

УДК 543.257:681.142.2

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ: ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

*Кропотов В.А.*

Показано, что метод, предложенный автором для прогнозирования случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования, можно использовать в случае не очень слабых кислот и не слишком разбавленных растворов. Установлена зависимость этих погрешностей от силы титруемой кислоты и ее концентрации.

**Ключевые слова:** потенциометрическое титрование, прогнозирование погрешностей, титрование слабой кислоты.

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] было показано, что предложенный ранее [2] метод прогнозирования стандартных отклонений (неопределенностей) параметров потенциометрического титрования может быть использован в случае сильных кислот. Было установлено, что подобно методу повторных титрований он, в общем случае, позволяет получить более надежные оценки неопределенностей параметров, чем метод, основанный на сумме квадратов отклонений.

Целью данной работы является исследование возможности использования предлагаемого метода для определения прецизионности титрования слабой кислоты сильным основанием. Кроме того, предполагалось установить влияние на неопределенность параметров таких факторов как сила титруемой кислоты и ее концентрация.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Предложенный в работе [2] метод прогнозирования дисперсий  $\sigma_{U_i}^2$  параметров  $U_i$  ( $i=1, 2, \dots, m$ ;  $m$  – число определяемых параметров) базируется на решении системы линейных уравнений

$$\begin{aligned} A_{11}\sigma_{U_1}^2 + A_{12}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{1m}\sigma_{U_m}^2 &= (\sigma'_{U_1})^2, \\ A_{21}\sigma_{U_1}^2 + A_{22}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{2m}\sigma_{U_m}^2 &= (\sigma'_{U_2})^2, \\ &\vdots \\ A_{m1}\sigma_{U_1}^2 + A_{m2}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{mm}\sigma_{U_m}^2 &= (\sigma'_{U_m})^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$A_{ii}=1;$$

$$A_{ih} = - \frac{\left[ \sum_j \left( \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j}{\partial U_h} \right) \right]^2}{\left[ \sum_j \phi_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \quad (i \neq h);$$

$$(\sigma'_{U_i})^2 = \frac{\sum_j \left( \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \sigma_{E_j}^2}{\left[ \sum_j \phi_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2};$$

$E_j$  – значения потенциала (или рХ) в  $j$ -ой точке кривой титрования ( $1 \leq j \leq n$ ,  $n$  – число обрабатываемых точек);  $\phi_j$  – статистический вес  $j$ -го измерения, который принимают либо равным 1 (единичное взвешивание), либо рассчитывают по формуле

$$\frac{1}{\phi_j} = \sigma_{E_j}^2 \approx \sigma_E^2 + \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2$$

(инструментальное взвешивание);  $\sigma_{E_j}^2$  – дисперсия  $E_j$ ;  $\sigma_E^2$  и  $\sigma_V^2$  – дисперсии, характеризующие соответственно неопределенности измерения потенциала и дозирования объема титранта (предполагается, что все измерения независимы и подчиняются нормальному закону распределения).

Кривые потенциометрического титрования слабой кислоты сильным основанием с заранее известными характеристиками получали по методу Монте-Карло. Схема их генерации и расположение точек на кривых титрования описаны в работе [1]. Основные расчеты проводили с кривыми титрования, содержащими 41 точку (20:1:20), причем центральная точка всегда совпадала с точкой эквивалентности. Стандартные отклонения добавленного объема титранта и рН варьировали соответственно в пределах 0.0001 – 0.01 мл и 0.0001 – 0.01 ед. рН. Значения константы диссоциации и концентрации слабой кислоты изменяли в интервалах  $10^{-2} - 10^{-12}$  и  $5 \times 10^{-4}$  М ( $c_i=0.01$  М) –  $5 \times 10^{-3}$  М ( $c_i=0.1$  М) соответственно. Исходный объем титруемого раствора и объем точки эквивалентности всегда были равны 50 мл и 2.5 мл соответственно; значение  $K_w$  принимали равным  $10^{-14}$ .

