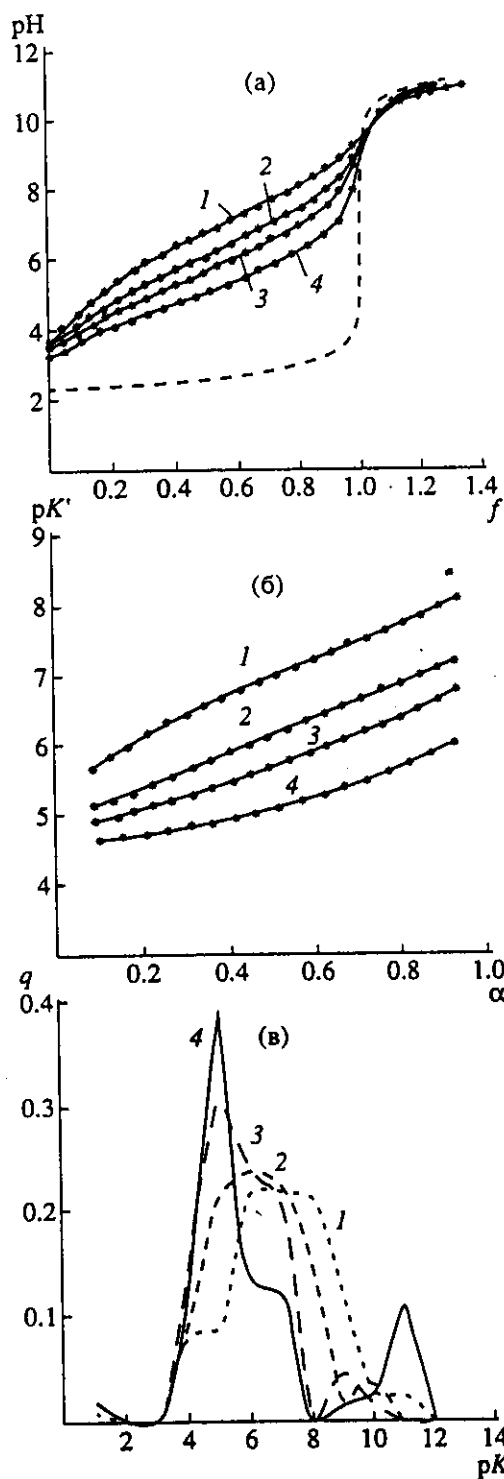


Рис. 1. Кривые титрования (а), их анаморфозы (б) и рК-спектры (в) ПАК. Ионная сила: 1 - 0, 2 - 0.01, 3 - 0.05, 4 - 0.5. Пунктиром на рис. 1а изображена теоретическая кривая титрования сильной кислоты

