

## АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЛОГАРИФМИЧЕСКИМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ: ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

Кропотов В. А., кандидат химических наук, доцент

В последнее время для обработки потенциометрических титрований на ЭВМ применяют в основном две группы методов. Методы первой из них основываются на аппроксимации кривой титрования многочленами и нахождении ее точки перегиба [1-3]. Так как многочленная аппроксимация не имеет физического смысла, она может быть использована для прецизионной оценки точки эквивалентности только тогда, когда точка перегиба теоретически совпадает с точкой эквивалентности. С другой стороны, простота и универсальность аппроксимационного подхода в сочетании с минимумом вычислений делает его привлекательным средством исследования кривых титрования различной природы.

Другую группу составляют методы (см., например, [4-9]), базирующиеся на уравнениях материального баланса и законе действия масс. Решая главную задачу титриметрии - определение с высокой точностью конечной точки титрования, эти и другие подобные им методы все же имеют некоторые недостатки. Наиболее существенными из них, на наш взгляд, могут быть:

1. Ориентация метода на определенный тип реакции титрования.
2. Использование для определения конечной точки титрования только части данных (области до точки эквивалентности или после нее).
3. Расчет константы равновесия даже в том случае, когда он ухудшает схожимость вычислений.

Использование для аппроксимации кривой титрования зависимостей, параметры которых имеют определенный физический смысл, позволяет сохранить достоинства и свести к минимуму недостатки методов обеих групп. Такими зависимостями при аппроксимации большинства кривых титрования с одной точкой эквивалентности независимо от типа химической реакции могут быть логарифмические зависимости вида:

$$L_1 = a_1 + b_1 \lg \left[ \frac{c_1(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 b_1 \lg \left[ \frac{c_1 V}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (1)$$

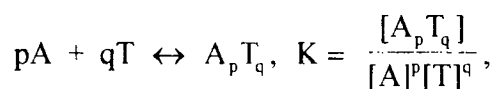
$$L_2 = a_2 + b_2 \lg \left[ \frac{c_1(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 b_2 \lg \left[ \frac{c_1 V_e}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (2)$$

где  $V_0$  - начальный объем титруемого раствора;  $V$  - добавленный объем титранта;  $V_e$  - объем титранта, соответствующий точке эквивалентности;  $c_1$  - концентрация титранта. Величины  $x_i$  представляют собой поправки, учитывающие обратимость реакции титрования. Коэффициенты (параметры)  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $w_i$  включают в себя все постоянные в условиях титрования величины и зависят от стехиометрии и природы реакции титрования, а также от того, к какому из реактантов обратим электрод.

Зависимости (1) и (2) являются математическим обобщением эмпирических уравнений Нернста с учетом условий материального баланса и закона действия масс для различных типов титрования. Зависимость (1) предназначена для приближения данных до точки эквивалентности, зависимость (2) - за точкой эквивалентности; точкой сопряжения зависимостей является точка эквивалентности.

**Физический смысл параметров.** Физический смысл параметров  $a_i$ ,  $b_i$  и  $w_i$  можно установить, если рассмотреть конкретные реакции титрования.

В случае титрования по реакции присоединения



где А - определяемое вещество; Т - титрант; К - константа равновесия; р, q - стехиометрические коэффициенты, выражения для равновесных концентраций компонентов до точки эквивалентности имеют следующий вид:

$$[A] = \frac{p}{q} \left[ \frac{c_t(V_c - V)}{V_0 + V} + x_1 \right],$$

$$[T] = x_1 = \sqrt[q]{\frac{1 \left( \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1 \right)}{\left\{ \frac{p}{q} \left[ \frac{c_t(V_c - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] \right\}^p K}},$$

$$[A_p T_q] = \frac{1}{q} \left( \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1 \right).$$

