

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

---

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского  
Серия «Биология, химия». Том 22 (61). 2009. № 4. С. 311-316.

УДК 543.257:681.142.2

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СЛАБОЙ ДВУХОСНОВНОЙ КИСЛОТЫ

*Кропотов В.А.*

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина,  
e-mail: nat\_yarm@mail.ru*

Методом Монте-Карло исследовано влияние случайных погрешностей измерения на оценки параметров кривой титрования двухосновной кислоты. Установлена зависимость воспроизводимости полученных оценок от констант диссоциации и концентрации кислоты.

**Ключевые слова:** потенциометрическое титрование, прогнозирование погрешностей, слабая двухосновная кислота

### ВВЕДЕНИЕ

Анализу влияния экспериментальных погрешностей на точность определения параметров кривой потенциометрического титрования одноосновной кислоты посвящено несколько работ [1 – 3]. Было показано, что точность получаемых оценок параметров зависит от концентрации кислоты, а в случае слабой кислоты также и от ее константы диссоциации. Оптимальная область находится в пределах  $pK_a$  5 – 8.

В данной работе приводятся результаты аналогичного исследования потенциометрического титрования слабой двухосновной кислоты сильным основанием.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кривые потенциометрического титрования слабой двухосновной кислоты сильным основанием с заранее известными характеристиками получали по методу Монте-Карло. Схема их генерации описана в работе [3]. Основные расчеты проводили с кривыми, содержащими 46 точек, равномерно распределенные по всей кривой титрования. Первая точка всегда соответствовала  $V=0$  мл. Исходный объем титруемого раствора всегда был равен 50 мл, объемы первой и второй точек эквивалентности – 1.5 мл и 3.0 мл соответственно;  $K_w$  принимали равным  $10^{-14}$ . Значения первой и второй констант диссоциации кислоты изменяли в пределах  $10^{-3}$

–  $10^{-9}$  и  $10^{-4} - 10^{-10}$  соответственно; концентрация кислоты составляла  $3 \times 10^{-4}$  М ( $c_i = 0.01$  М) и  $3 \times 10^{-3}$  М ( $c_i = 0.1$  М). Стандартные отклонения добавленного объема титранта и рН изменяли в пределах 0.0001 – 0.01 мл и 0.0001 – 0.01 ед. рН соответственно.

Оценки параметров полученных таким образом кривых титрования находили с помощью логарифмических зависимостей

$$pH = L_1 = a_1 + b_1 \lg \left[ \frac{c_i(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 b_1 \lg \left[ \frac{c_i V}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right], \quad (1)$$

$(0 \leq V \leq V_{e1})$

$$pH = L_2 = a_2 + b_2 \lg \left[ \frac{c_i(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 + w_1 y_2 \right] + w_2 b_2 \lg \left[ \frac{c_i(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (2)$$

$(V_{e1} \leq V \leq V_{e2})$

$$pH = L_3 = a_3 + b_3 \lg \left[ \frac{c_i(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] + w_3 b_3 \lg \left[ \frac{c_i V_{e2}}{V_0 + V} - x_3 \right], \quad (3)$$

$(V \geq V_{e2})$

минимизацией суммы квадратов отклонений.

$$Q = \sum_{j=1}^n \phi_j (pH_j - pN_j)^2,$$

где  $V_0$  – начальный объем титруемого раствора;  $V$  – добавленный объем титранта;  $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  – объемы титранта, соответствующие первой и второй точкам эквивалентности;  $c_i$  – концентрация титранта;  $x_i$ ,  $y_i$  и  $z_i$  – поправки на обратимость реакций титрования  $H_2A$ ;  $\phi_j$  – статистический вес  $j$ -го измерения, рассчитываемый по формуле:

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

В рН-метрических титрованиях параметры имеют следующие значения:

$$a_1 = -\lg(K_w K_1); \quad b_1 = -1; \quad w_1 = -1;$$

$$a_2 = -\lg(K_w K_2); \quad b_2 = -1; \quad w_2 = -1;$$

$$a_3 = -\lg K_w; \quad b_3 = 1; \quad w_3 = 0.$$

Минимизацию проводили методом Пауэлла [5]. Подробные сведения об обработке кривых потенциометрического титрования двухосновной кислоты с помощью логарифмических зависимостей приведены в статье [6].