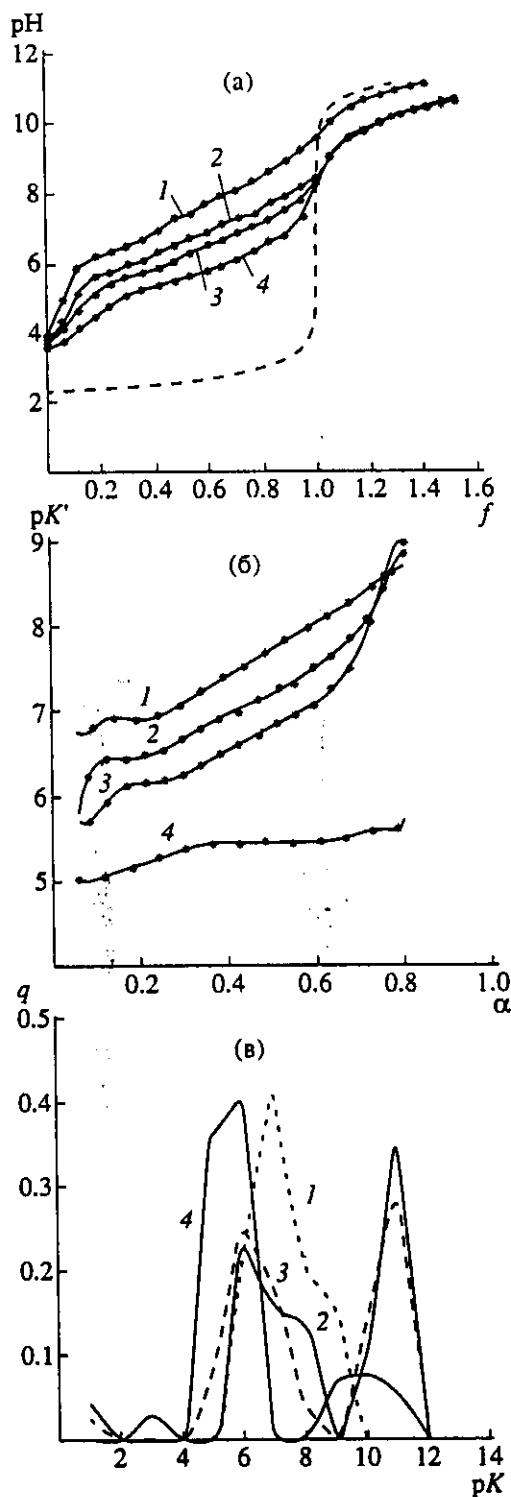


Рис. 2. Кривые титрования (а), их анаморфозы (б) и рК-спектры (в) ПМАК. Ионная сила: 1 - 0, 2 - 0.01, 3 - 0.05, 4 - 0.9. Пунктиром на рис. 2а изображена теоретическая кривая титрования сильной кислоты

исследовали. Модельными расчетами установлено, что столь значительный эффект невозможно объяснить ни наличием растворенного CO_2 в титруемом растворе либо титранте, ни известными

данными [16-18] об изменении коэффициентов активности ионов (OH^-) в растворах полиэлектролитов. Можно предположить, что причина состоит в избирательном доннановском поглощении ионов

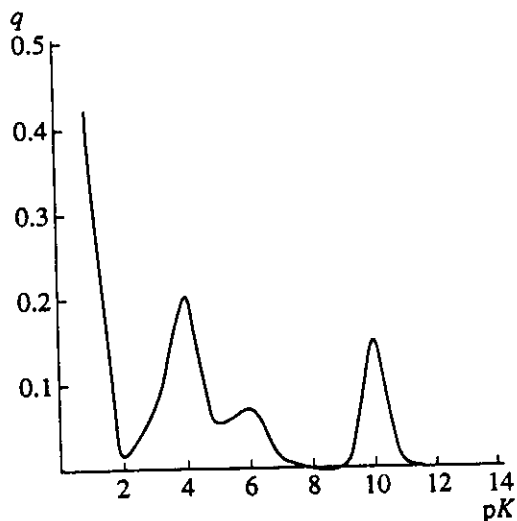


Рис. 3. pK-спектр желатина. Пик в области pK 1 соответствует избытку HCl.

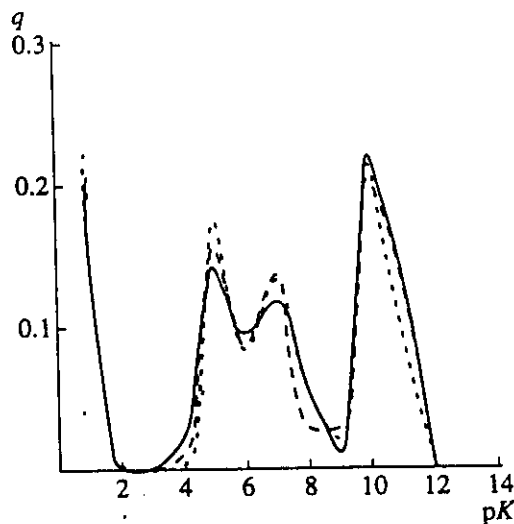


Рис. 4. pK-спектры образца гумусовых кислот № 1.

ОН⁻ псевдофазой, образующейся вокруг полииона [19]. В пользу такого предположения свидетельствуют как минимум два факта. Во-первых, значительная ложная полоса pK-спектра появляется только в солевых растворах, в которых склонность молекул полиэлектролита к образованию псевдофазы выше из-за эффекта высаливания. Во-вторых, размер этой полосы значительно больше для ПМАК, обладающей большей гидрофобностью и, следовательно, также большей склонностью к образованию псевдофазы, чем ПАК.

