

УДК 543.257:681.142.2

## АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЛОГАРИФМИЧЕСКИМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ. ОБРАБОТКА ТИТРОВАНИЯ ДВУХОСНОВНОЙ КИСЛОТЫ КАК СМЕСИ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ.

Кропотов В.А.<sup>1</sup>

*Описана логарифмическая аппроксимация кривых титрования двухосновных кислот как смеси одноосновных кислот. Показана возможность применения данного подхода для прецизионной оценки точек эквивалентности. Относительная погрешность конечных точек титрования зависит от размера скачков, варианта обработки потенциометрических данных и находится в пределах 0,1 - 1%.*

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, точка эквивалентности, логарифмические зависимости

Традиционный подход при прецизионной оценке точек эквивалентности потенциометрического титрования двух- и более основных кислот базируется на написании соответствующих уравнений материального баланса, закона действия масс и последующем их использовании в обработке экспериментальных данных (см., например, [1-6]).

Другой подход менее известен и состоит том, что многоосновную кислоту при обработке ее кривой титрования рассматривают как смесь одноосновных кислот [7]. Другими словами, кривую титрования многоосновной кислоты обрабатывают по схеме вычислений, вытекающей из базовых уравнений для смеси одноосновных кислот.

В настоящее время второй подход находит применение при анализе сложных кислотно-основных систем [8], содержащих полиэлектролиты, однако его аналитические возможности до сих пор остаются не исследованными.

В данной работе представлены результаты такого исследования на примере обработки кривых титрования двухосновных кислот различной силы с помощью логарифмических зависимостей. При этом предполагается, что ионная сила титруемого раствора при добавлении титранта остается практически неизменной.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

При титровании двухосновной кислоты будут справедливы следующие основные соотношения:

$$\frac{(c_{MeHA} + c_{H_2A})V_0}{V_0 + V} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \quad (1)$$

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии

$$\frac{c_{MeHA}V_0 + c_tV}{V_0 + V} = [Me^+], \quad (2)$$

$$[Me^+] + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-], \quad (3)$$

где  $c_{H_2A}$  – исходная концентрация кислоты  $H_2A$ ;  $c_{MeHA}$  – исходная концентрация ее кислой соли;  $c_t$  – концентрация титранта (сильного основания);  $V_0$  – начальный объем титруемого раствора;  $V$  – добавленный объем титранта.

Точки эквивалентности можно определить так:

$$c_{H_2A}V_0 = c_tV_{e1}, \quad (4)$$

$$(c_{MeHA} + 2c_{H_2A})V_0 = c_tV_{e2}. \quad (5)$$

Если раствор двухосновной кислоты трактуют как раствор двух одноосновных кислот, то должны выполняться равенства

$$c_{MeHA} + c_{H_2A} = c_{MeA^I} + c_{HA^I} = c_{HA^{II}}, \quad (6)$$

$$c_{MeHA} = c_{MeA^I}, \quad (7)$$

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] = [A^{I-}] + [A^{II-}], \quad (8)$$

(где  $c_{HA^I}$  и  $c_{HA^{II}}$  – исходные концентрации гипотетических одноосновных кислот  $HA^I$  и  $HA^{II}$  соответственно;  $c_{MeA^I}$  – исходная концентрация соли  $MeA^I$ ) которые следуют из уравнений (1) – (5).

Константы диссоциации  $K_a^I$  и  $K_a^{II}$  кислот  $HA^I$  и  $HA^{II}$  соответственно можно рассчитать по формулам:

$$K_a^I = \frac{K_{a1} + \sqrt{K_{a1}(K_{a1} - 4K_{a2})}}{2}, \quad (9)$$

$$K_a^{II} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_a^I}, \quad (10)$$

где  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  – последовательные константы диссоциации двухосновной кислоты  $H_2A$ . Данные формулы можно получить из уравнения (8).

Из выражения (9) следует, что трактовка двухосновной кислоты как смеси двух одноосновных кислот возможна только при выполнении условия

$$K_{a1} \geq 4K_{a2} \quad (11)$$

(по определению любая константа равновесия является положительной величиной).

Согласно литературным данным [9], условие (11) выполняется всегда, что означает возможность описания любой двухосновной кислоты как смеси двух одноосновных кислот.

