

**УДК 543.257:681.142.2**

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ ОСАДИТЕЛЬНОГО 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 седиметрического 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, осадительное 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.

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 титриметрического эксперимента, включая отбор пробы. Серьезным недостатком этого метода является необходимость выполнения достаточно большого числа (не менее 20) титрований, в то время как обычно проводят не более 3–5 повторений. Как следствие, найденные оценки воспроизводимости параметров могут быть не достаточно надежными.

Второй способ, основанный на использовании суммы квадратов отклонений, позволяет получить оценку воспроизводимости параметров из единственного эксперимента. Он принимает во внимание только случайные погрешности, возникающие на этапе добавления титранта. Особенностью этого метода является чувствительность к неадекватности регрессионной модели. При оценке параметров нелинейных зависимостей, согласно [1], для него характерен большой разброс дисперсий параметров, в силу чего их значения следует рассматривать как грубые, правильно отражающие порядок величины оценки и не более.

К другим методам, позволяющим оценить дисперсии параметров кривой по единственному титрованию, относятся методы [2, 3], 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 [2] для оценки прецизионности 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 искомых 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 [3] лежит выражение

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

где  $\sigma_E^2$  и  $\sigma_V^2$  – дисперсии, характеризующие соответственно случайные погрешности измерения потенциала (или рХ) и добавленного объема титранта (предполагается, что обе случайные погрешности независимы, а относящиеся к ним дисперсии постоянны). Значения коэффициентов  $k_E^{U_i}$  и  $k_V^{U_i}$  находят из кажущихся частных производных искомых параметров по потенциалу (или рХ) и объему титранта, рассчитываемых численным дифференцированием. Серьезный недостаток этого метода заключается в том, что он требует выполнения  $2n$  дополнительных определений параметров и подбора шага для численного дифференцирования для каждого конкретного титрования.

Учитывая, что описанные выше схемы оценки прецизионности параметров кривой титрования различаются, в общем случае эти методы 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 осадительного титрования 1:1, полученные представленными выше методами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кривые потенциометрического осадительного 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 ( $\sigma_{pMe}=0,001$  ед. рМ). После этого восстанавливали исходные значения добавленного объема титранта. Основные расчеты проводили со следующими сгенерированными кривыми титрования:

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

Концентрацию титруемого металла варьировали от  $5 \times 10^{-4}$  М до  $5 \times 10^{-3}$  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 нелинейным регрессионным анализом с помощью логарифмических зависимостей

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

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

где  $a_1=pM^\circ$ ;  $a_2=pM^\circ+b_2pK$ ;  $pM^\circ$  – 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.

Значение рПР рассчитывали по формуле:

$$pPP = \frac{a_2 - a_1}{b_1}.$$

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

Оценки стандартных отклонений параметров кривой титрования находили следующими способами:

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

В последнем варианте предварительно было установлено, что наиболее подходящим для всех титрований шагом для численного дифференцирования

является шаг, равный 1,5 стандартным отклонениям  $\sigma_E$  и  $\sigma_V$ . Этот шаг использовался во всех седиметрических титрованиях.

Дисперсию рПП в трех последних способах рассчитывали по формуле:

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

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,  $\sigma_{\text{рМ}}=0,001$  ед. рМ).

В Таблице 1 приведены отношения F максимальной и минимальной оценок дисперсий параметров в пределах каждого метода их вычисления.

**Таблица 1**  
**Отношение F максимальной и минимальной дисперсий параметров для некоторых титрований ( $\sigma_V=0,001$  мл,  $\sigma_{\text{рМ}}=0,001$  ед. рМ,  $c_M=5 \times 10^{-4}$  М)**

Кривая	рПП=8		рПП=10		рПП=16	
	lgIPP	$V_e$	lgIPP	$V_e$	lgIPP	$V_e$
<b>Из суммы квадратов отклонений<sup>а</sup></b>						
5:1:5	9,4 (4,7)	9,2 (4,7)	11	11	7,4	7,4
10:1:10	3,4 (2,9)	3,4 (2,9)	2,7	2,7	2,8	2,8
19:1:20	2,4 (2,4)	2,8 (2,3)	2,1	2,1	2,3	2,3
<b>Из повторных титрований<sup>б</sup></b>						
5:1:5	2,3 (2,9)	2,0 (1,6)	2,6	1,8	2,4	4,1
10:1:10	1,5 (1,7)	2,1 (1,2)	3,1	1,4	1,9	3,0
19:1:20	2,1 (2,1)	3,5 (1,9)	1,3	1,3	1,9	1,3
<b>Из системы линейных уравнений</b>						
5:1:5	1,1 (1,0)	1,2 (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	1,2 (1,0)	1,2 (1,0)	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Из кажущихся производных</b>						
5:1:5	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)	1,0	1,0	1,7	22
10:1:10	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)	1,0	1,0	2,0	14
19:1:20	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)	1,0	1,0	3,1	32

