

**УДК 543.257:681.142.2**

## **ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ КРИВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СМЕСИ ДВУХ СЛАБЫХ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ**

*Кропотов В.А.*

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

Методом Монте-Карло исследовано влияние случайных погрешностей измерения на оценки параметров кривой титрования смеси двух слабых одноосновных кислот. Установлена зависимость воспроизводимости полученных оценок от констант диссоциации и концентрации кислот.

**Ключевые слова.** Потенциометрическое титрование, прогнозирование погрешностей, смесь двух слабых одноосновных кислот

### **ВВЕДЕНИЕ**

Анализу влияния экспериментальных погрешностей на точность определения параметров кривой потенциометрического титрования одноосновной кислоты посвящено несколько работ [1-3]. В тоже время в литературе отсутствуют аналогичные работы, посвященные смеси двух слабых одноосновных кислот, что, по-видимому, связано с большой сложностью соответствующего эксперимента.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния случайных погрешностей измерения на точность оценок параметров кривой потенциометрического титрования смеси двух слабых одноосновных кислот.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Кривые потенциометрического титрования смеси двух слабых одноосновных кислот сильным основанием с заранее известными характеристиками, включая стандартные отклонения измерения, получали по методу Монте-Карло. Схема их генерации описана в работе [3]. Основные расчеты проводили с кривыми, содержащими 46 точек (16:15:15), которые были равномерно распределены по всей кривой титрования. Исходный объем титруемого раствора и объемы точек эквивалентности были всегда соответственно равны 50 мл, 1.5 мл и 3.0 мл; значение  $K_w$  принимали равным  $10^{-14}$ . Значения первой и второй констант диссоциации кислоты изменяли в интервалах  $10^{-3}$ - $10^{-9}$  и  $10^{-4}$ - $10^{-10}$  соответственно; общую концентрацию слабых кислот варьировали от  $3 \times 10^{-4}$  М ( $c_i=0.01$  М) до  $3 \times 10^{-3}$  М

( $c_t=0.1$  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 кривых титрования находили с помощью логарифмических зависимостей:

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

( $V \leq V_{e1}$ )

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

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

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

( $V_{e2} \leq V$ )

минимизацией суммы квадратов отклонений:

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

где  $V_0$  - начальный объем титруемого раствора;  $V$  - добавленный объем титранта;  $V_{e1}$  и  $V_{e2}$  - объемы титранта, соответствующие первой и второй точкам эквивалентности;  $c_t$  - концентрация титранта;  $x_i$  - поправки на обратимость реакции на различных участках кривой титрования;  $\phi_j$  - статистический вес  $j$ -го измерения, рассчитываемый по формуле:

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

В случае рН-метрического титрования смеси двух слабых кислот 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  $Q$  проводили методом Пауэлла [5], который не требует вычисления частных производных функции по искомым параметрам. Подробные сведения об обработке кривых потенциометрического титрования смеси двух слабых одноосновных кислот с помощью логарифмических зависимостей приведены в статье [6].

Средние значения и оценки стандартных отклонений параметров рассчитывали, по не менее, чем 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  $U_{i,k}$  – 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

Основные результаты исследования представлены на рис. 1 – 4. Они относятся к титрованиям эквимольных смесей со значениями  $\sigma_V=0.001$  мл и  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH, наиболее близкими к натурному эксперименту. Диагональная линия на рисунках отделяет исследованную область (слева) от неисследованной, физически нереализуемой области, так как по определению константа диссоциации ( $pK_{a1}$ ) более сильной кислоты больше или равна константе диссоциации ( $K_{a2}$ ) более слабой кислоты.

