

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

---

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского

Серия «Биология, химия». Том 20 (59). 2007. № 2. С. 108-120.

УДК 543.257:681.142.2

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

*Кропотов В.А.*

Метод, предложенный автором для прогнозирования неопределенностей параметров кривой потенциометрического титрования, сравнивается с двумя обычными методами, такими как повторные титрования и сумма квадратов отклонений. Как показано в случае титрования сильной кислоты, этот метод имеет значительные преимущества при планировании оптимального эксперимента.

**Ключевые слова:** Потенциометрическое титрование, прогнозирование погрешностей, титрование сильной кислоты

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей статье [1] был предложен метод прогнозирования стандартных отклонений (неопределенностей) параметров потенциометрического титрования по известным стандартным отклонениям исходных данных ( $E$  и  $V$ ). Его достоинством является возможность дифференцировать воздействие случайных погрешностей измерения на рассчитываемые величины по единичному титрованию и тем самым облегчить выбор оптимальных условий титриметрического эксперимента.

Целью данной работы является сравнение предлагаемого метода с двумя обычными методами, основанными, соответственно, на повторных титрованиях и сумме квадратов отклонений, на примере титрования сильной кислоты сильным основанием

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для оценки стандартных отклонений (неопределенностей) параметров нелинейных зависимостей, в частности, кривой потенциометрического титрования обычно применяют два метода.

Первый метод [2] заключается в расчете для каждой кривой в серии одинаковых титрований ее параметров и нахождении по их разбросу значений искомых величин:

$$\sigma_{U_i}^2 \approx \frac{\sum_{k=1}^l (\hat{U}_{i,k} - U_i)^2}{l-1} \quad (1)$$

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

Согласно [2], при достаточно большом числе повторных титрований этот метод является самым надежным, но из-за значительных затрат времени его в основном применяют в лабораторных исследованиях.

Второй метод [2 - 5] основан на вычислении  $\sigma_{U_i}^2$  из суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_j \phi_j (\hat{E}_j - E_j)^2, \quad (2)$$

согласно формуле

$$\sigma_{U_i}^2 \approx \frac{Q}{n-m} P_{ii}^{-1}. \quad (3)$$

Здесь  $n$  – число точек на кривой титрования;  $P_{ii}^{-1}$  –  $i$ -й диагональный элемент обратной матрицы

$$P_{ih} = \sum_{j=1}^n \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \frac{\partial E_j}{\partial U_h};$$

$\hat{E}_j$  и  $E_j$  – измеренное и рассчитанное значения потенциала (или  $pX$ ) в  $j$ -ой точке кривой титрования соответственно;  $\phi_j$  – вес  $\hat{E}_j$ , который полагают либо равным единице (простая нелинейная регрессия, ПНЛР), либо рассчитывают по формуле

$$\phi_j = \sigma_{E_j}^2 \approx \sigma_E^2 + \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2; \quad (4)$$

$\sigma_E^2$  и  $\sigma_V^2$  – дисперсии, характеризующие, соответственно, погрешности измерения потенциала и дозирования объема титранта (предполагается, что обе погрешности постоянны, независимы и подчиняются нормальному закону распределения). Схему обработки данных, в которой веса  $\phi_j$  рассчитывают по формуле (4), далее будем называть взвешенной нелинейной регрессией (ВНЛР).

Характерной особенностью второго метода является его чувствительность к неадекватности используемой модели.

Предложенный в работе [1] способ базируется на решении системы линейных уравнений

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

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & A_{m1}\sigma_{U_1}^2 + A_{m2}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{mm}\sigma_{U_m}^2 = (\sigma'_{U_m})^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} & A_{ii}=1, \\ & A_{ih} = - \frac{\left[ \sum_j \left( \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j}{\partial U_h} \right) \right]^2}{\left[ \sum_j \phi_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \quad (i \neq h), \\ & (\sigma'_{U_i})^2 = \frac{\sum_j \left( \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \sigma_{E_j}^2}{\left[ \sum_j \phi_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2}, \end{aligned}$$

Стандартное отклонение  $\sigma'_{U_i}$  отражает непосредственное воздействие погрешностей измерения на  $U_i$ , а коэффициенты  $A_{hi}$  и  $A_{ih}$  учитывают корреляцию параметров  $U_i$  и  $U_h$ .

