

УДК 543.257:681.142.2

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Кропотов В.А.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: vkropotov@crimea.edu*

Проведен сравнительный анализ четырех методов оценки воспроизводимости параметров кривой комплексиметрического титрования: по повторным титрованиям, из суммы квадратов отклонений и двух способов, базирующихся на "законе распространения погрешностей". Установлено, что в большинстве титрований все методы дают в целом неплохо согласующиеся между собой результаты. При оценке прецизионности результатов по единственному титрованию в общем случае преимущество имеют методы, основанные на "законе распространения погрешностей".

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, прогнозирование погрешностей, комплексиметрическое титрование.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для оценки воспроизводимости параметров кривой потенциометрического титрования, получаемых методом наименьших квадратов (МНК), в основном применяют повторные эксперименты (титрования) и сумму квадратов отклонений [1, 2].

Повторные эксперименты, согласно [1], являются самым надежным способом оценивания воспроизводимости рассчитываемых величин. В случае титрования они позволяют учесть случайные погрешности, возникающие на всех повторяющихся этапах титрования, включая отбор пробы. Вместе с тем этот метод требует выполнения большого числа (не менее 20) повторных титрований, в то время как их число обычно не превышает 3 – 5. Как следствие, найденные оценки воспроизводимости параметров могут быть не достаточно надежными.

Метод [2], основанный на использовании суммы квадратов отклонений, позволяет получить оценку воспроизводимости параметров из единственного эксперимента. Он учитывает только случайные погрешности, возникающие на этапе добавления титранта, и чувствителен к неадекватности регрессионной модели. При оценке параметров нелинейных зависимостей для него характерна низкая воспроизводимость суммы квадратов отклонений и, как следствие, дисперсий параметров в повторных экспериментах [1].

К другим методам, позволяющим оценить дисперсии параметров кривой по единственному титрованию, относятся методы [3, 4], базирующиеся на "законе

распространения погрешностей". В них предполагается, что дисперсии измеряемых величин заранее известны. Их особенностью является малая чувствительность к неадекватности модели титрования.

В методе [3] для оценки дисперсий параметров кривой потенциометрического титрования решают систему 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 $\sigma_{U_i}^2$ – дисперсия параметра U_i ($i = 1, 2, \dots, m$, m – число искомым параметров); $(\sigma'_{U_i})^2$ – дисперсия, характеризующая прямое воздействие погрешностей измерения на параметр U_i . Коэффициенты A_{ij} учитывают корреляцию параметров кривой титрования и рассчитываются из аналитических выражений для частных производных модельной функции по искомым параметрам.

В основе метода [4] лежит выражение

$$\sigma_{U_i}^2 = (k_E^{U_i} \sigma_E)^2 + (k_V^{U_i} \sigma_V)^2, \quad (2)$$

где σ_E^2 и σ_V^2 – дисперсии, характеризующие соответственно случайные погрешности измерения потенциала (или рХ) и добавленного объема титранта (предполагается, что обе случайные погрешности независимы, а соответствующие дисперсии постоянны). Значения коэффициентов $k_E^{U_i}$ и $k_V^{U_i}$ находят из рассчитываемых численно кажущихся частных производных параметров по потенциалу (или рХ) и объему титранта. Недостаток этого метода заключается в том, что он требует выполнения $2n$ дополнительных определений параметров и, что более важно, подбора шага для численного дифференцирования для конкретных условий титрования.

Учитывая, что описанные выше схемы оценки прецизионности параметров кривой титрования различаются, они могут давать отличающиеся результаты. В связи с этим целесообразно сравнить особенности данных методов в различных типах титрования.

В данной статье приводятся результаты сравнительного анализа воспроизводимости оценок параметров потенциометрического комплексиметрического титрования, полученные представленными выше методами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кривые потенциометрического комплексиметрического титрования 1:1 с заранее известными характеристиками получали по методу Монте-Карло.