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

Из Таблицы 1 видно, что наибольший разброс выборочных дисперсий, как правило, наблюдается при их оценке из суммы квадратов отклонений, а наименьший – при оценке из системы уравнений (1) и кажущихся производных. В двух последних случаях за исключением титрований с  $rPP=8$  (для дисперсий из системы уравнений) и  $rPP=16$  (для дисперсий из кажущихся производных) отношение  $F$  практически всегда равно единице.

С теоретической точки зрения для заданных стандартных отклонений измерений ( $\sigma_E$  и  $\sigma_V$ ) оценки стандартных отклонений параметров, рассчитываемые из "закона распространения погрешностей", в повторных титрованиях должны совпадать. В действительности, эти величины от титрования к титрованию могут изменяться.

При оценке дисперсий параметров из системы уравнений (1) главным фактором, определяющим их разброс в повторных титрованиях, является обусловленность этой системы уравнений. Для всех титрованиях с  $rPP=8$  и  $c_M=5 \times 10^{-4}$  М система уравнений (1) плохо обусловлена (определитель близок к нулю). Из-за этого наблюдается заметный разброс дисперсий от титрования к титрованию, а в некоторых случаях (титрования 10:1:10) решение системы уравнений (1), имеющее физический смысл, вообще не удалось получить. Увеличение концентрации металла в растворе до  $5 \times 10^{-3}$  М в этих титрованиях улучшает обусловленность системы уравнений (1). Соответствующие отношения максимальной и минимальной дисперсий приведены в таблице 1 и последующих таблицах в круглых скобках.

При оценке дисперсий параметров из кажущихся производных было установлено, что для титрований с  $rPP = 16$  зависимость  $U_{\bar{f}}=f(E,V)$  становится заметно нелинейной, что и является причиной их сильного разброса в повторных титрованиях.

Проверку однородности дисперсий параметров пределах каждого конкретного метода их оценивания проводили с помощью критерия Бартлетта. Полученные результаты приведены в таблице 2. В ней отсутствуют результаты для дисперсий, рассчитываемых по уравнениям (1) и (2) (для них число степеней свободы равно  $\infty$ , 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	rPP=8		rPP=10		rPP=16		Критическое значение
	lgPP	$V_e$	lgPP	$V_e$	lgPP	$V_e$	
<b>Из суммы квадратов отклонений</b>							
5:1:5	14,2	14,2	16,8	16,8	16,8	16,8	$\chi^2_{0.95}(19)=30,1$
10:1:10	17,2	17,1	18,1	18,1	16,0	16,0	
19:1:20	21,4	21,4	13,6	13,6	16,6	16,6	
<b>Из повторных титрований</b>							
5:1:5	3,23	3,15	4,03	1,74	3,81	<b>12,1</b>	$\chi^2_{0.95}(3)=7.81$
10:1:10	0,73	3,01	2,73	0,66	2,28	6,41	
19:1:20	2,48	<b>8,39</b>	0,45	0,40	2,39	0,43	

Согласно Таблице 2, оценки дисперсий параметров, полученные из суммы квадратов отклонений, всегда являются однородными, несмотря на их значительную изменчивость в повторных экспериментах.

Гипотезу об однородности оценок дисперсий параметров, рассчитываемых по повторным титрованиям, иногда приходится отвергать, причем это относится только к титрованиям с небольшим числом точек и/или с рПП=8. Следует отметить, что критерий Бартлетта чувствителен к отклонениям исходных данных от нормального распределения. Поэтому иногда гипотезу об однородности дисперсий приходится отвергать не из-за неоднородности дисперсии, а из-за небольших отклонений выборки от нормального распределения [5].

В данном эксперименте все дисперсии в силу идентичности всех повторных титрований в пределах каждого метода их оценивания по определению являются однородными, поскольку. Это позволило вычислить сводные (усредненные) дисперсии параметров кривых титрования для каждого способа их нахождения.

Некоторые типичные результаты сравнения сводных дисперсий параметров, полученных разными методами, приведены в Таблице 3. В ней даны отношения  $F$  максимальной и минимальной сводных дисперсий, а также соответствующие стандартные отклонения:  $s$  – из повторных титрований,  $r$  – из суммы квадратов отклонений,  $\sigma'$  – из системы уравнений (1) и  $\sigma''$  – из кажущихся производных (уравнение (2)). Все величины в таблице 3 относятся к титрованиям 10:1:10, так как примерно такое число точек бывает на реальных кривых титрования.