Значение  $\sigma_{U_i}^2$  можно также рассчитать по формуле

$$\sigma_{U_i}^2 = (\sigma_{U_i}^E)^2 + (\sigma_{U_i}^I)^2 = (k_{U_i}^E)^2 \sigma_{E_i}^2 + (k_{U_i}^I)^2 \sigma_{V_i}^2, \quad (6)$$

где  $k_{U_i}^E$  и  $k_{U_i}^I$  – общие коэффициенты "передачи" случайных погрешностей потенциала и дозирования объема титранта, которые являются решениями соответственно двух линейных уравнений

$$\begin{aligned} & A_{11}(k_{U_1}^E)^2 + A_{12}(k_{U_2}^E)^2 + \dots + A_{1m}(k_{U_m}^E)^2 = (g_{U_1}^E)^2, \\ & A_{21}(k_{U_1}^E)^2 + A_{22}(k_{U_2}^E)^2 + \dots + A_{2m}(k_{U_m}^E)^2 = (g_{U_2}^E)^2, \\ & \vdots \\ & A_{m1}(k_{U_1}^E)^2 + A_{m2}(k_{U_2}^E)^2 + \dots + A_{mm}(k_{U_m}^E)^2 = (g_{U_m}^E)^2, \end{aligned} \quad (7)$$

и

$$\begin{aligned} & A_{11}(k_{U_1}^I)^2 + A_{12}(k_{U_2}^I)^2 + \dots + A_{1m}(k_{U_m}^I)^2 = (g_{U_1}^I)^2, \\ & A_{21}(k_{U_1}^I)^2 + A_{22}(k_{U_2}^I)^2 + \dots + A_{2m}(k_{U_m}^I)^2 = (g_{U_2}^I)^2, \\ & \vdots \\ & A_{m1}(k_{U_1}^I)^2 + A_{m2}(k_{U_2}^I)^2 + \dots + A_{mm}(k_{U_m}^I)^2 = (g_{U_m}^I)^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где величины  $g_{U_i}^E$  и  $g_{U_i}^I$  характеризуют степень непосредственного воздействия погрешностей исходных данных на параметр  $U_i$  и соответственно равны

$$(g_{U_i}^E)^2 = \frac{\sum_j \left( \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2}{\left[ \sum_j \phi_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \sigma_E^2, \quad (g_{U_i}^V)^2 = \frac{\sum_j \left( \phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)^2}{\left[ \sum_j \phi_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \sigma_V^2.$$

В случае  $\phi_j=1$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ) значения  $k_i^E$  и  $k_i^V$  могут быть также найдены по эмпирической зависимости (6).

Можно ожидать, что в условиях, когда доминирующими погрешностями будут случайные погрешности измерения  $E$  и  $V$  и используемая модель титрования адекватна, все три метода будут давать согласующиеся между собой результаты.

**Численный эксперимент и обработка данных.** Кривые потенциометрического титрования сильной кислоты сильным основанием с заранее известными характеристиками получали по методу Монте-Карло.