За точкой эквивалентности справедливы соотношения

$$[A] = \frac{p}{q} x_2 = \sqrt[q]{\frac{1 \left( \frac{c_t V_c}{V_0 + V} - x_2 \right)}{\left[ \frac{c_t(V - V_c)}{V_0 + V} + x_2 \right]^q K}},$$

$$[T] = \frac{c_t(V - V_c)}{V_0 + V} + x_2,$$

$$[A_p T_q] = \frac{1}{q} \left( \frac{c_t V_c}{V_0 + V} - x_2 \right).$$

Если индикаторный электрод реагирует на определяемое вещество согласно эмпирическому уравнению Нернста

$$E = E^{0'} + S \lg[A],$$

где  $E^{\circ}$  - реальный потенциал электрода:  $S$  - крутизна электродной функции, то для его потенциала соответственно до и после точки эквивалентности из приведенных выше соотношений, получим:

$$E = E^{\circ'} + S \lg\left(\frac{p}{q}\right) - S \lg\left[\frac{c_t(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1\right],$$

$$E = E^{\circ'} + \frac{S}{p} \lg\left(\frac{1}{q}\right) - \frac{S}{p} \lg K + \frac{S}{p} \lg\left[\frac{c_t V_e}{V_0 + V} - x_2\right] - S \frac{q}{p} \lg\left[\frac{c_t(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2\right].$$

Из этих выражений и уравнений (1) и (2) следует, что

$$a_1 = E^{\circ'} + S \lg\left(\frac{p}{q}\right), \quad b_1 = S, \quad w_1 = 0,$$

$$a_2 = E^{\circ'} + \frac{S}{p} \lg\left(\frac{1}{q}\right) - \frac{S}{p} \lg K, \quad b_2 = -S \frac{q}{p}, \quad w_2 = -\frac{1}{q}.$$

В том случае, когда индикаторный электрод обратим к титранту, из тех же условий материального баланса и уравнения

$$E = E^{\circ''} + S \lg[T],$$

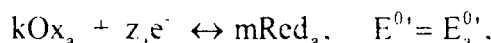
для параметров  $a$ ,  $b$  и  $w$ , имеем:

$$a_1 = E^{\circ''} + \frac{S}{q} \lg\left(\frac{1}{q}\right) - S \frac{p}{q} \lg\left(\frac{p}{q}\right) - \frac{S}{q} \lg K, \quad b_1 = -S \frac{p}{q}, \quad w_1 = -\frac{1}{p}.$$

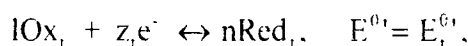
$$a_2 = E^{\circ''}, \quad b_2 = S, \quad w_2 = 0.$$

В частном случае титрования по реакции присоединения - осадительном титровании оба множителя  $w_i$  равны нулю.

В окислительно-восстановительном титровании потенциал электрода до точки эквивалентности определяется отношением равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм титруемой пары



а за ней - отношением концентраций окисленной и восстановленной форм титранта



При титровании  $Red_a$  окислителем  $Ox_t$ , если предположить, что количества  $Ox_a$  и  $Red_t$ , образующиеся благодаря взаимодействию реагентов с растворенным кислородом, молекулами воды и примесями, присутствующими в растворах, пренебрежимо малы и использовать принципы, изложенные в работе [10], для равновесных концентраций реактантов до точки эквивалентности получим:

$$[\text{Red}_a] = \frac{mz_t}{lz_a} \left[ \frac{c_t(V_c - V)}{V_0 + V} + x_1 \right],$$

$$[\text{Ox}_a] = \frac{kz_t}{lz_a} \left( \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1 \right),$$

$$[\text{Red}_t] = \frac{n}{l} \left( \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1 \right),$$

$$[\text{Ox}_t] = x_1.$$

За точкой эквивалентности равновесные концентрации компонентов окислительно-восстановительного равновесия будут равны:

$$[\text{Red}_a] = \frac{mz_t}{lz_a} x_2,$$

$$[\text{Ox}_a] = \frac{kz_t}{lz_a} \left( \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_2 \right),$$