Обработку полученных кривых титрования проводили с помощью логарифмических зависимостей

$$\text{pH} = L_1 = a_1 + b_1 \lg Z_1 + w_1 b_1 \lg Y_1 \quad \text{для } V < V_e \text{ и}$$

$$\text{pH} = L_2 = a_2 + b_2 \lg Z_2 + w_2 b_2 \lg Y_2 \quad \text{для } V \geq V_e,$$

где

$$Z_1 = \frac{c_t(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1, \quad Y_1 = \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1,$$

$$Z_2 = \frac{c_t(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2, \quad Y_2 = \frac{ctV_e}{V_0 + V} - x_2 - w_1 \frac{K_w}{Z_2};$$

$V_0$  – начальный объем титруемого раствора;  $V$  – добавленный объем титранта;  $V_e$  – объем титранта в точке эквивалентности;  $c_t$  – концентрация титранта;  $x_i$  – поправки на обратимость реакции титрования, рассчитываемые по формулам

$$\lg(x_1 - w_1 K_w \times 10^{-D}) = D,$$

$$D = \frac{a_1 - a_2}{b_2} + \frac{b_1}{b_2} \lg Z_1 + w_1 \frac{b_1}{b_2} \lg Y_1,$$

$$\lg\left(x_2 + w_1 \frac{K_w}{Z_2}\right) = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg Z_2 - w_1 \lg Y_2.$$

Для pH-метрического титрования  $a_1 = \text{pH}^\circ + \text{p}K_a$ ;  $a_2 = \text{pH}^\circ + \text{p}K_w$ ;  $\text{pH}^\circ$  – значение pH при  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ ;  $K = K_a/K_w$  – константа реакции титрования;  $K_a$  – константа диссоциации слабой кислоты;  $K_w$  – ионное произведение воды;  $b_i$  и  $w_i$  – постоянные коэффициенты ( $b_1 = -1$ ,  $b_2 = 1$ ,  $w_1 = -1$ ,  $w_2 = 0$ ).

Оценки параметров  $a_1$ ,  $a_2$  и  $V_e$  находили минимизацией суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{j=1}^n \phi_j (\text{pH}_j - \text{pH}_j)^2$$

методами Пауэлла и Гаусса-Ньютона [3] как с единичным, так и с инструментальным взвешиванием. Для не очень слабых кислот и не слишком разбавленных растворов ( $-\lg(K_a \cdot c_{HA}) \leq 13.6$ ) оценки параметров не зависели ни от начального приближения, ни от метода минимизации  $Q$  и значимо не отличались от исходных теоретических значений. В противном случае результаты вычислений зависели от начальных приближений параметров и метода минимизации  $q$ , что связано с высокой корреляцией оценок параметров кривых титрования.

Значение  $k$  рассчитывали по формуле

$$\text{Lg}k = |a_2 - a_1|.$$

Более подробные сведения по обработке кривых кислотно-основного титрования с помощью логарифмических зависимостей приведены в статье [4].

Оценки стандартных отклонений рассчитываемых величин находили тремя способами:

1. По повторным титрованиям (не менее 20);
2. Из суммы квадратов отклонений  $q$  [5, 6];
3. Решением системы уравнений (1).

Дисперсию  $\text{p}K_a$  в двух последних случаях рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{p}K_a}^2 = \sigma_{\text{lg}K}^2 = \sigma_{a_1}^2 + \sigma_{a_2}^2 - 2r_{a_1, a_2} \sigma_{a_1} \sigma_{a_2}$$

где  $r_{a_1, a_2}$  – коэффициент корреляции  $a_1$  и  $a_2$ .