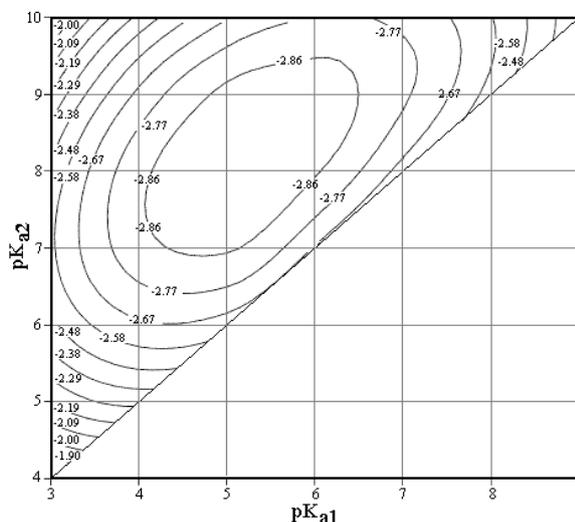


Рис. 1. Контурный график зависимости  $\lg(s_{pK_{a1}})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований 16:15:15 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

На Рис. 1 изображен контурный график зависимости стандартного отклонения оценки  $pK_{a1}$  от констант диссоциации титруемых кислот. Согласно этому рисунку, линии уровня представляют собой замкнутые контуры, напоминающие по форме эллипсы. Главная ось этих контуров почти параллельна диагональной линии. Это означает, что одновременное увеличение или уменьшение силы обеих титруемых кислот меньше сказывается на воспроизводимости  $pK_{a1}$ , чем разнонаправленное их изменение. Поскольку угол наклона главной оси близок к 45 градусам, степень воздействия констант диссоциации обеих кислот на воспроизводимость  $pK_{a1}$  примерно одинакова. Наилучшая воспроизводимость оценки константы

диссоциации более сильной кислоты достигается в области, ограничиваемой внутренним замкнутым контуром ( $pK_{a1}=4.1 - 6.4$  и  $pK_{a2}=6.8 - 9.3$ ).

Согласно Рис. 2, на котором изображена зависимость  $\lg(s_{pKa2})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , контурные линии по внешнему виду также напоминают полуэллипсы, но ограниченные слева осью ординат. Главная полуось полуэллипсов практически параллельна диагонали рисунка. Отсюда следует, что, как и в случае  $pK_{a1}$  однонаправленное изменение обеих констант диссоциации меньше влияет на точность  $pK_{a2}$ , чем их разнонаправленное изменение. В отличие от  $pK_{a1}$  минимальная погрешность определения  $pK_{a2}$  достигается в области, ограничиваемой осью ординат и внутренним контуром ( $pK_{a1}<4.8$  и  $6<pK_{a2}<8.3$ ).

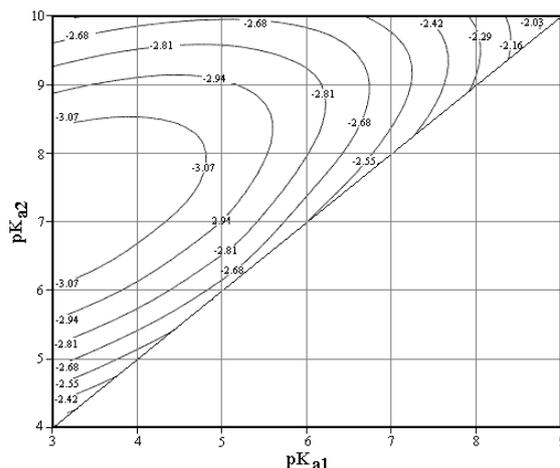


Рис. 2. Контурный график зависимости  $\lg(s_{pKa2})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований 16:15:15 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

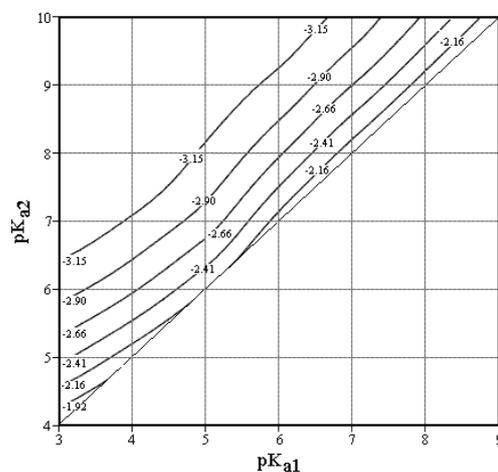


Рис. 3. Контурный график зависимости  $\lg(s_{Ve1})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований 16:15:15 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

Зависимость  $s_{V_{e1}}=f(pK_{a1}, pK_{a2})$  изображена на Рис. 3. Из этого рисунка видно, что одновременное уменьшение или увеличение констант мало влияет на прецизионность первой конечной точки. Ее точность увеличивается при уменьшении  $pK_{a2}$  с одновременным ростом  $pK_{a1}$ . Область минимальной погрешности определения первой конечной точки находится в верхнем левом углу Рис. 3.