Логарифмические зависимости, предназначенные для аппроксимации кривой титрования смеси двух одноосновных кислот, выглядят так:

$$L_1 = a_1 + b_1 \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 b_1 \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (12)$$

$$L_2 = a_2 + b_2 \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 b_2 \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (13)$$

$$L_3 = a_3 + b_3 \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] + w_3 b_3 \lg \left[ \frac{c_t V_{e2}}{V_0 + V} - x_3 \right], \quad (14)$$

где

$$a_1 = E^{0I} + S \lg K_a^I, \quad b_1 = S, \quad w_1 = -1,$$

$$a_2 = E^{0I} + S \lg K_a^{II}, \quad b_2 = S, \quad w_2 = -1,$$

$$a_3 = E^{0I} + S \lg K_w, \quad b_3 = -S, \quad w_3 = 0$$

$E^{0I}$  – реальный потенциал индикаторного электрода,  $S$  – крутизна его электродной функции;  $K_w$  – ионное произведение воды при измерении потенциала и

$$a_1 = -\lg K_a^I, \quad b_1 = -1, \quad w_1 = -1,$$

$$a_2 = -\lg K_a^{II}, \quad b_2 = -1, \quad w_2 = -1,$$

$$a_3 = -\lg K_w, \quad b_3 = 1, \quad w_3 = 0$$

при измерении pH;  $V^1$  – объем титранта, отвечающий содержанию соли  $MeA^I$  (т.е.  $MeHA$ ) в титруемом растворе. Если раствор содержит примесь сильной кислоты,  $V^1$  имеет отрицательное значение.

Уравнение (12) предназначено для приближения кривой титрования до 1-й точки эквивалентности, уравнение (13) – между 1-й и 2-й точками эквивалентности, а уравнение (14) – за 2-й точкой эквивалентности. Точками сопряжения зависимостей  $L_i$  служат соответственно 1-ая и 2-ая точки эквивалентности. В том случае, когда кислота  $HA^I$  является сильной, множитель  $w_I$  равен нулю.

Величины  $x_i$ ,  $y_i$  и  $z_i$  в приведенных выше уравнениях учитывают обратимость реакций титрования на различных участках кривой титрования; из значения можно вычислить по формулам:

а) В области до 1-ой точки эквивалентности,

$$\lg(x_1 - y_1 - w_1 z_1) = \frac{a_1 - a_3}{b_3} + \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (15)$$

$$\lg y_1 = \frac{a_1 - a_2}{w_2 b_2} + \frac{b_1}{w_2 b_2} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + \frac{w_1 b_1}{w_2 b_2} \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right] - \frac{1}{w_2} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} + V_{e1})}{V_0 + V} - y_1 \right], \quad (16)$$

$$\lg z_1 = \lg K_w - \frac{a_1 - a_3}{b_3} + \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (17)$$

б) Между 1-ой и 2-ой точками эквивалентности

$$\lg(x_2 - y_2 - w_1 z_2) = \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (18)$$

$$\lg y_2 = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] - w_1 \lg \left[ \frac{c_t(V^1 + V_{e1})}{V_0 + V} - y_2 \right], \quad (19)$$

$$\lg z_2 = \lg K_w - \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] - w_2 \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]. \quad (20)$$

в) За второй точкой эквивалентности

$$\lg(x_2 - y_2 - w_1 z_2) = \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + (w_2 \frac{b_2}{b_3} - w_3) \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (21)$$

$$\lg y_2 = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] - w_1 \lg \left[ \frac{c_t(V^1 + V_{e1})}{V_0 + V} - y_2 \right], \quad (22)$$

$$\lg z_2 = \lg K_w - \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] - w_2 \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]. \quad (23)$$

Для реальной смеси одноосновных кислот определяемые объемы  $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  и  $V^1$  не зависят друг от друга, а для двухосновной кислоты они связаны между собой уравнением

$$V^I = V_{e2} - 2V_{e1}, \quad (24)$$

которое следует из условий материального баланса и точек эквивалентности.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы глутаминовой, щавелевой и янтарной кислот на фоне 0,5 М КСI готовили растворением точных навесок реактивов марки х.ч. и о.с.ч. в свободной от CO<sub>2</sub> воде. Раствор титранта - NaOH, не содержащий карбонатов, получали по методике [10], стандартизовали по бифталату калия и в последующем хранили в полиэтиленовом сосуде, снабженном поглотительной трубкой с натронной известью. РН растворов с точностью 0,001 ед. рН измеряли стеклянным электродом (ЭСЛ 43-07) в паре с хлорсеребряным электродом сравнения с помощью ионометра И-120М. Титрование проводили в закрытом сосуде, связанном с атмосферой поглотительной трубкой с натронной известью, при 25 °С микробюреткой с микрометрическим винтом ( $\sigma_V \leq 0,001$  мл). Перед вводом в сосуд для титрования растворов из него предварительно вытесняли воздух азотом. Общее число точек на кривых титрования равнялось 33; инкремент объема титранта был равен 0,15 мл.