Первоначально заданные номинальные объемы титранта суммировали с нормально распределенными погрешностями его дозирования ( $\sigma_i=0.0001, 0.001, 0.01$  мл). Затем, для каждого полученного таким образом объема титранта рассчитывали соответствующее значение pH раствора и прибавляли к нему нормально распределенную погрешность измерения pH ( $\sigma_{pH}=0.0001, 0.001, 0.01$  ед. pH). После этого восстанавливали исходные значения добавленного объема титранта. Основные расчеты проводили со следующими сгенерированными кривыми титрования:

1. **(10:1:10)** –  $V=0.00, 0.30, 0.60, 0.90, 1.20, 1.50, 1.80, 2.10, 2.40, 2.45, \mathbf{2.50}, 2.55, 2.60, 2.80, 3.10, 3.40, 3.70, 4.00, 4.30, 4.60, 4.90$  мл;
2. **(20:1:20)** –  $V=0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90, 1.05, 1.20, 1.35, 1.50, 1.65, 1.80, 1.95, 2.10, 2.20, 2.30, 2.35, 2.40, 2.45, \mathbf{2.50}, 2.55, 2.60, 2.65, 2.70, 2.80, 2.85, 2.95, 3.10, 3.25, 3.40, 3.55, 3.70, 3.85, 4.00, 4.15, 4.30, 4.45, 4.60, 4.75, 4.90$  мл;
3. **(50:1:50)** –  $V=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15, 1.20, 1.25, 1.30, 1.35, 1.40, 1.45, 1.50, 1.55, 1.60, 1.65, 1.70, 1.75, 1.80, 1.85, 1.90, 1.95, 2.00, 2.05, 2.10, 2.15, 2.20, 2.25, 2.30, 2.35, 2.40, 2.45, \mathbf{2.50}, 2.55, 2.60, 2.65, 2.70, 2.75, 2.80, 2.85, 2.90, 2.95, 3.00, 3.05, 3.10, 3.15, 3.20, 3.25, 3.30, 3.35, 3.40, 3.40, 3.45, 3.50, 3.55, 3.60, 3.65, 3.70, 3.75, 3.80, 3.85, 3.90, 3.95, 4.00, 4.05, 4.10, 4.15, 4.20, 4.25, 4.30, 4.35, 4.40, 4.45, 4.50, 4.55, 4.60, 4.65, 4.70, 4.75, 4.80, 4.825, 4.85, 4.875, 4.90$  мл.

Концентрацию титруемой кислоты варьировали от  $5 \times 10^{-4}$  М до  $5 \times 10^{-3}$  М. Исходный объем титруемой смеси и объем точки эквивалентности во всех титрованиях были соответственно равны 50 мл и 2.5 мл; значение  $K_w$  принимали равным  $10^{-14}$ .

Обработку сгенерированных кривых титрования проводили с помощью логарифмических зависимостей.

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

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

где  $a_1 = pH^0$ ;  $a_2 = pH^0 + b_2 pK_w$ ;  $pH^0$  – значение  $pH$ , соответствующее  $[H^+] = 1$  М;  $b_1$  – постоянные коэффициенты (в  $pH$ -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 (2) методами Пауэлла и Гаусса-Ньютона [5]. Оба метода давали практически совпадающие результаты.

Значение  $pK_w$  рассчитывали по формуле

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

Более подробные сведения по обработке кривых кислотно-основного титрования с помощью логарифмических зависимостей и выражения для частных производных приведены в статьях [6, 7].

Оценки стандартных отклонений параметров кривой титрования находили тремя способами:

1. из 20 повторных титрований по формуле (1);
2. из суммы квадратов отклонений (3);
3. решением системы уравнений (5).

Дисперсию  $pK_w$  в двух последних случаях рассчитывали по формуле:

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

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

В случае использования ПНЛР значения коэффициентов  $k_{\xi}^{pH}$  и  $k_{\xi}^I$  находили по эмпирической зависимости (6), а для 3-го способа, кроме того, решением систем уравнений (7), (8). В последнем случае значения  $k_{pK_w}^I$  и  $k_{pK_w}^V$  находили по формулам:

$$k_{pK_w}^I \approx \frac{(k_{a_1}^I)^2 + (k_{a_2}^I)^2 - 2r_{a_1, a_2} k_{a_1}^I k_{a_2}^I}{b_1^2}, \quad (9)$$

$$k_{pK_w}^V \approx \frac{(k_{a_1}^V)^2 + (k_{a_2}^V)^2 - 2r_{a_1, a_2} k_{a_1}^V k_{a_2}^V}{b_1^2}. \quad (10)$$