Поскольку повторные эксперименты являются самым надежным способом оценивания дисперсий параметров нелинейных зависимостей [7], оценки дисперсий, полученные данным способом, использовались данной работе в качестве эталонных.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке данных титрования с единичным взвешиванием оценки параметров и их дисперсии, как и при титровании сильной кислоты (см. [1]), отличались относительно низкой воспроизводимостью при повторных титрованиях. Наиболее стабильные результаты были получены для кислот с  $pK_a$  5–8. При удалении от этой области в любую сторону нестабильность всех рассчитываемых величин возрастала. Кроме того, дисперсии  $s^2(v_e)$ , рассчитываемые из суммы квадратов отклонений, как правило, были занижены, особенно для титрования кислоты средней силы ( $pK_a=2$ ) (до 100 и более раз). Воспроизводимость рассчитываемых величин улучшалась при удалении из кривых титрования точек, наклон кривой титрования в которых максимален. В целом, закономерности распространения погрешностей измерения, наблюдаемые для слабых кислот при использовании единичного взвешивания, во многом подобны закономерностям, характерным для сильной кислоты [1].

При обработке данных титрований с инструментальным взвешиванием воспроизводимость всех рассчитываемых величин в повторных и отдельных титрованиях, как правило, заметно улучшалась. Наблюдаемые при этом закономерности изображены на рис. 1 и 2.

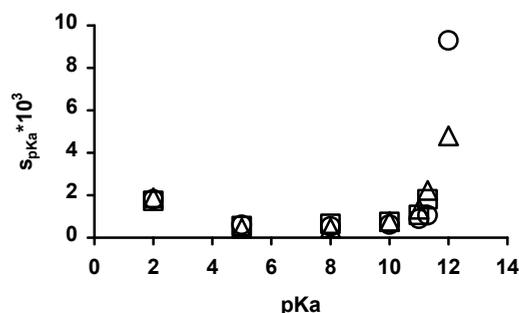


Рис. 1. Зависимость  $s_{pK_a}$  от  $pK_a$  для титрований 20:1:20 ( $c_{H_A}=5 \times 10^{-3}$  М, инструментальное взвешивание,  $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH); ○ – по повторным титрованиям, □ – по сумме квадратов отклонений, Δ – по уравнениям (1).

Согласно рис. 1, в области  $pK_a$  2 – 10 величины  $s_{pK_a}$ , найденные рассматриваемыми методами, неплохо согласуются между собой и относительно слабо зависят от  $pK_a$ . При  $pK_a > 10$  значения  $s_{pK_a}$  заметно отличаются друг от друга и тем сильнее, чем слабее кислота и меньше ее концентрация. При этом сумма квадратов обычно давала завышенные результаты, а уравнения (1) – заниженные.

Как указывалось выше, это связано с ростом корреляции значений параметров с уменьшением концентрации кислоты и ее силы.

Изображенная на рис. 1 зависимость несколько отличается от опубликованной ранее в работах [8, 9]. Согласно [8, 9], в интервале  $pK_a$  2 – 12 она симметрична относительно точки  $pK_w/2$ . В данной же работе для области  $pK_a$  10 – 12 установлен более сильный рост, близкий к экспоненциальному. Это различие в закономерностях объясняется различными способами их получения. Зависимость на рис. 1 получена обработкой полной кривой титрования, имитирующей реальный эксперимент, в то время как в работах [8, 9] она получена по единственной точке со степенью оттитрованности 0.5. Как следствие, она не учитывает такие важные факторы, как число и расположение точек на кривой титрования, погрешность дозирования титранта, корреляцию оценок параметров и т.д.

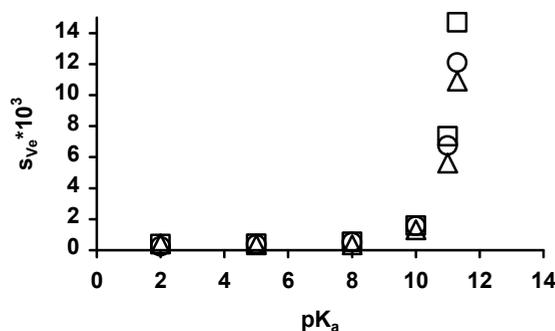


Рис. 2. Зависимость  $s_{Ve}$  от  $pK_a$  для титрований 20:1:20 ( $c_{HA}=5 \times 10^{-3}$  М, инструментальное взвешивание,  $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH);  $\circ$  – по повторным титрованиям,  $\square$  – по сумме квадратов отклонений,  $\Delta$  – по уравнениям (1).