Для проверки правильности рассчитанных pK-спектров использовали принципы и критерии [6]. Для pK-спектров во всей области pK, а также отдельно для полос, наблюдающихся в области pK 4–9, были рассчитаны следующие параметры: среднее значение $p\bar{K} = \sum q_j pK_j$, стандартное отклонение $s = [\sum q_j (pK_j - p\bar{K})^2]^{1/2}$ и асимметрия $\rho = \sum q_j (pK_j - p\bar{K})^3 / s^3$ (табл. 1 и 2). В случае,

если диссоциацию полиэлектролита можно описать модельным уравнением

$$pK' = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} = pK_0 + k\alpha, \quad (1)$$

где α – средняя степень диссоциации полиэлектролита, pK' – “кажущаяся” величина pK, $pK_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} pK'$ – характеристическая величина pK, для проверки правильности рассчитанных pK-спектров можно использовать следующие критерии:

- 1) близость значения $p\bar{K}$ к pH ($\alpha = 1/2$);
- 2) близость ρ к нулю;
- 3) закономерное уменьшение s с уменьшением k (увеличением ионной силы раствора) в соответствии с эмпирической зависимостью

$$s = 0.362k + 0.371. \quad (2)$$

Для проверки подчинения исследованных полиэлектролитов модели (1) построены анаморфозы их кривых титрования в координатах α -pK (рис. 16 и 26). Для ПАК эти анаморфозы, в соот-

Таблица 3. Результаты анализа образцов желатина

Образец	Номер полосы pK-спектра									
	1			2			3			Всего
	pK̄	s	q	pK̄	s	q	pK̄	s	q	
Пищевой	4.3	1.19	0.68	6.6	0.17	0.10	10.0	0.39	0.22	1.75
То же	4.4	1.17	0.70	7.0	0.13	0.08	9.9	0.36	0.25	1.66
»	4.3	1.04	0.68	6.5	0.15	0.10	9.8	0.35	0.22	1.54
»	4.1	1.09	0.68	6.2	0.13	0.09	10.0	0.38	0.24	1.60
F4015 [25]	4.25	1.14	0.66	6.5–7.5	0.09	0.05	10	0.50	0.29	1.73

Примечание. s – концентрация ионогенных групп (ммоль/г), q – доля ионогенных групп.

ветствии с уравнением (1), близки к линейным. Как следует из табл. 1, указанным выше критериям правильности удовлетворяют параметры, рассчитанные для полос рК-спектров в области рК 4–9, но не для всего рК-спектра в целом. Для ПМАК анаморфозы кривых титрования нелинейны (рис. 2б), поэтому проверка правильности может носить лишь качественный характер – на основании закономерного уменьшения $p\bar{K}$ и s с увеличением ионной силы раствора. Как следует из табл. 2, этим закономерностям, так же, как и в случае ПАК, подчиняются лишь параметры, рассчитанные для полос рК-спектров в области рК 4–9, но не для всего рК-спектра в целом. Полученные результаты могут служить дополнительным доказательством ложного характера полос рК-спектров в области рК > 9. Отметим также, что при равных значениях ионной силы ширина полос рК-спектров (s) для ПМАК меньше, чем для ПАК. Это согласуется с тем фактом, что ПМАК, в отличие от ПАК, в ходе диссоциации претерпевает конформационный переход [20, 21], вследствие чего рК-спектр полиэлектролита сужается [6, 22].

Возможность образования ложных полос в рК-спектрах полиэлектролитов при высоких ионных силах является фактором, существенно затрудняющим их интерпретацию. Поэтому, на наш взгляд, анализ полиэлектролитов с использованием методов рК-спектроскопии целесообразно проводить в бессолевых растворах. Тем не менее при изучении кислотно-основных свойств полиэлектролитов значительное внимание традиционно уделяется исследованию в области высоких ионных сил. Это связано, в частности, с тем, что при высоких ионных силах происходит эффективное экранирование зарядов полиионов противоионами низкомолекулярного электролита, вследствие чего по своим кислотно-основным свойствам полиэлектролиты приближаются к низкомолекулярным