### ОБРАБОТКА ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Грубую оценку точек эквивалентности проводили методом Грана [4, 11]. Затем с помощью этих оценок по зависимостям  $L_j$ , считая поправки  $x_j$ ,  $y_j$  и  $z_j$  пренебрежимо малыми, вычисляли начальные приближения  $a_j$ . В дальнейшем значения всех параметров уточняли минимизацией остаточной суммы квадратов

$$Q = \sum_{j=1}^M (E_j - L_{1,j})^2 + \sum_{j=M+1}^P (E_j - L_{1,j})^2 + \sum_{j=P+1}^N (E_j - L_{1,j})^2, \quad (25)$$

(где M, P, N - число точек до 1-й, 2-й точек эквивалентности и общее число точек на кривой титрования соответственно) модифицированным методом Пауэлла [12].

Основные результаты обработки титрований представлены в таблицах 1 – 3. Средние значения оценок параметров и их стандартных отклонений находили по пяти титрованиям (стандартные отклонения приведены в круглых скобках).

Значение  $pK_w$  принимали равным 13,849, что соответствует ионной силе 0,5. Обработку данных титрования растворов, содержащих щавелевую кислоту, проводили как с  $w_l=0$ , так и  $w_l=-1$ . Наиболее стабильные результаты были получены для  $w_l=0$ , которые и представлены в таблицах 1 – 3.

Было установлено, что растворов кислот, не содержащих добавки сильной кислоты или щелочи, объемы  $\hat{V}^I$  в пределах погрешности эксперимента равны нулю. В последующем обработку данных для них проводили с  $\hat{V}^I = 0$ , что позволило несколько улучшить точность конечных точек.

Из данных таблиц 1 – 3 видно, что полученные оценки  $\hat{V}_{ei}$  и  $\hat{V}^I$  в пределах ошибки эксперимента согласуются с соответствующими теоретическими величинами.

ми, вычисленными из условий для точек эквивалентности, причем их воспроизводимость зависит от варианта вычислений.

Таблица 1.

Результаты обработки титрования некоторых двухосновных кислот  
( $V_0 = 99,755$  мл,  $c_t = 0,07437$  М).

Кислота	$V_{e1}$ , мл	$\widehat{V}_{e1}$ , мл	$V_{e2}$ , мл	$\widehat{V}_{e2}$ , мл
глутаминовая	1.7656	1.7658* (0,0009)	3.5311	3.539* (0,023)
		1.7657 (0,0009)		3.5314 (0,0017)
щавелевая	1.7510	1.7638* (0,0081)	3.5019	3.5026* (0,0011)
		1.7512 (0,0005)		3.5024 (0,0010)
янтарная	1.7417	1.9086* (0,63)	3.4835	3.4836* (0,0020)
		1.7417 (0,0008)		3.4834 (0,0017)

Таблица 2.

Результаты обработки титрования некоторых двухосновных кислот в присутствии небольших количеств кислых солей

Кислота	$V_{e1}$ , мл	$\widehat{V}_{e1}$ , мл	$V_{e2}$ , мл	$\widehat{V}_{e2}$ , мл	$V^1$ , мл	$\widehat{V}^1$ , мл
глутаминовая	1.4653	1.4667* (0,0010)	3.2335	3.264* (0,053)	0,3028	0,25 (0,14)
		1.4662 (0,0008)		3.244 (0,018)		0,311 (0,018)
щавелевая	1.4706	1.460* (0,024)	3.2467	3.2463* (0,0018)	0,3055	0
		1.466 (0,020)		3.2464 (0,0019)		0,314 (0,040)
янтарная	1.4746	1.91* (0,58)	3.3599	3.2598* (0,0012)	0,3108	0,39 (0,12)
		1.4714 (0,0081)		3.2599 (0,0011)		0,317 (0,016)

В случае обработки титрований указанных кислот как смеси реальных кислот (т.е. объемы  $V_{e1}$  и  $V^1$  считаются взаимно независимыми) воспроизводимость конечных точек титрования тесно связана с размерами соответствующих скачков на кривых титрования (см. значения, помеченные звездочкой). Чем больше скачок, тем лучше воспроизводимость объема соответствующей конечной точки. Например, на

кривой титрования янтарной и щавелевой кислот практически отсутствует первый скачок, но хорошо выражен второй скачок. Как следствие, воспроизводимость первой конечной точки при титровании данных кислот намного хуже воспроизводимости второй конечной точки. Наоборот, на кривой титрования глутаминовой кислоты первый скачок значительно больше второго скачка и точность определения первой конечной точки также существенно лучше, чем второй.