Было установлено, что максимальная погрешность в значениях  $k_{pK_w}^I$  и  $k_{pK_w}^V$  при расчете по формулам (9) и (10) не превышала 10 %.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ**

При обработке данных титрования ВНЛР значения коэффициентов  $k_i^{pH}$  и  $k_i^V$  находили только решением систем уравнений (7), (8) и по формулам (9), (10).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Было установлено, что при обработке данных титрования ПНЛР результаты вычислений сильно зависят от того, содержат ли они точку  $V \approx V_e$  или нет. Если кривая титрования содержит такую точку, то оценки дисперсии параметров, независимо от способа их получения, имеют крайне низкую стабильность (см. таблицу 1, титрование 20:1:20). Особенно сильно варьируют дисперсии, прогнозируемые по сумме квадратов отклонений и уравнениям (5) (исключение составляет последняя оценка  $\sigma_{V_e}^2$ , которая довольно стабильна). При этом значения коэффициентов  $k_i^{pH}$  (см. таблицу 2), вычисленные разными способами, неплохо согласуются между собой. Значения величин  $k_i^V$ , напротив, сильно зависят от способа расчета дисперсии параметров. Коэффициенты  $k_i^V$ , прогнозируемые по формулам (8), по сравнению с аналогичными коэффициентами, полученными по повторным титрованиям, явно завышены (исключение составляют величины  $k_{V_e}^V$ , которые неплохо согласуются между собой и практически равны 1). Значения  $k_i^V$ , найденные из суммы квадратов отклонений, заметно занижены, особенно  $k_{V_e}^V$ . В целом, воспроизводимость всех величин ухудшается с ростом концентрации кислоты и уменьшением отношения  $\sigma_{pH}/\sigma_V$ .

**Таблица 1.**  
**Отношение  $F$  максимальной и минимальной дисперсии параметров для**  
**некоторых титрований ( $\sigma_V=0.01$  мл,  $\sigma_{pH}=0.01$  ед. pH,  $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$  М)**

Параметр	ПНЛР			ВНЛР		
	Ур-ние 1 <sup>а</sup>	Ур-ние 2 <sup>б</sup>	Ур-ние 5 <sup>б</sup>	Ур-ние 1 <sup>а</sup>	Ур-ние 2 <sup>б</sup>	Ур-ние 5 <sup>б</sup>
Титрование 20:1:20						
$pH^0$	2.83	10.9	124	2.61	2.65	1.01
$pK_w$	3.14	10.6	53.5	2.20	2.61	1.34
$V_e$	2.36	360	1.53	1.69	2.65	1.00
Титрование 20:20						
$pH^0$	1.83	13.9	2.60	2.34	2.65	1.01
$pK_w$	2.08	15.9	2.03	2.68	2.68	1.37
$V_e$	1.46	9.20	1.65	1.56	2.65	1.00

а) найдены из 5 серий по 20 титрований, б) найдены из 20 титрований.

Таблица 2.  
Значения коэффициентов  $k_U^{pH}$  и  $k_U^i$  для кривых титрования с точкой  $V=V_e$  (ПНЛР)