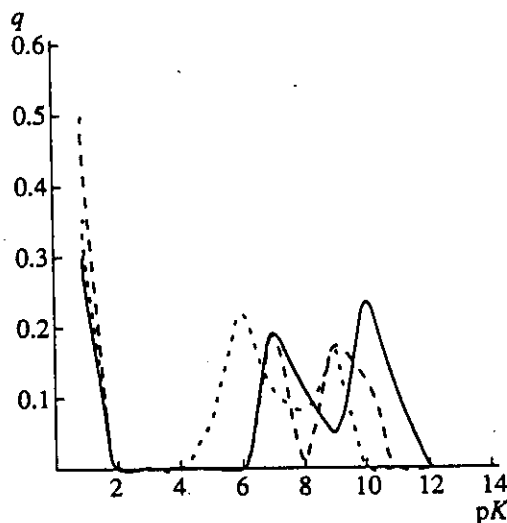


Рис. 5. рК-спектры образца гумусовых кислот № 2.

протолитам, а их константы диссоциации – к характеристическим. Последние традиционно считаются наиболее фундаментальными характеристиками кислотно-основных свойств полиэлектролитов [20, 23]. Однако приведенные результаты показывают, что в рК-спектрах полиэлектролитов наблюдаются максимумы не в области характеристических значений pK_0 , а в области $pK = pH$ ($\alpha = 1/2$). Иными словами, формально полиэлектролит в растворе ведет себя подобно смеси одноосновных кислот, главную роль в которой составляет кислота с $pK = pH$ ($\alpha = 1/2$). Поэтому для практических целей использование величин pH ($\alpha = 1/2$), на наш взгляд, предпочтительнее. В то же время следует иметь в виду, что величины pK_0 обычно близки к значениям рК низкомолекулярных аналогов, а величины pH ($\alpha = 1/2$) (особенно измеренные при низких ионных силах) существенно их

Таблица 4. Характеристики рК-спектров гумусовых кислот ($n = 3, P = 0.95$)

Образец	Параметр	Номер полосы рК-спектра				Всего
		1	2	3	4	
№ 1	$p\bar{K}$	1.0	5.2 ± 0.1	7.1 ± 0.1	10.3 ± 0.1	–
	s	1.5 ± 0.2	1.54 ± 0.04	1.65 ± 0.03	2.5 ± 0.5	7.2 ± 0.4
	q	0.21 ± 0.04	0.22 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.35 ± 0.06	1.00
№ 2	$p\bar{K}$	1.0	6.4–7.3	9.0–10.1	–	–
	s	0.9–1.4	0.3–1.2	0.4–1.4	–	2.5–3.5
	q	0.30–0.49	0.20–0.48	0.18–0.38	–	1.00

Примечание. s – концентрация ионогенных групп (мМ), q – доля ионогенных групп. Для образца № 2 приведены диапазоны значений.

Таблица 5. Определение кислотности гумусовых кислот различными методами ($n = 3$, $P = 0.95$)

Образец	Метод	Общая кислотность c_T , ммоль/г	"Карбоксильная" кислотность c_A , ммоль/г
№ 1	1	7.9	4.0
	2	6.1 ± 0.3	4.0 ± 0.2
№ 2	1	7.0	3.1
	2	4.2 ± 1.7	3.0 ± 0.1

Методы: 1 – баритовый [8] (для общей кислотности), кальций-ацетатный [9] (для "карбоксильной" кислотности); 2 – из рК-спектра; суммарное содержание кислотных групп (для общей кислотности), суммарное содержание кислотных групп с $pK \leq 8$ (для "карбоксильной" кислотности).

превышают. Это в определенной мере затрудняет идентификацию ионогенных групп полиэлектролитов по их рК-спектрам.