Таблица 3

Значения стандартных отклонений параметров, полученные 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)

рПП	$s \times 10^4$	$r \times 10^4$	$\sigma' \times 10^4$	$\sigma'' \times 10^4$	$F$	Критическое значение $F$
Для рПП						
8	<u>7,04</u> (5,7)	<u>7,76</u> (5,86)	- (5,7)	7,2 (5,7)	1,22 (1,06)	$F_{0,95}(360,76)=1,37$
10	5,67	<u>6,22</u>	<u>5,65</u>	5,7	<b>1,21</b>	$F_{0,95}(360,\infty)=1,13$
12	<u>5,34</u>	5,67	5,63	<u>5,7</u>	1,13	$F_{0,95}(\infty,76)=1,34$
16	<u>6,07</u>	<u>5,47</u>	5,63	<b>7,02</b>	1,23	$F_{0,95}(76,360)=1,32$
Для $V_e$						
8	<u>24,7</u> (4,4)	<u>27,2</u> (4,7)	- (4,4)	25,3 (4,6)	1,21 (1,13)	$F_{0,95}(360,76)=1,37$ $(F_{0,95}(360,\infty)=1,13)$
10	<u>5,17</u>	5,00	<u>4,38</u>	4,6	<b>1,39</b>	$F_{0,95}(76,\infty)=1,28$
12	<u>4,74</u>	<u>4,20</u>	4,07	4,2	1,34	$F_{0,95}(360,76)=1,37$
16	<u>3,54</u>	4,04	<u>4,06</u>	<b>8,26</b>	1,32	$F_{0,95}(\infty,76)=1,34$

*Примечание.* Наибольшая и наименьшая сравниваемые дисперсии в таблице выделены подчеркиванием, а значения  $F$ , превышающие критические значения, выделены жирным шрифтом.

Из Таблицы 3 следует, что, согласно критерия Фишера, гипотезу об однородности сводных дисперсий для  $rPP$ , полученных разными методами, за редким исключением следует признать согласующейся с опытом. Её иногда приходится отвергать для титрований с  $rPP=8-10$ . При этом экспериментальные отношения  $F$  не намного (не более 10%) превышают соответствующие критические значения. Следует также отметить, что для всех титрований с  $rPP=16$  сводные оценки воспроизводимости параметров, найденные из кажущихся производных, всегда в той или иной степени завышены (в таблице 3 они приведены жирным шрифтом).

Таким образом, учитывая все выше сказанное, гипотезу об однородности дисперсий параметров кривой седиметрического титрования, полученных рассматриваемыми в этой работе способами, можно в целом считать согласующейся с опытом. В тех случаях, когда эту гипотезу приходится отвергать, различия между максимальной и минимальной дисперсиями не столь велики, чтобы повлиять на порядок величины. Это дает возможность при оценке влияния случайных погрешностей измерения потенциала (или  $pX$ ) и дозирования объема на параметры кривой седиметрического титрования вместо повторных титрований и суммы квадратов отклонений использовать методы, базирующиеся на "законе распространения погрешностей". При этом необходимо учитывать особенности, присущие этим методам. Так при обработке титрований сильно разбавленных растворов с небольшой константой титрования использование системы линейных уравнений (1) может привести к неверным выводам, из-за ее плохой обусловленности. Применение кажущихся производных для прогнозирования воспроизводимости параметров, напротив, не рекомендуется при обработке титрований достаточно концентрированных растворов с большой константой равновесия. Таким образом, оба метода в определенном смысле дополняют друг друга.

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  $pX$ ) 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 седиметрического 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. 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.
3. 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.
4. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых комплексонометрического и седиметрического титрования логарифмическими зависимостями / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т.53. № 6. – С. 566–570.
5. 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 осадительного титрування / С.Д. Борук // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 2. – С. 367-374.**  
Проведено порівняльний аналіз чотирьох методів оцінки відтворюваності параметрів кривої седиметричного 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, осадительне титрування.

**Kropotov V.A. Comparative characteristics of some methods for the reproducibility estimation of sedimentic titration curve parameters / V.A. Kropotov // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 2. – P. 367-374.**

The paper deals with the comparison of four methods of reproducibility estimation of sedimentic 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, sedimentic titration.

*Поступила в редакцію 21.05.2011 г.*