Ур-ния	Коэф-ты	Параметры, $U$		
		$pH^U$	$pK_w$	$V_e$
Титрование 10:1:10, $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$ М				
1	$k_U^i$	1.48(10)*	0.98(19)	0.812(96)
2	$k_U^{pH}$	0.392(93)	0.55(13)	0.00332(87)
	$k_U^i$	0.27(25)	0.38(34)	0.0005(82)
5	$k_U^{pH}$	0.317	0.448	0.00250
	$k_U^V$	26.7	42.0	1.00
Титрование 20:1:20, $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$ М				
1	$k_U^{pH}$	0.206(25)	0.323(38)	0.0120(44)
	$k_U^i$	1.14(13)	0.771(71)	0.979(79)
2	$k_U^{pH}$	0.236(35)	0.334(49)	0.00287(53)
	$k_U^V$	0.488(63)	0.688(86)	0.0059(12)
5	$k_U^{pH}$	0.224	0.317	0.00249
	$k_U^i$	12.8	21.7	0.999
Титрование 20:1:20, $c_{HA}=5 \times 10^{-3}$ М				
1	$k_U^{pH}$	0.238(19)	0.266(29)	0.0043(42)
	$k_U^i$	1.22(10)	0.698(57)	0.773(67)
2	$k_U^{pH}$	0.265(42)	0.376(59)	0.00003(25)
	$k_U^V$	0.298(71)	0.424(81)	0.0011(11)
5	$k_U^{pH}$	0.224	0.316	0.000257
	$k_U^i$	95.9	202	1.00
Титрование 50:1:50, $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$ М				
1	$k_U^{pH}$	0.095(16)	0.144(26)	0.0105(45)
	$k_U^i$	0.675(68)	0.369(53)	0.897(56)
2	$k_U^{pH}$	0.141(16)	0.201(23)	0.00216(52)
	$k_U^V$	0.260(25)	0.367(35)	0.0070(15)
5	$k_U^{pH}$	0.142	0.229	0.00244
	$k_U^i$	6.85	2.74	0.999

\*В этой и следующей таблице в круглых скобках даны стандартные отклонения коэффициентов в последних значащих цифрах.

Таблица 3.

Значения коэффициентов  $k_{t'}^{pH}$  и  $k_{t'}^r$  после удаления из кривых титрования точки  $V=V_e$  (ПНЛР)

Ур-ния	Коеф-ты	Параметры, $U$		
		$pH^0$	$pK_w$	$V_e$ , мл
Титрование 10:10, $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$ М				
1	$k_{t'}^{pH}$	0.438(43)	0.46(12)	0.118(21)
	$k_{t'}^r$	0.802(66)	0.61(22)	0.589(74)
2	$k_{t'}^{pH}$	0.356(94)	0.46(12)	0.088(23)
	$k_{t'}^r$	0.33(12)	0.43(17)	0.084(30)
5	$k_{t'}^{pH}$	0.344	0.488	0.083
	$k_{t'}^r$	1.38	1.97	0.592
Титрование 20:20, $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$ М				
1	$k_{t'}^{pH}$	0.256(26)	0.321(35)	0.098(11)
	$k_{t'}^r$	0.596(47)	0.738(64)	0.592(39)
2	$k_{t'}^{pH}$	0.269(34)	0.346(43)	0.086(11)
	$k_{t'}^r$	0.452(43)	0.557(55)	0.113(14)
5	$k_{t'}^{pH}$	0.244	0.315	0.077
	$k_{t'}^r$	0.838	1.09	0.508
Титрование 20:20, $c_{HA}=5 \times 10^{-3}$ М				
1	$k_{t'}^{pH}$	0.250(36)	0.287(36)	0.093(13)
	$k_{t'}^r$	0.614(56)	0.633(68)	0.496(46)
2	$k_{t'}^{pH}$	0.261(41)	0.337(53)	0.084(13)
	$k_{t'}^r$	0.400(65)	0.516(84)	0.129(21)
5	$k_{t'}^{pH}$	0.247	0.315	0.074
	$k_{t'}^r$	0.992	1.28	0.546
50:50, $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$ М				
1	$k_{t'}^{pH}$	0.137(13)	0.184(31)	0.062(13)
	$k_{t'}^r$	0.330(31)	0.421(39)	0.448(52)
2	$k_{t'}^{pH}$	0.160(17)	0.209(23)	0.077(10)
	$k_{t'}^r$	0.202(20)	0.287(27)	0.087(10)
5	$k_{t'}^{pH}$	0.152	0.215	0.073
	$k_{t'}^r$	0.424	0.600	0.463