Анализ желатина. Для проверки применимости метода к полифункциональным полиэлектролитам в качестве модельного объекта был выбран желатин. Согласно данным [24–26], желатин содержит следующие ионогенные группы (в скобках указаны величины рК): $COOH$ (4.25), основные центры имидазола (6.5), $\alpha-NH_2$ (7.5), $\epsilon-NH_2$ (10), а также протонированные гуанидиновые группы, которые можно считать практически не диссоциирующими при $pH < 12$. Суммарное содержание всех ионогенных групп, за исключением гуанидиновых, составляет 1.5–1.7 ммоль/г. Для перевода всех ионогенных групп желатина в протонированную форму к анализируемому раствору перед титрованием добавляли избыток соляной кислоты в количестве не менее 2 ммоль на 1 г желатина.

На рис. 3 приведен пример рассчитанного рК-спектра желатина. В нем наблюдается пик в сильнокислотной области, соответствующий избыточному количеству HCl , и три полосы в областях рК ~ 4, 7 и 10, соответствующих карбоксильным, сумме α -амино- и имидазольных и ϵ -аминогруппам желатина. Содержания этих ионогенных групп и величины их рК, найденные из четырех параллельных экспериментов, а также соответствующие данные работы [25] приведены в табл. 3. Как видно из этой таблицы, литературные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой. Некоторое занижение общего содержания ионогенных групп по сравнению с данными [25] вызвано, очевидно, наличием неионогенных примесей. Относительное увеличение доли групп с рК ~ 4 и 7 может быть связано с деструкцией анализируемого образца, сопровождающейся увеличением количества свободных карбоксильных и α -аминогрупп [24].

Анализ гумусовых кислот. Гумусовые кислоты представляют собой природные полиэлектролиты сложного переменного состава. Они отличаются большим разнообразием функциональных групп различной кислотности – от сильнокислотных ($pK \leq 2$) до очень слабокислотных ($pK > 12$). Последние не поддаются определению прямым потенциометрическим титрованием в водных растворах [27]. С точки зрения химической природы основную долю кислотных групп ГК составляют карбоксильные и фенольные группы. Эти два больших класса ионогенных групп, в свою очередь, подразделяются на подклассы с близкими в пределах подкласса рК. Всего в рК-спектрах ГК находили от 2 до 6 подклассов ионогенных групп [5, 10–14, 28, 29].

На рис. 4 и 5 приведены рК-спектры, полученные в результате трех параллельных титрований бессолевых растворов образцов ГК № 1 и 2, соответственно. Для образца № 2 воспроизводимость результатов достаточно низкая, что может быть связано с малой концентрацией.