$$[\text{Red}_t] = \frac{n}{l} \left( \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_2 \right),$$

$$[\text{Ox}_t] = \frac{c_t(V - V_t)}{V_0 + V} + x_2.$$

В соответствии с этим из уравнений Нернста для потенциала окислительно-восстановительного электрода до и после точки эквивалентности соответственно, имеем

$$a_1 = E_a^{0'} + \frac{S}{z_a} \lg \left( \frac{kz_t}{lz_a} \right) - m \frac{S}{z_a} \lg \left( \frac{mz_t}{lz_a} \right), \quad b_1 = -m \frac{S}{z_a}, \quad w_1 = -\frac{k}{m},$$

$$a_2 = E_t^{0'} - m \frac{S}{z_t} \lg \left( \frac{n}{l} \right), \quad b_2 = l \frac{S}{z_t}, \quad w_2 = -\frac{n}{l}.$$

где  $S = 2,303RT/F$ .

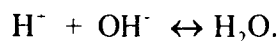
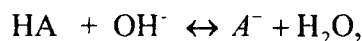
При титровании  $\text{Ox}_a$  восстановителем  $\text{Red}_t$  для величин  $a$ ,  $b$  и  $w$  аналогичным способом получим

$$a_1 = E_a^{0'} + k \frac{S}{z_a} \lg \left( \frac{kz_t}{nz_a} \right) - m \frac{S}{z_a} \lg \left( \frac{mz_t}{nz_a} \right), \quad b_1 = k \frac{S}{z_a}, \quad w_1 = -\frac{m}{k},$$

$$a_2 = E_t^{0'} + l \frac{S}{z_t} \lg \left( \frac{l}{n} \right), \quad b_2 = -n \frac{S}{z_t}, \quad w_2 = -\frac{l}{n}.$$

Таким образом, в окислительно-восстановительном титровании в отличие от титрования по реакции присоединения оба множителя  $w_i$  всегда отличны от нуля.

В кислотно-основном титровании изменение потенциала электрода в общем случае определяется не одной, а двумя главными реакциями, например,



Отсюда для слабой кислоты изменение концентраций компонентов до точки эквивалентности будет описываться уравнениями

$$[\text{HA}] = \frac{c_1(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1,$$

$$[\text{A}^-] = \frac{c_1V}{V_0 + V} - x_1,$$

$$[\text{OH}^-] = x_1 + [\text{H}^+] = \frac{\frac{c_1V}{V_0 + V} - x_1}{\left[ \frac{c_1(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] K}.$$

За точкой эквивалентности условия материального баланса будут выглядеть так:

$$[\text{HA}] = x_2 + [\text{H}^+] = \frac{\frac{c_1V_e}{V_0 + V} - x_2 + [\text{H}^+]}{\left[ \frac{c_1(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2 \right] K},$$

$$[\text{A}^-] = \frac{c_1V_e}{V_0 + V} - x_2 + [\text{H}^+],$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_1(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2.$$

где  $K = K_a/K_w$ ;  $K_a$  - константа диссоциации кислоты;  $K_w$  - ионное произведение воды.

Если теперь учесть, что индикаторный электрод в кислотно-основном титровании чувствителен к иону водорода, то из выражения для его потенциала и уравнений материального баланса до и после точки эквивалентности для титрования слабой кислоты получаем

$$a_1 = E^{0'} + \text{Slg}K_w + \text{Slg}K, \quad b_1 = S, \quad w_1 = -1,$$

$$a_2 = E^{0'} + \text{Slg}K_w, \quad b_2 = -S, \quad w_2 = 0.$$

В случае титрования слабого основания  $a_1$ ,  $b_1$  и  $w_1$  будут равны

$$a_1 = E^{0'} - \text{Slg}K, \quad b_1 = -S, \quad w_1 = -1,$$

$$a_2 = E^{0'}, \quad b_2 = S, \quad w_2 = 0,$$

где  $K = K_b/K_w$ ;  $K_b$  - константа диссоциации основания.