Первоначально заданные номинальные объемы титранта суммировали с нормально распределенными погрешностями его дозирования ($\sigma_V=0,001$ мл). Затем, для каждого полученного таким образом объема титранта рассчитывали

соответствующее значение рМ раствора и прибавляли к нему нормально распределенную погрешность измерения рМ ($\sigma_{pM}=0,001$ ед. рМ). После этого восстанавливали исходные значения добавленного объема титранта. Основные расчеты проводили со следующими сгенерированными кривыми титрования:

1. (5:1:5) – $V= 0,30, 0,90, 1,50, 2,10, 2,40, 2,50, 2,60, 3,10, 3,70, 4,30, 4,90$ мл;
2. (10:1:10) – $V=0,30, 0,60, 0,90, 1,20, 1,50, 1,80, 2,10, 2,30, 2,40, 2,45, 2,50, 2,55, 2,60, 2,80, 3,10, 3,40, 3,70, 4,00, 4,30, 4,60, 4,90$ мл;
3. (19:1:20) – $V= 0,15, 0,30, 0,45, 0,60, 0,75, 0,90, 1,05, 1,20, 1,35, 1,50, 1,65, 1,80, 1,95, 2,10, 2,20, 2,30, 2,35, 2,40, 2,45, 2,50, 2,55, 2,60, 2,65, 2,70, 2,80, 2,85, 2,95, 3,10, 3,25, 3,40, 3,55, 3,70, 3,85, 4,00, 4,15, 4,30, 4,45, 4,60, 4,75, 4,90$ мл.

Концентрацию титруемого металла варьировали от 5×10^{-4} М до 5×10^{-3} М. Исходный объем титруемого раствора и объем точки эквивалентности во всех титрованиях были соответственно равны 50 мл и 2,5 мл.

Обработку сгенерированных кривых титрования проводили с помощью логарифмических зависимостей

$$pM = L_1 = a_1 + b_1 \lg \left[\frac{c_t(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] \text{ для } V < V_e \text{ и}$$

$$pM = L_2 = a_2 + b_2 \lg \left[\frac{c_t(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2 \right] \text{ для } V \geq V_e,$$

где $a_1 = pM^0$; $a_2 = pM^0 + b_2 pK$; pM^0 – значение рМ, соответствующее $[M]=1$ М; b_i – постоянные коэффициенты (в рМ-метрическом титровании $|b_1| = |b_2| = 1$); V_0 – начальный объем титруемого раствора; V_e – объем титранта, соответствующий точке эквивалентности; c_t – концентрация титранта; x_i – поправки на обратимость реакции титрования

Оценку параметров a_1 , a_2 и V_e получали минимизацией суммы квадратов отклонений методом Гаусса-Ньютона [5].

Значение $\lg K$ рассчитывали по формуле

$$\lg K = \frac{a_2 - a_1}{b_1}.$$

Более подробные сведения по обработке кривых комплексиметрического титрования с помощью логарифмических зависимостей и выражения для частных производных приведены в статье [6].

Оценки стандартных отклонений параметров кривой титрования находили четырьмя способами:

1. из 20 повторных титрований;
2. из суммы квадратов отклонений;
3. решением системы уравнений (1);
4. из кажущихся частных производных (уравнение (2)).

При численном дифференцировании, как правило, применяли разности вперед. В отдельных случаях применяли также и центральные разности. Предварительно

было установлено, что наиболее подходящим для всех титрований является шаг дифференцирования, равный 1,5 стандартным отклонениям σ_E и σ_V . Принцип численного нахождения частных производных в потенциометрическом титровании дан в [4].

Дисперсию $\lg K$ в трех последних случаях рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\lg K}^2 = \frac{\sigma_{a_1}^2 + \sigma_{a_2}^2 - 2r_{a_1, a_2} \sigma_{a_1} \sigma_{a_2}}{b_1^2},$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые типичные результаты исследования представлены в таблицах 1 – 3. Они относятся к титрованиям, наиболее близким к натурному эксперименту ($\sigma_V=0,001$ мл, $\sigma_{pM}=0,001$ ед. pM).

В таблице 1 приведены отношения f максимальной и минимальной оценок дисперсий параметров в пределах каждого метода их вычисления (в круглых скобках в этой и других таблицах приведены значения, полученные из центральных разностей).