Средние значения и оценки стандартных отклонений искомых величин рассчитывали, по меньшей мере, по 20 повторным титрованиям по формулам.

$$\bar{U}_i = \frac{\sum_{k=1}^l U_{i,k}}{l}, \quad (4)$$

$$s_{U_i} \approx \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^l (U_{i,k} - \bar{U}_i)^2}{l-1}}, \quad (5)$$

где  $\bar{U}_{i,k}$  – оценка параметра  $U_i$  ( $i=1, 2, \dots, m$ ;  $m$  – число определяемых параметров) кривой титрования в  $k$ -м титровании в серии из  $l$  титрований

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования изображены на рис. 1 – 3. Они относятся к титрованиям, наиболее близким к натурному эксперименту ( $\sigma_v=0.001$  мл,  $\sigma_{ph}=0.001$  ед. Ph). Диагональная линия на рисунках отделяет исследованную область (слева) от неисследованной, физически нереализуемой области, так как по определению константа диссоциации по первой ступени больше константы диссоциации по второй ступени.

На рис. 1 изображен контурный график зависимости стандартного отклонения оценки  $pK_{a1}$  от 1-ой и 2-ой констант диссоциации кислоты. Согласно этому рисунку, наилучшая воспроизводимость оценки 1-й константы диссоциации кислоты достигается в области, ограничиваемой внутренним замкнутым контуром ( $4.8 < pK_{a1} < 6.2$  и  $7.5 < pK_{a2} < 9.7$ ). При удалении от этой области в любую сторону воспроизводимость  $pK_{a1}$  ухудшается. Слева от нее ( $pK_{a1} < 4.8$ ) погрешность первой константы фактически зависит только от  $pK_{a1}$  и быстро увеличивается по мере удаления от области оптимума. Правее этой области на точность оценки первой константы оказывают влияние сила кислоты по обоим ступеням диссоциации, однако соответствующая зависимость выражена заметно слабее.

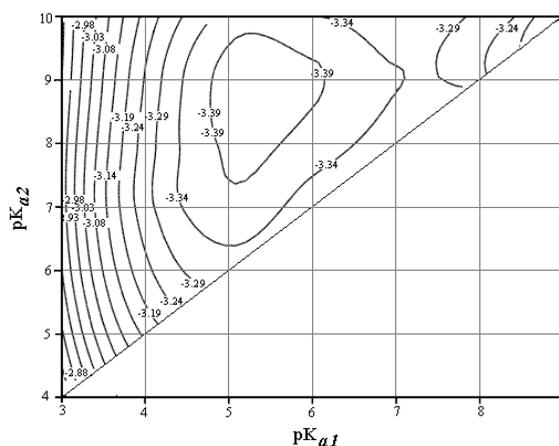


Рис. 1. Контурный график зависимости  $\lg(s_{pK_{a1}})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований ( $c_{HA}=3 \times 10^{-4}$  М,  $\sigma_v=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

Согласно рис. 2, наилучшая точность оценки  $pK_{a2}$  достигается в области, ограничиваемой внутренним контуром и диагональю ( $4.8 < pK_{a1} < 6.2$  и  $6.2 < pK_{a2} < 7.3$ ). Для кислоты, у которой  $pK_{a2} > 8$ , точность определения 2-й константы диссоциации практически зависит только от силы кислоты по второй ступени и резко возрастает с увеличением  $pK_{a2}$ . При  $pK_{a2} < 8$  зависимость  $s_{pKa2}$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  выражена относительно слабо.

Для двухосновной кислоты первая и вторая точки эквивалентности связаны между собой соотношением  $V_{e2}=2V_{e1}$ . Другими словами, нет необходимости рассчитывать обе конечные точки. В данной работе находили только  $V_{e1}$ . При этом, естественно, учитывалось указанное равенство.

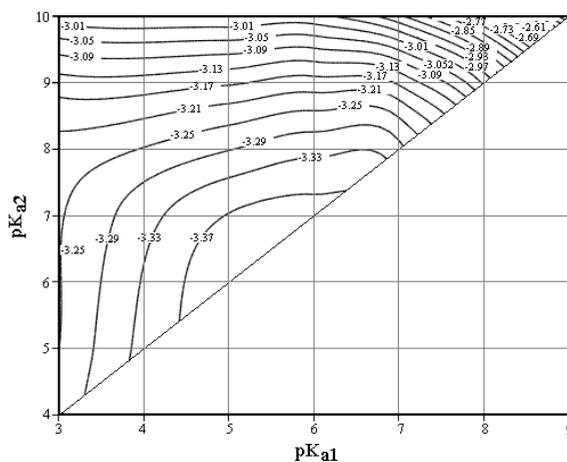


Рис. 2. Контурный график зависимости  $\lg(s_{pKa2})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований ( $c_{HA}=3 \times 10^{-4}$  М,  $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