Удаление из кривых титрования точки  $V \approx V_e$ , имеющей наихудшую воспроизводимость, повышает стабильность всех рассчитываемых величин и, в частности, дисперсии параметров (см. таблицу 1, титрование 20:20). При этом значения коэффициентов  $k_{i'}^{pH}$ , вычисленные разными способами, несколько увеличиваются и по-прежнему неплохо согласуются между собой (см. таблицу 3). Коэффициенты  $k_{i'}$ , согласно повторным титрованиям и уравнениям (8), заметно уменьшаются, а их значения, вычисленные из суммы квадратов отклонений, либо остаются почти без изменения ( $k_{pH}^i$ ,  $k_{pKw}^i$ ), либо увеличиваются ( $k_{i'}$ ). В целом, различия между коэффициентами  $k_{i'}$ , рассчитанными разными способами, заметно снижаются и чем больше точек на кривой титрования, тем меньше эти различия. Эта тенденция к сближению значений коэффициентов  $k_{i'}$  сохраняется и при удалении из области резкого изменения pH других точек.

На рис. 1 на примере исходной кривой 20:1:20 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH,  $c_i=0.01$  М) показана зависимость среднеквадратичного отклонения  $pH^0$  от относительной ширины "пустого" интервала  $\Delta V_b/V_e$ . Под "пустым" интервалом  $\Delta V_b$  здесь подразумевается симметрично расположенная относительно конечной точки область кривой титрования, из которой были исключены точки. При построении этой и других подобных зависимостей стандартные отклонения, относящиеся к сумме квадратов отклонений, находили из усредненных по 20 титрованиям дисперсий. Как следует из этого рисунка, на зависимости  $s_{pH}^0$  от  $\Delta V_b/V_e$  существует довольно протяженный "пустой" интервал (примерно 0.16 – 0.24), где эта величина имеет минимальные значения и практически не зависит от способа ее оценивания. Рост  $s_{pH}^0$  при дальнейшем увеличении  $\Delta V_b/V_e$  связан, в основном, с сокращением числа точек на кривой титрования. Следует также отметить, что при  $\Delta V_b/V_e \geq 0.52$  уравнения (8) дают несколько заниженные значения  $s_{pH}^0$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для  $s_{pKw}$ .

На зависимости  $s_{V_e}$  от  $\Delta V_b/V_e$  (рис. 2) минимум наблюдается только у стандартных отклонений, рассчитываемых по повторным титрованиям и уравнениям (5). Оптимальная "пустая" область для них находится в пределах  $\Delta V_b/V_e$  0.08 – 0.12. Значения  $s_{V_e}$ , получаемые из суммы квадратов отклонений, с увеличением "пустой" области постоянно возрастают и до  $\Delta V_b/V_e \approx 0.25$  явно занижены. Таким образом, использование этого метода при оценке неопределенности конечной точки титрования в общем случае может приводить к заниженным результатам.

Закономерности, описанные выше, характерны для всех изученных титрований. Ширина оптимального "пустого" интервала зависит, в основном, от  $\sigma_{pH}/\sigma_V$ : чем больше это отношение, тем он короче. Определенное значение имеют также число и расположение точек на кривой титрования.

Обработка исходных данных ВНЛР (т.е. с учетом погрешности дозирования объема титранта) характеризуется значительным улучшением воспроизводимости всех рассчитываемых величин, в том числе и дисперсий параметров (см. таблицу 1).

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ

Их значения, полученные разными способами (см. таблицу 4), неплохо согласуются между собой.