Таблица 1

Отношение F максимальной и минимальной дисперсий параметров для некоторых титрований ($\sigma_V=0,001$ мл, $\sigma_{pM}=0,001$ ед. pM, $c_M=5 \times 10^{-4}$ М)

Кривая	lgK=6		lgK=10		lgK=16	
	lgK	V_e	lgK	V_e	lgK	V_e
Из остаточной суммы квадратов^а						
5:1:5	6,4	6,3	8,4	8,4	17	17
10:1:10	3,3	3,3	2,4	2,4	5,1	5,0
19:1:20	2,1	2,1	2,5	2,5	2,3	2,3
Из повторных титрований^б						
5:1:5	3,8	2,0	2,1	2,5	2,6	2,6
10:1:10	1,7	1,5	2,3	2,3	1,8	4,0
19:1:20	1,7	2,4	1,9	4,3	3,1	2,4
Из системы линейных уравнений^а						
5:1:5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10:1:10	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
19:1:20	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Из кажущихся производных^а						
5:1:5	1,0	1,0	1,4	1,70	15	21
10:1:10	1,0	1,5	1,7	3,5	17 (9,8)	19 (4,7)
19:1:20	1,3	1,1	1,2	1,6	236	435

а) найдены из 20 повторных титрований, б) найдены из 4 серий по 20 титрований

Из таблицы 1 видно, что наиболее стабильные результаты дает система уравнений (1). Затем следуют повторные титрования. Дисперсии, рассчитываемые из кажущихся производных, при небольших константах титрования ($\lg K < 12$) также неплохо воспроизводятся от титрования к титрованию. Однако при $\lg K \geq 12$ их воспроизводимость резко ухудшается, причем, чем больше точек на кривой титрования и больше концентрация, тем хуже воспроизводимость дисперсий. Применение вместо разностей вперед центральных разностей (см. в круглых скобках) несколько уменьшает разброс дисперсий, но, тем не менее, он остается значительным. Все это свидетельствует о сильной нелинейности зависимости $U_i = f(E, V)$ при $\lg K \geq 12$.

Дисперсии параметров, рассчитываемые из суммы квадратов отклонений, если исключить титрования с $\lg K \geq 12$, во всем исследованном интервале концентраций и значений констант равновесия имеют наихудшую воспроизводимость, что согласуется с [1].

Проверку однородности дисперсий параметров, полученных из остаточной суммы квадратов и повторных титрований в пределах каждого метода, проводили с помощью критерия Бартлетта [7]. Полученные результаты приведены в таблице 2. В ней отсутствуют сведения для дисперсий, рассчитываемых по уравнениям (1) и (2) (для них число степеней свободы формально равно ∞ , что исключает применение критерия Бартлетта).

Таблица 2

Значения коэффициентов В (критерий Бартлетта) для некоторых титрований
($\sigma_V = 0,001$ мл, $\sigma_{pM} = 0,001$ ед. рМ, $c_M = 5 \times 10^{-4}$ М)

Кривая	pK=6		pK=10		pK=16		Статистический критерий
	lgK	V_e	lgK	V_e	lgK	V_e	
Для остаточной суммы квадратов							
5:1:5	12,3	12,1	18,0	18,0	22,7	22,7	$\chi^2_{0,95}(19)=30,1$
10:1:10	24,7	24,6	21,9	21,9	25,3	25,3	
19:1:20	17,1	17,1	21,4	18,2	15,3	15,4	
Для повторных титрований							
5:1:5	8,33	4,79	2,56	4,72	4,45	4,18	$\chi^2_{0,95}(3)=7,81$
10:1:10	3,99	5,35	0,28	1,85	6,15	3,91	
19:1:20	1,44	3,65	2,71	9,97	7,27	4,13	

Согласно таблице 2, оценки дисперсий параметров, полученные из суммы квадратов отклонений, являются однородными.

Гипотезу об однородности оценок дисперсий параметров, рассчитываемых по повторным титрованиям, иногда приходится отвергать, хотя в силу идентичности всех повторных титрований все дисперсии в пределах каждого метода их оценивания являются однородными. Следует отметить, что критерий Бартлетта очень чувствителен к отклонениям исходных данных от нормальности. Поэтому иногда гипотезу об однородности дисперсий приходится отвергать не из-за

неоднородности дисперсии, а из-за небольших отклонений выборки от нормального распределения [7].

