

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006. № 2. С. 104-110.

УДК 543.257:681.142.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Кропотов В.А.

Потенциометрическое титрование получило широкое применение как метод исследования химического равновесия и анализа растворов. Значения искомых величин – параметров кривой титрования обычно находят методом наименьших квадратов (см., например, [1 – 5]). Мерой их надежности (точности) служат стандартные отклонения, которые чаще всего оценивают следующими двумя способами (методами).

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

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

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.

При достаточно большом числе повторных титрований этот способ является самым надежным [5]. Он позволяет учесть случайные погрешности всех повторяющихся этапов совокупного процесса титрования. Вместе с тем, из-за значительных затрат времени, его в основном применяют в лабораторных исследованиях.

Более распространен второй способ [1 – 5], основанный на вычислении $\sigma_{U_i}^2$ из суммы квадратов отклонений $Q = \sum_j \phi_j (\hat{E}_j - E_j)^2$, согласно формуле

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

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

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

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ

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

$$\frac{1}{\phi_j} = \sigma_{E_j}^2 \approx \sigma_E^2 + \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2; \quad (3)$$

σ_E^2 и σ_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 ϕ_j рассчитывают по формуле (3), далее будем называть взвешенной нелинейной регрессией (ВНЛР).

Второй способ в отличие от первого принимает во внимание только погрешности, возникающие на этапе добавления титранта: он не учитывает, например, разброс в размерах проб, взятых на титрование. Следствием этого могут быть заниженные оценки стандартных отклонений параметров, в частности, конечной точки титрования [6].

Общим недостатком рассматриваемых выше способов является отсутствие возможности дифференцировать воздействие погрешностей исходных данных (E или pX и V) на рассчитываемые оценки параметров, что в отдельных случаях может затруднить планирование оптимальных условий титрования.

Ранее [7, 8] автором были предложены приближенные математические соотношения, позволяющие дифференцировать воздействие погрешностей исходных данных (E и V) на рассчитываемые параметры кривых титрования. С их помощью удалось объяснить наблюдаемые закономерности распространения случайных погрешностей измерения в потенциометрическом титровании. Но, из-за довольно грубых допущений, принятых в них, они применимы только для полукачественной оценки стандартных отклонений рассчитываемых параметров.

Целью данного исследования является разработка усовершенствованного варианта метода [7, 8], который дает возможность получить более надежную оценку погрешностей параметров кривой титрования. Как следствие, он может быть использован для планирования оптимальных условий титрования, в зависимости от поставленной задачи исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обозначим истинные, в общем случае неизвестные, значения параметров через U_i^* ($i=1, 2, \dots, m$), а соответствующие им значения потенциала (pX) через E^* . Тогда в окрестности U_i^* значение потенциала в j -й точке кривой титрования можно рассчитать по приближенной формуле

$$E_j = E_i^* + \sum_i \frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \Delta U_i,$$

где $\Delta U_i = U_i - U_i^*$.

В соответствии с этим, для Q в области минимума имеем

$$Q = \sum_j \phi_j \left(\bar{E}_j - E_j^* - \sum_i \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \right) \Delta U_i \right)^2. \quad (4)$$

Если по какой-либо причине в точке минимума Q хотя бы одна из величин U_i будет отличаться от своего истинного значения, то в общем случае это может привести к смещению оценок и других параметров. Смещение ΔU_h параметра U_h ($h=1, 2, \dots, m$) при заданных отклонениях $\Delta U_{i=h}$ других параметров можно найти из условия равенства нулю производной

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta U_h} = -2 \sum_j \phi_j \left(\bar{E}_j - E_j^* - \sum_i \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \right) \Delta U_i \right) \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right).$$

Отсюда для ΔU_h , получаем

$$\begin{aligned} \Delta U_h &= \frac{\sum_j \phi_j \left(\bar{E}_j - E_j^* \right) \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)}{\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)^2} - \frac{\sum_j \left[\sum_{i=h} \phi_j \left(\frac{\partial E_i^*}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right) \Delta U_i \right]}{\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)^2} = \\ &= \frac{\sum_j \phi_j \left(\bar{E}_j - E_j^* \right) \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)}{\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)^2} - \frac{\sum_{i=h} \left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right) \right] \Delta U_i}{\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Из данного уравнения видно, что значение U_h не зависит от значения U_i , только тогда, когда

$$\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right) = 0.$$

В противном случае оба параметра U_h и U_i будут взаимозависимыми.