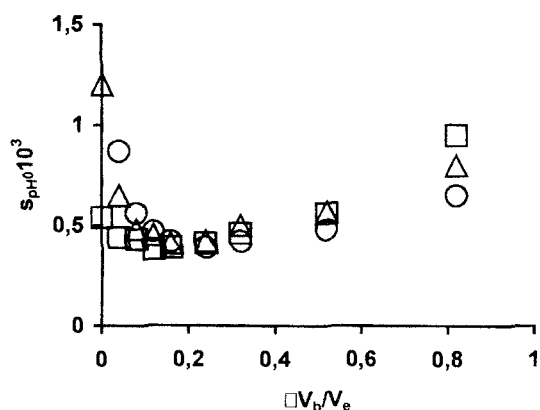


Рис.1. Зависимость  $s_{pH^0}$  от относительной ширины "пустого" интервала для исходной кривой 20:1:20 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH,  $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$  М, ПНЛР):  $\Delta$  - из повторных титрований;  $\square$  - из суммы квадратов отклонений;  $\circ$  - по уравнению (5).

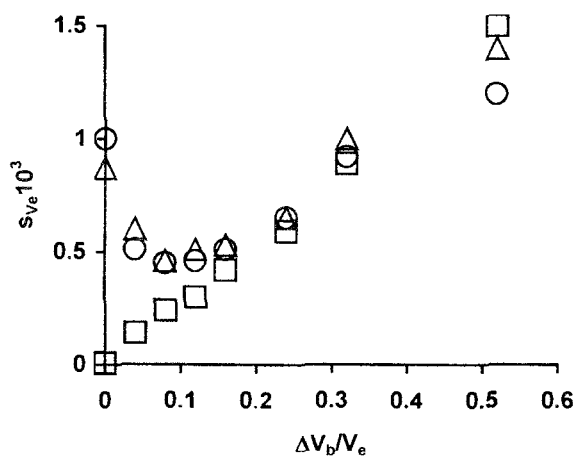


Рис. 2. Зависимость  $s_{V_e}$  от относительной ширины "пустого" интервала для исходной кривой 20:1:20 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH,  $c_I=0.01$  М, ПНЛР):  $\Delta$  - из повторных титрований;  $\square$  - из суммы квадратов отклонений;  $\circ$  - по уравнениям (5).

В отличие от ПНЛР в случае ВНЛР удаление точек из окрестности конечной точки не приводит к получению явно выраженного оптимального "пустого"

интервала для какого-либо параметра. На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости  $s_{Ve}$  от относительной ширины "пустого" интервала для ВНЛР и ПНЛР (исходная кривая 20:1:20,  $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед. pH,  $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$  М). Из него видно, что с ростом  $\Delta V_b/V_e$  различия между значениями  $s_{Ve}$ , найденными ВНЛР и ПНЛР, постепенно исчезают. Данная закономерность характерна для стандартных отклонений других параметров и наблюдается во всех титрованиях. Значения  $s_U$  (если исключить значения  $s_{Ve}$ , полученные из суммы квадратов отклонений) при оптимальной ширине "пустого" интервала в ПНЛР значимо не отличаются от аналогичных значений в ВНЛР, что позволяет в ряде случаев вместо ВНЛР использовать ПНЛР.

Таблица 4.  
Значения стандартных отклонений параметров для кривой титрования 20:1:20,  $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$  М (ВНЛР)

$\sigma_V$	$\sigma_{pH}$	$s_{pH} \times 10^3$	$s_{pK_n} \times 10^3$	$s_{Ve} \times 10^3$
По повторным титрованиям				
0,0001	0,0001	0.0039	0.0043	0.0036
	0,001	0.023	0.030	0.0092
	0,01	0.19	0.35	0.015
0,001	0,0001	0.0067	0.011	0.021
	0,001	0.032	0.046	0.042
	0,01	0.31	0.37	0.078
0,01	0,0001	0.036	0.059	0.18
	0,001	0.11	0.16	0.26
	0,01	0.22	0.40	0.28
По сумме квадратов отклонений				
0,0001	0,0001	0.0047	0.0059	0.0051
	0,001	0.028	0.037	0.008
	0,01	0.25	0.35	0.011
0,001	0,0001	0.011	0.012	0.031
	0,001	0.039	0.049	0.043
	0,01	0.23	0.31	0.068
0,01	0,0001	0.039	0.066	0.22
	0,001	0.095	0.11	0.28
	0,01	0.32	0.39	0.35
Решением системы уравнений (5)				
0,0001	0,0001	0.0031	0.0038	0.0032
	0,001	0.024	0.032	0.0069
	0,01	0.22	0.32	0.010
0,001	0,0001	0.0085	0.0097	0.023
	0,001	0.031	0.038	0.032
	0,01	0.24	0.32	0.069
0,01	0,0001	0.034	0.069	0.19
	0,001	0.085	0.097	0.23
	0,01	0.31	0.38	0.32