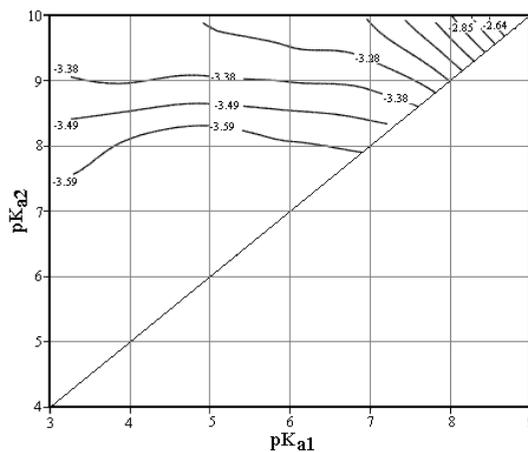


Рис. 3. Контурный график зависимости  $\lg(s_{Ve1})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований ( $c_{HA}=3 \times 10^{-4}$  М,  $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

Зависимость  $s_{V_{ei}}=f(pK_{a1}, pK_{a2})$  изображена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что в области до  $pK_{a1} \approx 7$  и  $pK_{a2} \approx 8$ , погрешность конечной точки слабо зависит от констант диссоциации кислоты. За ее пределами погрешность конечной точки постепенно возрастает и становится значительной только для очень слабой по обоим ступеням диссоциации кислоты. В целом, что точность определения концентрации двух основной кислоты данным методом определяется суммарным скачком на кривой титрования.

Точность оценок параметров кривой титрования улучшается с ростом концентрации кислоты. Следует отметить, что результаты эксперимента до некоторой степени зависят от числа и характера распределения экспериментальных точек вдоль кривой титрования, а также от отношения  $\sigma_{pH}/\sigma_V$ .

### ВЫВОД

1. Методом Монте-Карло исследовано влияние случайных погрешностей измерения на оценки параметров кривой титрования двухосновной кислоты. Установлена зависимость воспроизводимости полученных оценок от констант диссоциации и концентрации кислоты.

### Список литературы

1. Kateman G. Weighting in interpretation of data for potentiometric acid-base titrations by non-linear regression / G. Kateman, H.C. Smit, L. Meites // Anal. Chim. Acta. – 1983. – V. 152. – P. 61–72.
2. Smit H.C. Factors affecting the precisions of potentiometric strong acid-strong base and other isovalent ioncombination titrations with data handling by non-linear regression analysis / H.C. Smit, L. Meites, G. Kateman // Anal. Chim. Acta. – 1983. – V. 153. – P. 121–131.
3. Кропотов В.А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования: титрование сильной кислоты / В.А. Кропотов // Ученые записки ТНУ. Биология, химия. – 2007. – Т. 20 (59). № 2. – С. 108–120.
4. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров / Й. Бард. – М.: Мир, 1979. – 349 с.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау – М.: Мир, 1975. – 534 с.
6. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Обработка титрования двухосновной кислоты / В.А.Кропотов // Ученые записки ТНУ. Биология, химия. – 2002. – Т. 15, № 1. – С. 93–102..

**Кропотов В.А. Прогнозування випадкових похибок параметрів кривої потенціометричного титрування слабкої двоосновної кислоти / В.А. Кропотов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 4. – С. 311-316.**

Методом Монте-Карло досліджено вплив випадкових похибок вимірювання на оцінку параметрів кривої титрування випадкових похибок вимірювання на оцінку параметрів кривої титрування двоосновної кислоти. Встановлено залежність відтворення одержаних оцінок від констант дисоціації та концентрації кислоти.

**Ключові слова:** Потенціометричне титрування, прогнозування похибок, слабка двоосновна кислота.

**Kropotov V. A. Prediction of random errors of the potentiometric titration curve parameters of the weak two-basic acid / V. A. Kropotov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2009. – V.22 (61). – № 4. – P. 311-316.**

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ

---

An influence of random errors of measurement on estimations of a titration curve parameters of the two-basic acid is investigated by the Monte-Carlo method. Dependence of repeatability of the estimations produced on the dissociation constants and concentration of acid is established.

**Keywords:** Potentiometric titration, error prediction, weak two-basic acid.

*Поступила в редакцию 30.09.2009 г.*