Типичные значения стандартных отклонений параметров, полученные разными методами, приведены в таблице 3: s – из повторных титрований, r – из суммы квадратов отклонений, σ' – из системы уравнений (1) и σ'' – из кажущихся производных (уравнение (2)) В последнем случае в круглых скобках приведены значения, полученные из центральных разностей. Все величины в таблице 3 относятся к титрованиям 10:1:10, так как примерно такое число точек содержат реальные кривые титрования. В ней также даны отношения F максимальной и минимальной сводных дисперсий, полученных разными методами.

Таблица 3

Значения стандартных отклонений параметров, полученных разными способами, и отношения F максимальной и минимальной дисперсий параметров (кривые 10:1:10, $\sigma_V=0,001$ мл, $\sigma_{pM}=0,001$ ед. рМ, $c_M=5 \times 10^{-4}$ М)

$\lg K$	$s \times 10^4$	$r \times 10^4$	$\sigma' \times 10^4$	$\sigma'' \times 10^4$	F	Критическое $F_{0,95}$
Для $\lg K$						
6	5,8	<u>6,3</u>	<u>5,7</u>	5,8	1,22	$F(360, \infty)=1,13$
8	<u>5,6</u>	<u>6,2</u>	5,6	5,7	1,21	$F(360, 76)=1,37$
10	5,8	<u>5,8</u>	<u>5,6</u>	5,9	1,09	$F(360, \infty)=1,13$
12	<u>5,1</u>	<u>6,0</u>	5,6	6,8 (5,4)	1,38	$F(360, 76)=1,37$
16	5,8	<u>6,1</u>	<u>5,6</u>	8,5 (6,1)	1,17	$F(360, \infty)=1,13$
Для V_e						
6	<u>6,1</u>	6,1	<u>5,1</u>	5,7	1,46	$F(76, \infty)=1,28$
8	<u>3,9</u>	<u>4,6</u>	4,0	4,2	1,39	$F(360, 76)=1,37$
10	<u>4,1</u>	4,3	4,0	<u>4,5</u>	1,21	$F(\infty, 76)=1,34$
12	<u>3,7</u>	<u>4,4</u>	4,0	6,4 (5,3)	1,41	$F(360, 76)=1,37$
16	<u>3,9</u>	<u>4,5</u>	4,0	7,2 (6,3)	1,33	$F(360, 76)=1,37$

Примечание: стандартные отклонения, отвечающие сравниваемым дисперсиям, в таблице выделены подчеркиванием; значения F , превышающие критические, выделены жирным шрифтом.

Из таблицы 3 следует, что, согласно критерию Фишера, гипотезу об однородности сводных дисперсий параметров, полученных разными методами, примерно в 50% случаев можно признать согласующейся с опытом. В тех случаях, когда её приходится отвергать, экспериментальные отношения F не намного (не более 15%) превышают соответствующие критические значения. Следует отметить, что для титрований с $\lg K \geq 12$ стандартные отклонения параметров, найденные из кажущихся производных, почти всегда в той или иной степени завышены (в таблице

3 они приведены курсивом). Применение центральных разностей вместо разностей вперед несколько улучшает ситуацию, но не полностью.

Было установлено, что сильная нелинейность зависимостей $U_i=f(E,V)$ при $\lg K \geq 12$ обусловлена наличием точки(ек) в непосредственной близости от конечной точки титрования. Удаление этих точек при обработке данных делает зависимости $U_i=f(E,V)$ близкими к линейным. Как следствие, стандартные отклонения, получаемые из кажущихся производных, несильно отличаются от аналогичных величин, найденных другими методами (см. таблицу 4). При этом не имеет значения, какие разности, вперед или центральные, применяли для расчета кажущихся производных.

Таблица 4

Значения стандартных отклонений параметров, полученных разными способами (кривые 10:10, $\lg K = 16$, $\sigma_V = 0,001$ мл, $\sigma_{pM} = 0,001$ ед. рМ, $c_M = 5 \times 10^{-4}$ М)

$s \times 10^4$	$r \times 10^4$	$\sigma' \times 10^4$	$\sigma'' \times 10^4$
Для $\lg K$			
6,1	6,5	5,6	5,7 (5,7)
Для V_e			
5,1	5,3	4,3	4,6 (4,6)

Таким образом, при обработке единичных титрований наиболее стабильные и надежные результаты в общем случае дает система уравнений (1). Вместе с тем необходимо учитывать, что иногда (сильно разбавленные растворы и/или малая константа титрования) система уравнений (1) может быть плохо обусловленной (определитель близок к нулю). Вследствие этого решение системы уравнений (1) может быть либо к неверным, либо вообще не иметь физического смысла.