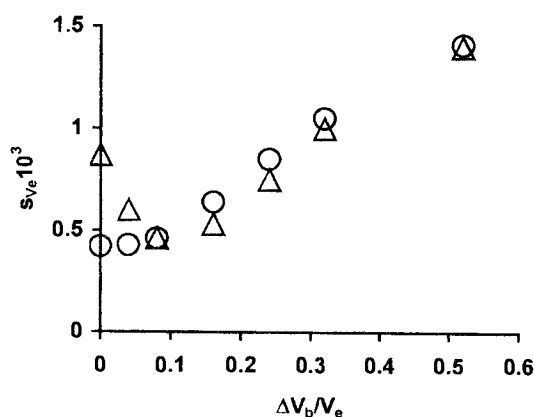


Рис. 3. Зависимость  $s_{fz}$  от относительной ширины "пустого" интервала для исходной кривой 20:1:20 ( $\sigma_V=0.001$  мл,  $\sigma_{pH}=0.001$  ед.  $pH$ ,  $c_{HA}=5 \times 10^{-4}$  М):  $\circ$  – ВНЛР;  $\Delta$  – ПНЛР.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что предлагаемый метод можно использовать для прогнозирования воспроизводимости параметров кривой титрования. его достоинством является возможность оптимизации условий титриметрического эксперимента при отсутствии повторных титрований

## Список литературы

1. Кропотов В.А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциметрического титрования: теоретический аспект // Ученые записки Таврического национального университета. – 2006. – Т. 19 (58). № 2. – С. 104-110.
2. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. – М.: Мир, 1979. – 349 с.
3. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах. – В кн.: Математические задачи химической термодинамики. – М.: Новосибирск. Наука. 1985. – С. 219-226.
4. De Stefano C., Princi P., Rigano C., Sammartano S. Computer analysis of equilibrium data in solution. ESAB2M: an improved version of the ESAB program // Ann. Chim. Rome. – 1987. – V. 77. – P. 643.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – 534 с.
6. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых кислотно-основного титрования логарифмическими зависимостями // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т.53. № 7. – С. 725-728.
7. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых потенциметрического титрования логарифмическими зависимостями. Факторы, влияющие на точность кислотно-основного титрования // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т.54. № 2. – С. 148-152.

*Кропотов В.А. Прогнозування випадкових похибок параметрів кривої потенціометричного титрування: титрування сильної кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2007. – Т. 20 (59). – № 2. – С. 108-120.*

Метод, запропонований автором для прогнозування невизначеностей параметрів кривої потенціометричного титрування, порівнюється із двома звичайними методами, такими як повторні титрування та сума квадратів відхилення. Як показано у випадку титрування сильної кислоти, цей метод має значні переваги при плануванні оптимального експерименту.

**Ключові слова:** Потенціометричне титрування, прогнозування похибок, титрування сильної кислоти

*Kropotov V. A. Prediction of random errors of a potentiometric titration curve parameters: strong acid titration // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2007. – V.20 (59). – № 2. – P. 108-120.*

The method proposed by author for prediction of parameter uncertainties of potentiometric titration curve is compared to two conventional approaches, such as rotation titration and the sum-of-squared residuals. As it is demonstrated in case of strong acid titration, the method has significant advantages for designing an optimal experiment.

**Keywords:** Potentiometric titration, error prediction, strong acid titration

*Поступило в редакцію 30.05.2007 г.*