При титровании сильных кислот и оснований множитель  $w_1$ , как и множитель  $w_2$ , равен нулю. Из этого следует, что множитель  $w_1$  можно рассматривать в кислотно-основном титровании в качестве критерия силы титруемого электролита.

Таким образом, в любом из рассмотренных выше титрований параметры логарифмических зависимостей (1) и (2) имеют конкретный теоретический смысл: параметры  $a$ , включают в себя константы равновесия и/или реальные потенциалы индикаторных электродов, множители  $b_i$  - крутизну электродной функции, зарядовые числа (в окислительно-восстановительном титровании) и стехиометрические коэффициенты. Множители  $w$ , зависят только от стехиометрических коэффициентов.

**Расчет поправок.** Выражения для расчета поправок  $x_i$  можно получить из тех же условий материального баланса. Для этого необходимо в титровании по реакции присоединения и кислотно-основном титровании выразить константу равновесия через параметры  $a_i$ ,  $b_i$  и  $w_i$  и подставить в соответствующие выражения материального баланса, а в окислительно-восстановительном титровании в равенство

$$E_a^{0'} + \frac{S}{z_a} \lg \frac{[Ox_a]^k}{[Red_a]^m} = E_t^{0'} + \frac{S}{z_t} \lg \frac{[Ox_t]^l}{[Red_t]^n}$$

подставить значения равновесных концентраций соответствующих компонентов. После небольших математических преобразований полученных выражений, для поправок  $x_i$  будем иметь:

$$\lg(x_1 - h[H^+]) = \frac{a_1 - a_2}{b_2} + \frac{b_1}{b_2} \lg \left[ \frac{c_t(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + (w_1 \frac{b_1}{b_2} - w_2) \lg \left[ \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (3)$$

$$\lg(x_2 + h[H^+]) = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2 \right] + (w_2 \frac{b_2}{b_1} - w_1) \lg \left[ \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_2 - h[H^+] \right], \quad (4)$$

где  $h = w_1$  при титровании слабых кислот и оснований; в остальных случаях  $h$  равно нулю. При титровании оснований уравнениях (3) и (4) величины  $[H^+]$  следует заменить на  $[OH^-]$ .

**Схема обработки данных титрования.** Простота и независимость структуры основных расчетных соотношений (1) - (4) от природы реакции титрования позволяет разработать достаточно универсальный и эффективный алгоритм прецизионного определения точки эквивалентности без обязательного вычисления константы равновесия. При этом предполагается, что ионная сила титруемого раствора и другие факторы, изменяющие в процессе титрования форму кривой, остаются постоянными.

При обработке экспериментальных данных обычно бывает известна не только стехиометрия реакции титрования, но и крутизна электродной (градуировочной) функции, что позволяет заранее рассчитать значения множителей  $b_i$  и  $w_i$ . Вследствие этого данным титрования необходимо определять только  $V_e$  и  $a_i$ .

Грубая оценка  $V_e$  может быть получена либо как точка максимального наклона кривой титрования, либо по методу Грана [11]. Далее с помощью этой оценки по двум точкам (одна из них должна быть расположена в области до точки эквивалентности, а другая - за точкой эквивалентности) и уравнениям (1), (2), предполагая поправки  $x_i$  пренебрежимо малыми, можно найти начальные приближения параметров  $a_1$  и  $a_2$ . Дальнейшее уточнение искомых величин, учитывая погрешности измерения, следует проводить минимизацией суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{j=1}^M (E_j - L_{1,j})^2 + \sum_{j=M+1}^N (E_j - L_{2,j})^2,$$

где  $M$  и  $N$  - число точек до точки эквивалентности и общее число точек на кривой титрования соответственно.