Зависимость  $s_{Ve}=f(pK_a)$  изображена на рис. 2. Согласно этому рисунку, в интервале  $pK_a$  2 – 8 эта зависимость изменяется очень слабо и только при  $pK_a > 9$  она сильно возрастает. При этом ( $pK_a > 11$ ) различия в оценках  $s_{Ve}$ , полученных разными методами, также увеличиваются. Как правило, значения, рассчитываемые из суммы квадратов отклонений, завышены, а значения, получаемые решением системы уравнений (1), занижены, что также связано с ростом корреляции рассчитываемых значений параметров для очень слабых кислот и разбавленных растворов.

По форме зависимость на рис. 2 напоминает аналогичную зависимость, полученную другими методами [10], но значения  $s_{Ve}$ , при этом значительно меньше, что связано с учетом всех экспериментальных точек при аппроксимации кривых титрования логарифмическими зависимостями, а не только области точки эквивалентности.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что метод для прогнозирования случайных погрешностей параметров кривой потенциметрического титрования, можно использовать в случае не очень слабых кислот и не слишком разбавленных растворов.

- Установлена зависимость этих погрешностей от силы титруемой кислоты и ее концентрации.

### Список литературы

- Кропотов В. А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования: титрование сильной кислоты / В. А. Кропотов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2007. – Т. 20 (59). – № 2. – С. 108-120.
- Кропотов В. А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования: теоретический аспект / В. А. Кропотов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19 (58). – № 2. – С. 104-110.
- Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1975. – 534 с.
- Кропотов В. А. Аппроксимация кривых кислотно-основного титрования логарифмическими зависимостями / В. А. Кропотов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53. – № 7. – С. 725-728.
- Бородин В. А. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах / В. А. Бородин, В. П. Васильев, Е. В. Козловский // в кн.: Математические задачи химической термодинамики. – М.: Новосибирск. Наука. 1985. – С. 219-226.
- Computer analysis of equilibrium data in solution. ESAB2M: an improved version of the ESAB program / C. De Stefano, P. Princi, C. Rigano [et al] // Ann. Chim. Rome. – 1987. – Vol. 77. – P. 643.
- Бард Й. Нелинейное оценивание параметров / Й. Бард. – М.: Мир, 1979. – 349 с.
- Nagyfal I. Az. egyensúlyi allandok pH-metriás meghatározásának lehetőségeiről es pontosságáról / I. Nagyfal, A. Gergely // Magyar Kémiai Folyóíral. - 1972. - Vol. 78. - No 1. - P. 18-25.
- К вопросу о точности определения  $pK_a$  потенциометрическим и спектрофотометрическим методами / М. С. Черновьянц, О. И. Аскалепова, И. Н. Щербаков [и др.] // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46. - № 3. - С. 608-610.
- Агасян П. К. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод) / П. К. Агасян, Е. Р. Николаева. - М.: Изд-во МГУ, 1986. - 196 с.

*Кропотов В.О. Прогнозування випадкових похібок параметрів кривої потенціометричного титрування: титрування слабкої кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 170-175.*

Показано, що метод, запропонований автором для прогнозування випадкових похібок параметрів кривої потенціометричного титрування, можна використовувати у випадку не дуже слабких кислот і не дуже розведених розчинів. Встановлено залежність цих похібок від сили титруємої кислоти та її концентрації.

**Ключові слова:** потенціометричне титрування, прогнозування похібок, титрування слабкої кислоти.

*Kropotov V.A. Prediction of random errors of a potentiometric titration curve parameters: weak acid titration // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 170-175.*

The method proposed by author for prediction of parameter random errors of potentiometric titration curve has been shown to be suitable for the occasion of not so weak acids and not too diluted solutions. Dependence of these errors on strength of titrated acids and its concentration has been established.

**Keywords:** potentiometric titration, error prediction, weak acid titration.

*Поступила в редакцию 25.04.2009 г*