Оценка прецизионности параметров с использованием кажущихся производных с учетом сказанного выше также дает неплохие результаты. Этот метод особенно удобен тогда, когда в регрессионном анализе не применяются аналитические выражения для производных (например, в методе Пауэлла). Кроме того, при обработке кривых титрования с очень малым скачком, он является альтернативой уравнениям (1).

Повторные титрования следует проводить в тех случаях, когда влияние случайных погрешностей, возникающих на этапах, предшествующих собственно титрованию, на результаты титрования сопоставимо с влиянием случайных погрешностей измерения потенциала (или рХ) дозирования объема титранта. Но и тогда их можно не проводить, если на всех этапах совокупного аналитического процесса доминируют инструментальные погрешности, которые можно учесть градуировкой измерительной аппаратуры и применением "закона распространения погрешностей".

ВЫВОД

Проведен сравнительный анализ четырех методов оценки воспроизводимости параметров кривой комплексметрического титрования: по повторным титрованиям, из суммы квадратов отклонений и двух способов, базирующихся на "законе распространения погрешностей". Установлено, что в большинстве

титрований все методы дают в целом неплохо согласующиеся между собой результаты. При оценке прецизионности результатов по единственному титрованию в общем случае преимущество имеют методы, основанные на "законе распространения погрешностей"

Список литературы

1. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. / Бард Й. – М.: Мир, 1979. – 349 с.
2. Бородин В.А. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах. В кн.: Математические задачи химической термодинамики. / В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский – М.: Новосибирск. Наука. 1985. – С. 219-226.
3. Кропотов В.А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования: теоретический аспект / В.А. Кропотов // Ученые записки ТНУ. Биология, химия. – 2006. – Т. 19 (58). № 2. – С. 104-110.
4. Metes L. Factors affecting the precision of a new method for determining the reduced and oxidized forms of a redox couple by a single potentiometric titration / L. Metes, N. Fanelli // Anal. Chim. Acta. – 1987. – Vol. 194. – P. 151-162.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. / Химмельблау Д. – М.: Мир, 1975. – 534 с.
6. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых комплексометрического и седиметрического титрования логарифмическими зависимостями / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т.53. № 6. – С. 566-570.
7. Большев Л.Н. Таблицы математической статистики. / Л.Н. Большев, Н.В. Смирнов – М.: ВЦ АН СССР, 1968. – 476 с.

Кропотов В.А. Порівняльна характеристика деяких методів оцінки відтворюваності параметрів кривої комплексиметричного титрування / В.А. Кропотов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25(64), № 3. – С. 283-290.

Проведено порівняльний аналіз чотирьох методів оцінки відтворюваності параметрів кривої комплексиметричного титрування: по повторних титруваннях, із суми квадратів відхилень і двох способів, що базуються на "законі поширення похібок". Установлено, що в більшості титрувань усі методи дають результати, що у цілому непогано погодяться між собою. При оцінці прецизійності результатів по єдиному титруванню в загальному випадку перевагу мають методи, засновані на "законі поширення похібок".

Ключові слова: потенціометричне титрування, прогнозування похібок, комплексиметричне титрування.

Kropotov V.A. Comparative characteristics of some methods for the reproducibility estimation of compleximetric titration curve parameters / V.A. Kropotov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 3. – P. 283-290.

The paper deals with the comparison of four methods of reproducibility estimation of compleximetric titration curve parameters (the repeated titration method, the sum of squares of deviations and two methods according to "the law of distribution of errors"). It is established that all methods as a whole give reproducibility estimations of a titration curve parameters correlating well in the majority of titrations. At unique titration generally the methods based on "the law of distribution of errors" have advantage.

Keywords: potentiometric titration, error prediction, compleximetric titration.

Поступила в редакцію 24.09.2012 г.