При обработке кислотно-основного титрования необходимо иметь в виду, что кислоты и основания средней силы даже не в очень разбавленных растворах могут вести себя как сильные. Это означает, что значение множителя  $w_1$ , являющегося критерием силы титруемого электролита, в общем случае следует устанавливать по кривой титрования вместе с  $a_1$ ,  $a_2$  и  $V_e$ . Однако знание крутизны электродной функции позволяет установить значение коэффициента  $w_1$  более простым способом. Достаточно сравнить наблюдаемое изменение потенциала (рН) при добавлении объема титранта ( $V < V_e$ ) с ожидаемым, рассчитанным для того же объема титранта в предположении, что кислота (основание) является сильной. Если обе величины в пределах ошибки измерения совпадают, то титруемый электролит следует считать сильным и принять  $w_1 = 0$ ; в противном случае он является слабым и  $w_1 = -1$ .

**Экспериментальная проверка.** Возможность использования логарифмической аппроксимации для прецизионной оценки точки эквивалентности в потенциометрическом титровании проверяли обработкой кривых титрования модельных растворов различных веществ стандартными растворами титрантов. Минимизацию функционала  $Q$  проводили методом Пауэлла [12].

Было установлено, что независимо от природы реакции титрования, число итераций, необходимое для получения конечных результатов, обычно не превышало 5. Относительные стандартные отклонения средних значений конечных точек титрования  $S_r$ , вычисленные по трем титрованиям, как правило, были меньше 0,1 %. Значения  $V_e$  уже после уточнения при начальных приближениях  $a_1$ ,  $a_2$  имели высокую правильность и неплохую воспроизводимость ( $S_r = 0,3$  %). Все последующие вычисления были в основном связаны с уточнением величин  $a_1$  и  $a_2$ . Поэтому если титрование проводится в аналитических целях, критерий окончания вычислений в итерационном цикле можно применять только для объема  $V_e$ . Благодаря этому, есть возможность существенно (примерно в 10 раз) сократить время обработки экспериментальных данных без сильного снижения точности определения конечной точки титрования. В том случае, когда титрование используют для определения константы равновесия или реального потенциала электрода (обе эти ха-

рактеристики могут быть вычислены из параметров  $a_1$  и  $a_2$ ) критерий окончания вычислений должен быть применен ко всем искомым величинам.

В случае обработки потенциометрических данных с включением в оптимизацию множителя  $b_1$  (величина  $b_2$  связана с  $b_1$  через стехиометрические коэффициенты), что отвечает титрованию с неградуированным электродом, рассчитанные значения  $V_e$  и  $b_1$  согласуются с величинами, соответственно вычисленными из условий для точек эквивалентности и градуировочных прямых. Однако при этом сильно возрастает время, затрачиваемое на вычисления. Из-за этого в общем случае обработку данных с оптимизацией  $b_1$  нельзя признать рациональной.

#### Литература.

- 1 Kucharowski R., Kluge W. // Z. anal. Chem. 1986. В. 323. S. 123.
2. Hazi J., Daruhazi I., Pinter O., Szakaly Zs. // Mikrochim. acta. 1986. V. 2. N 1-6. P. 379.
3. Glatter O., Greschonig H. // Mikrochim. acta. 1986. V. 2. N 1-6. P. 389.
4. Мигдли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. -М.: 1980, 578 с.
5. Briggs T.N., Stuehr J.E.// Anal. Chem. 1974. V.46. N.11. P.1517.
6. Марьянов Б.М. В кн: Математические проблемы химической термодинамики. -Новосибирск.: Наука, 1980. с.91.
7. Кропотов В.А.// Журн. аналит. химии. 1989. Т.44. В.9 С.1573.
8. Jagner D., Aren K.// Anal. Chim. Acta. 1971. V.57. P.185.
9. Isbell A.F., Pescok Jr.R.L., Davies R.H., Purnell J.H.// Anal. Chem. 1973. V.45. P.2363.
10. Кропотов В.А.// Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. N. 2. С. 233.
11. Gran G.// Analyst. 1952. V. 77. P.661.
12. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.