Примем, что источником отклонений параметров от истинных значений являются только случайные погрешности измерения E и дозирования объема титранта, независимые и подчиняющиеся нормальному закону распределения. Тогда для дисперсии U_h из (5) имеем

$$\sigma_{U_h}^2 = \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)^2 \sigma_{E_j}^2 + \sum_{i=h} \left[\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right) \right]^2 \sigma_{U_i}^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right)^2 \right]^2} \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что дисперсию U_i можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\sigma_{U_i}^2 = (\sigma'_{U_i})^2 + (\sigma''_{U_i})^2,$$

где первое слагаемое

$$(\sigma'_{U_i})^2 = \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \right)^2 \sigma_{E_j}^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2}$$

отражает непосредственное воздействие погрешностей измерения на U_i . Второе слагаемое

$$(\sigma''_{U_i})^2 = \frac{\sum_{h \neq i} \left[\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right) \right]^2 \sigma_{U_h}^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \quad (7)$$

учитывает взаимное влияние погрешностей параметров вследствие их корреляции.

Выражения (6) составляют линейную систему уравнений

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

решением которой являются искомые дисперсии параметров. В уравнениях (8) $A_{ii}=1$,

$$A_{ih} = -\frac{\left[\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j^*}{\partial U_h} \right) \right]^2}{\left[\sum_i \phi_j \left(\frac{\partial E_j^*}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \quad (i \neq h). \quad (9)$$

Из формулы (9) видно, что коэффициенты взаимного влияния A_{hi} и A_{ih} в общем случае не равны друг другу, т.к. содержат разные знаменатели.

С целью облегчения анализа факторов, влияющих на распространение случайных погрешностей в титровании, величину $\sigma_{U_i}^2$ удобно записать в виде

$$\sigma_{U_i}^2 = (\sigma_{U_i}^E)^2 + (\sigma_{U_i}^R)^2 = (k_{U_i}^E)^2 \sigma_E^2 + (k_{U_i}^R)^2 \sigma_R^2. \quad (10)$$

где $(\sigma_{U_i}^E)^2$ и $(\sigma_{U_i}^r)^2$ - компоненты дисперсии $\sigma_{U_i}^2$, связанные с σ_E^2 и σ_r^2 соответственно; $k_{U_i}^E$ и $k_{U_i}^r$ – общие коэффициенты "передачи" случайных погрешностей потенциала и дозирования объема титранта.

Дисперсии $(\sigma'_{U_i})^2$ также удобно представить в виде двух слагаемых, подобно (10),

$$\begin{aligned} (\sigma'_{U_i})^2 &= \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2 \sigma_{E_j}^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} = \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2 \left[\sigma_E^2 + \left(\frac{\partial E^*_j}{\partial V} \right)^2 \sigma_r^2 \right]}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} = \\ &= \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \sigma_E^2 + \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \frac{\partial E^*_j}{\partial V} \right)^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E^*_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \sigma_r^2 = \\ &= (g_{U_i}^E)^2 \sigma_E^2 + (g_{U_i}^r)^2 \sigma_r^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где коэффициенты $g_{U_i}^E$ и $g_{U_i}^r$ отражают степень непосредственного воздействия погрешностей исходных данных на U_i .

Подстановка в уравнение (8) $\sigma_{U_i}^2$ из (10) и $(\sigma'_{U_i})^2$ из (11) приводит к двум системам линейных уравнений:

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

и

$$\begin{aligned} A_{11}(k_{U_1}^r)^2 + A_{12}(k_{U_2}^r)^2 + \dots + A_{1m}(k_{U_m}^r)^2 &= (g_{U_1}^r)^2, \\ A_{21}(k_{U_1}^r)^2 + A_{22}(k_{U_2}^r)^2 + \dots + A_{2m}(k_{U_m}^r)^2 &= (g_{U_2}^r)^2, \\ &\vdots \\ A_{m1}(k_{U_1}^r)^2 + A_{m2}(k_{U_2}^r)^2 + \dots + A_{mm}(k_{U_m}^r)^2 &= (g_{U_m}^r)^2, \end{aligned} \quad (13)$$

решениями которых соответственно будут $(k_{U_i}^E)^2$ и $(k_{U_i}^r)^2$.

Полученные соотношения показывают, что точность определения параметров кривой титрования зависит как от прямого (непосредственного), так и косвенного (опосредованного) воздействия на них погрешностей исходных данных.