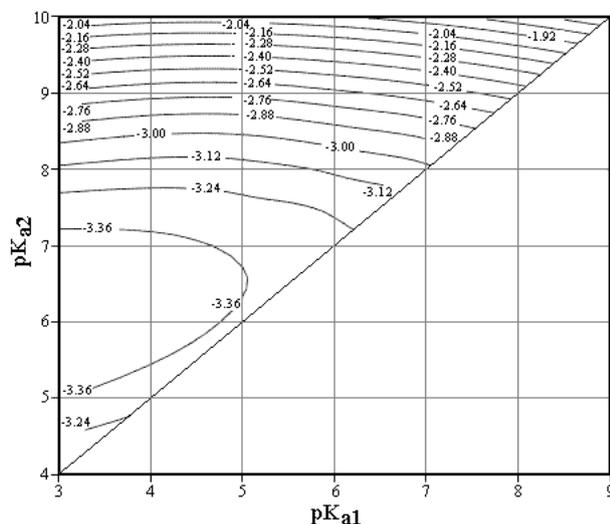


Рис. 4. Контурный график зависимости  $\lg(s_{V_{e2}})$  от  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для титрований 16:15:15 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH).

Согласно Рис. 4, минимальная погрешность определения второй конечной точки достигается в области, ограничиваемой осью ординат и внутренним контуром ( $pK_{a1}<5$ ,  $5\leq pK_{a2}\leq 7.2$ ). Поскольку внутренний контур почти упирается в диагональную линию, основным фактором, определяющим точность нахождения  $V_{e2}$ , является константа диссоциации более слабой кислоты. В области  $pK_{a2}>7.2$  ее уменьшение приводит к резкому ухудшению воспроизводимости второй конечной точки.

Точность оценок параметров кривой титрования улучшается с ростом концентрации кислоты. Следует отметить, что результаты эксперимента зависят от числа и характера распределения экспериментальных точек вдоль кривой титрования, а также от отношения  $\sigma_{pH}/\sigma_V$ . Поэтому здесь большее значение имеет общий характер влияния погрешностей измерения на точность эксперимента, а не абсолютные значения неопределенностей параметров кривой титрования.

## ВЫВОД

Методом Монте-Карло исследовано влияние случайных погрешностей измерения на оценки параметров кривой титрования смеси двух слабых одноосновных кислот. Установлена зависимость воспроизводимости полученных оценок от констант диссоциации и концентрации кислот.

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 / Бард Й.– 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 смеси двух одноосновных кислот / В.А. Кропотов // *Ж. аналит. химии.* – 2001. – Т. 56, № 1. – С. 69–74.

**Кропотов В.О. Вплив похибок виміру на параметри кривої потенціометричного титрування суміші двох слабких одноосновних кислот / В.О. Кропотов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 2. – С. 232-237.**

Методом Монте-Карло досліджений вплив випадкових похибок виміру на оцінки параметрів кривої титрування суміші двох слабких одноосновних кислот. Встановлено залежність відтворюваності отриманих оцінок від констант дисоціації і концентрації кислот.

**Ключові слова.** Потенціометричне титрування, прогнозування похибок, суміш двох слабких одноосновних кислот

**Kropotov V. A. Influence of measurement errors on potentiometric titration curve parameters of a mix of two weak one-basic acids / V. A. Kropotov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 2. – P. 232-237.**

The Monte-Carlo method investigates influence of random measurement errors on estimations of parameters of a curve of titration of two weak one-basic acids mixture. Dependence of reproducibility of the received estimations on constants dissociation and concentration of acids is established.

**Keywords.** Potentiometric titration, error prediction, a mixture of two weak one-basic acids

*Поступила в редакцію 18.05.2010 г.*