В рК-спектрах ГК наблюдаются 3–4 полосы с максимумами в области рК 1, 5, 7 и 10 (образец № 1) и 1, 6–7 и 9–10 (образец № 2). Это хорошо согласуется с известными данными [5, 10–14, 28, 29] о кислотно-основных свойствах ГК. Основные характеристики рК-спектров ГК приведены в табл. 4. Обращает на себя внимание повышенное содержание сильнокислотных групп ($pK \leq 1$) в образце № 2 по сравнению с образцом № 1. Суммарное содержание кислотных групп, найденное из рК-спектров, для обоих образцов в 1.3–2.0 раза меньше, чем величина общей кислотности, определенная баритовым методом [8] (табл. 5). Это согласуется с результатами работы [27], в которой проведено детальное сопоставление величин общей кислотности ГК, определяемых баритовым методом и прямым потенциометрическим титрованием. В то же время суммарное содержание относительно более сильнокислотных групп (имеющих $pK \leq 8$) для обоих образцов согласуется с величинами "карбоксильной" кислотности, определенной кальций-ацетатным методом [9]. При этом найденная величина "карбоксильной" кислотности воспроизводится даже для образца № 2. Данный метод, таким образом, может быть использован для определения "карбоксильной" кислотности ГК. Отметим, что сведений об определении "карбоксильной" кислотности ГК прямым потенциометрическим титрованием в литературе практически нет. Единственная методика [30], основанная на титровании ГК раствором щелочи до рН 7.0, не нашла широкого применения ввиду известного произвола в выборе конечного значения рН титруемого раствора и низкой точности определения объема титранта (на кривых титрования ГК вблизи рН 7 перегиб в большинстве случаев отсутствует) [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leuenberger B., Schindler P.W.* // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. № 7. P. 1471.
2. *Dzombak D.A., Fish W., Morel F.M.M.* // *Environ. Sci. Technol.* 1986. V. 20. № 7. P. 669.
3. *Гармаш А.В., Устимова И.В., Кудрявцев А.В., Воробьева О.Н., Поленова Т.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 3. С. 241.
4. *Холин Ю.В., Мерный С.А.* // *Укр. хим. журн.* 1991. Т. 57. № 7. С. 688.
5. *Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Мерный С.А., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Красовицкий А.В.* // *Химия и технология воды.* 1990. Т. 12. № 11. С. 979.
6. *Гармаш А.В., Воробьева О.Н.* // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 3. С. 258.
7. *Lowe L.E.* // *Sci. Total Environ.* 1992. V. 113. № 1-2. P. 133.
8. *Перминова И.В., Данченко Н.Н., Капланова Т.Г., Петросян В.С.* // *Журн. экологич. химии.* 1995. № 4. С. 313.
9. *Кухаренко Т.А.* // *Химия твердого топлива.* 1937. Т. 8. № 9. С. 803.
10. *Dubach P., Metha N.C., Jakab T., Martin F., Roulet N.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 10. P. 1567.
11. *Sposito G., Holtzclaw K.M.* // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977. V. 41. № 2. P. 330.
12. *Sposito G., Holtzclaw K.M., Keech D.A.* // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977. V. 41. № 6. P. 1119.
13. *Holtzclaw K.M., Sposito G.* // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1979. V. 43. № 2. P. 318.
14. *Paxeus N., Wedborg M.* // *Anal. Chim. Acta.* 1985. V. 169. P. 87.
15. *Bonn B.A., Fish W.* // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. № 2. P. 232.
16. *Kagawa I., Katsuura K.* // *J. Polymer Sci.* 1952. V. 9. № 5. P. 409.
17. *Kagawa I., Katsuura K.* // *J. Polymer Sic.* 1955. V. 17. № 85. P. 365.
18. *Nagasawa M., Izumi M., Kagawa I.* // *J. Polymer Sci.* 1959. V. 37. № 132. P. 375.
19. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* *Статистическая физика макромолекул.* М.: Наука, 1989. 344 с.
20. *Моравец Г.* *Макромолекулы в растворах.* М.: Мир, 1967. 398 с.
21. *Nagasawa M., Murase T., Kondo K.* // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. № 11. P. 4005.
22. *Gustafson R.L., Lirio J.A.* // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. № 5. P. 1502.
23. *Зезин А.Б.* *Полиэлектролиты* // *Химическая энциклопедия.* Т. 4. С. 43. М.: БРЭ, 1995.
24. *Pouradier J., Accary-Venet A.* // *J. Chim. Phys.* 1961. V. 58. № 9. P. 778.
25. *Lanza P., Mazzei I.* // *Ann. Chim.* 1963. V. 53. № 12. P. 1833.
26. *Lanza P., Mazzei I.* // *J. Electroanal. Chem.* 1966. V. 12. № 4. P. 320.
27. *Piccolo A., Camici L.* // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1990. V. 41. P. 65.
28. *Eberle S.H., Feuerstein W.* // *Naturwissenschaften.* 1979. V. 66. № 11. P. 572.
29. *Aleixo L.M., Godinho O.E.S., da Costa W.F.* // *Anal. Chim. Acta.* 1992. V. 257. № 1. P. 35.
30. *Perdue E.M., Reuter J.H., Ghosal M.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 11. P. 1841.

Potentiometric Analysis of Polyelectrolytes by pK Spectroscopy Using Linear Regression Analysis

A. V. Garmash, O. N. Vorob'eva, A. V. Kudryavtsev, and N. N. Danchenko

Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

The pK spectroscopy technique was used for determining the concentrations and pK of ionogenic groups of mono- and polyfunctional polyelectrolytes (polyacrylic and polymethacrylic acids, gelatin, and humic acids). pK spectroscopy is based on the construction of the distribution function of acid groups by pK from the results of potentiometric titration and employs linear regression analysis with restrictions on the nonnegativity of the solutions. The method provides the calculation of the pK spectra of polyelectrolytes with the step $\Delta pK \geq 1$. It is demonstrated that the carboxylic acidity of humic acids can be determined by pK spectroscopy.