Таблица 3.

Результаты обработки титрования некоторых двухосновных кислот в присутствии небольших количеств сильной кислоты

Кислота	$V_{el}$ , мл	$\widehat{V}_{e1}$ , мл	$V_{e2}$ , мл	$\widehat{V}_{e2}$ , мл	$V^1$ , мл	$\widehat{V}^1$ , мл
глутаминовая	2.0022	2.0008* (0,0008)	3.7043	3.708* (0,020)	-0,3002	-0,278 (0,024)
		2.0010 (0,0009)		3.7176 (0,0078)		-0,2844 (0,0086)
щавелевая	1.9983	1.998* (0,020)	3.6963	3.6960* (0,0008)	-0,30002	0
		2.003 (0,014)		3.6950 (0,0008)		-0,310 (0,029)
янтарная	1.9929	2.1* (1.1)	3.6857	3.6852* (0.0013)	-0,3002	-0,292 (0,013)
		1.9927 (0.0024)		3.6857 (0.0020)		-0,2998 (0,0035)

При обработке данных с учетом соотношения (24) воспроизводимость всех оцениваемых объемов, как правило, улучшается, причем явная связь между размерами скачков и воспроизводимостью соответствующих конечных точек не прослеживается. Это можно объяснить тем, что в этом варианте обработки данных, во-первых, уменьшается число независимых переменных на единицу и, во-вторых, расширяется интервал контролируемой переменной  $V$ , по которому определяют оставшиеся характеристики кривой титрования (см. уравнения (12) – (14)).

#### Список литературы

1. Hansson I., Jagner D. Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1973. V. 65. P. 363.
2. Керейчук А.С., Чурикова А.А. Определение концентрации слабой кислоты в присутствии сильной методом потенциометрического титрования // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т.31. № 9. С. 1734.
3. Briggs T. N., Stuehr J. E. Simultaneous potentiometric determination of precise equivalence points and pK values of Two- and Three-pK Systems // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. P. 1916.
4. Seymour M. D., Clayton J. W. Jr., Fernando Q. Determination of pKa values of acid components in atmospheric condensates by linearization of segmented titration curves // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. P. 1429.
5. Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсёв А.М. К вопросу определения аналитической концентрации многоосновной кислоты при потенциометрическом титровании // *Вестник МГУ. серия 2, химия,* 1988. Т.29. № 4. С.354.

6. Кропотов В.А. Обработка данных потенциометрического титрования смеси сильной и слабой двухосновных кислот на ЭВМ // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45. №.11. С.2132.
7. Johansson A., Johansson S., Gran G. Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. Part VIII. Determination of alkalinity and total carbonate in sea water // Analyst. 1983. V. 108. P. 1086.
8. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности концентрации при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // Журн. аналит. химии. 1998.Т.53. N.3. С.265.
9. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии.-М.:Мир. 1975. 240 С.
10. Коростелев В.П. Лабораторная техника химического анализа.-М.: Химия, 1981. С. 126.
- 11 Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titration. Part III // Analyst. 1952. V.77. P.661.
12. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование.-М.: Мир. 1975. 534 С.

### **Аногація**

**Кропотов В.О. Апроксимація кривих потенціометричного титрування логарифмічними функціями. Обробка титрування двоосновної кислоти як суміши одноосновних кислот. // Наукові нотатки ТНУ, 2000, 99, №.1**

*Описано логарифмічну апроксимацію кривих титрування двоосновних кислот як суміши одноосновних кислот. Показано можливість застосування цього підходу для прецизійного оцінювання точок еквівалентності. Відносна похибка кінцевих точок титрування залежить від розміру скачку, варіанту обробки потенціометричних даних та знаходиться у межах 0,1 - 1%.*

### **Summary**

**Kropotov, V.A. Approximation of potentiometric titration curves by logarithmic functions: processing of titration of dibasic acids as a monobasic acid mixture // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1**

*The logarithmic function approximation of titration curves of dibasic acid as mixture of monobasic acids is described. The possibility of employing this approach for precise evaluation of equivalence points is shown. The relative error in end titration points depends on the leap magnitude, in the version of potentiometric data processing, and is within the 0,1 - 1 % limits.*