Прямое воздействие исходных погрешностей характеризуется коэффициентами \mathbf{g}_U^E и \mathbf{g}_U^I . Значения этих коэффициентов тем меньше, чем больше по абсолютной величине значения производных dE/dU_i и меньше значения производных dE/dV (см. уравнение (11)).

Косвенное воздействие погрешностей измерения определяется коэффициентами A_{hi} , т.е. значениями произведений $dE/dU_i \times dE/dU_h$ (см. формулу (9)). Чем шире интервал объема титранта V , в котором эти произведения отличны от нуля, тем сильнее выражено косвенное влияние погрешностей измерения на \bar{U}_h и \bar{U}_i .

Общее воздействие погрешностей измерения на рассчитываемые оценки параметров кривой титрования задается коэффициентами \mathbf{k}_U^E и \mathbf{k}_U^I . Из выражений (9) – (13) следует, что при обработке данных титрования ПНЛР коэффициенты \mathbf{k}_U^E и \mathbf{k}_U^I зависят от числа и расположения точек на кривой титрования, но не зависят от отношения σ_E/σ_V . Это делает возможным их оценку по эмпирической зависимости $\sigma_{U_i}^2$ от σ_E^2 и σ_V^2 с помощью уравнения (10). Однако в случае использования ВНЛР величины \mathbf{k}_U^E и \mathbf{k}_U^I зависят также и от отношения σ_E/σ_V и, как следствие, расчет их значений по зависимости (10) становится некорректным.

Необходимо отметить, что вывод приведенных выше уравнений базируются на определенных допущениях. Это означает, что найденные значения дисперсий параметров (коэффициентов передачи погрешностей) следует рассматривать только как некоторые приближения, степень близости которых к истинным значениям будет определяться тем, насколько выполняются принятые допущения. Следует также учитывать, что во всех практических расчетах будут использоваться не истинные значения параметров, а их оценки.

ВЫВОДЫ

Описан метод (способ) прогнозирования случайных погрешностей рассчитываемых параметров кривой потенциометрического титрования по известным случайным погрешностям исходных данных. Он, как и классический метод, основанный на использовании суммы квадратов отклонений, не требует проведения повторных титрований. По сравнению с последним этот метод имеет два достоинства, а именно:

- 1) позволяет дифференцировать воздействие погрешностей измеряемых величин (V , E) на оцениваемые параметры кривой титрования;
- 2) позволяет оценить не только прямое, но и косвенное (вследствие корреляции параметров) воздействие погрешностей измерения на результаты титрования;
- 3) позволяет оценить не только прямое, но и косвенное (вследствие корреляции параметров) воздействие погрешностей измерения на результаты титрования;

Обе эти особенности играют важную роль при выборе оптимальных условий титрования, когда оцениваемые погрешности параметров имеют минимальные значения.

Следует также отметить, что при обработке реальных (натурных) титрований предлагаемый метод оценивания погрешностей параметров может приводить к результатам, значимо отличающимся от результатов, получаемых из суммы квадратов отклонений. Это связано с тем, что уравнения (8 – 13) принимают во внимание только погрешности измерения E и V . Сумма же квадратов отклонений чувствительна не только к погрешностям измерения, но и к адекватности модели титрования. К тому же на нее влияют систематические погрешности, прямо или косвенно зависящие от добавленного объема титранта. Одним из источников таких систематических погрешностей могут быть редко учитываемые на практике колебания температуры титруемого раствора (обычно в пределах ± 0.1 °C). Согласно приближенному анализу, вклад этой разновидности погрешности в сумму квадратов отклонений может быть сопоставим с вкладом случайной погрешности измерения E . Таким образом, уравнения (8 – 13) дают только нижнюю границу возможных случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования.

Список литературы

1. Хартли Ф., Бёргес Л., Олкок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир. 1983. – 360 с.
2. 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.
3. 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.
4. Джонсон К. Численные методы в химии. – М.: Мир. 1983. – 504 с.
5. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. – М.: Мир. 1979. – 349 с.
6. Марьянов Б.М., Пронин В.А. Применение ЭВМ для обработки данных потенциометрического титрования при определении серебра в медеэлектролитных шламах // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 39. № 9. – С. 1625-1629.
7. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Факторы, влияющие на точность кислотно-основного титрования // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т.54. № 2. – С. 148-152.
8. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Прогнозирование случайных погрешностей параметров титрования // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т.55. № 5. – С. 500-504.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.