

# Аналитическая химия

УДК 543.25

## КАРБОНАТНАЯ ОШИБКА И ЕЕ НИВЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ТИТРОВАНИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРАТОРЕ «МЕТРОМ»

*В.И. Голованов, Ю.С. Дворяшина*

**Предложена теория карбонатной ошибки, которая возникает при титровании по способу ДЕТ на автоматическом титраторе «МЕТРОМ». Положения теории проверены в лабораторном эксперименте. Показана возможность устранения карбонатной ошибки при релятивизации измерений.**

*Ключевые слова: потенциометрическое титрование, кислотно-основное титрование, автоматическое титрование, моделирование равновесий, теория ошибок химического анализа.*

В руководстве [1, р. 61] описана методика определения примеси карбоната в щелочи, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на уровне 0,3 мол. %. Щелочь с концентрацией 0,025 н, взятой в количестве 60 мл, титруют стандартным раствором 0,1 н соляной кислоты. Определение осуществляют при автоматическом распознавании точек эквивалентности (ЕР) по разработанному фирмой МЕТРОМ алгоритму динамического титрования (ДЕТ<sup>1</sup>). На кривых титрования, построенных в обычном формате наблюдают один скачек. Вместе с тем алгоритм ДЕТ обнаруживает на скачке две точки эквивалентности ЕР1 и ЕР2. Авторы руководства считают, что ЕР1 обусловлена полной нейтрализацией  $\text{NaOH}$  по уравнению реакции:  $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ . После достижения ЕР1 кислота расходуется на нейтрализацию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по уравнению реакции:  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Исходя из этого, содержания  $\text{NaOH}$  и примеси карбоната в щелочи вычисляют по формулам:

$$c(\text{NaOH}) = V(\text{ЕР1}) \cdot c(\text{HCl}) / V(\text{NaOH}). \quad (1)$$

$$c(\text{carb.}) = (V(\text{ЕР2}) - V(\text{ЕР1})) \cdot c(\text{HCl}) / V(\text{NaOH}). \quad (2)$$

Очевидно, что выкладки авторов [1] имеют методические погрешности, поскольку не учитывают ступенчатый характер карбонатного равновесия. Как будет показано далее, вычисленная по уравнению (1) концентрация завышена. Вычисленная по уравнению (2) концентрация является молярной концентрацией эквивалента карбоната ( $1/2\text{CO}_3^{2-}$ ), а не карбоната, как считают в [1].

При кислотно-основном титровании практически более важным является титрование кислот щелочью и связанное с ним понятие карбонатной ошибки. Под карбонатной ошибкой понимают погрешность кислотно-основного титрования, обусловленную загрязнением щелочи карбонатом натрия, и выражающуюся в несовпадении точки эквивалентности с конечной точкой титрования [2, 3]. Эта погрешность является систематической и, следовательно, существуют способы ее устранения. Изобретение и повсеместное внедрение компьютеризированных потенциометрических титраторов открывает новые возможности в решении проблемы карбонатной ошибки.

Исходя из результатов [1] по ацидиметрическому титрованию можно предположить, что мониторинг кривых алкаиметрического ДЕТ-титрования также должен приводить к обнаружению двух ЕР. Действительно, причины появления ЕР1 и ЕР2 на кривых как ацидиметрического, так и алкаиметрического титрований одинаковы, поскольку и в том и в другом случае протекают одни и те же химические реакции:



<sup>1</sup> Обозначения ДЕТ, ЕР1 и др. заимствованы из документов МЕТРОМ.



Вследствие изменения порядка смешения реагентов значения рН в ЕР1 и ЕР2 должны меняться местами. Некоторые различия в симметрии кривых могут быть вызваны тем, что система, в которой протекают реакции (3)–(6), является, строго говоря, открытой (или частично открытой) из-за замедленной кинетики реакции (4).

Для исключения карбонатной ошибки авторы [1] рекомендуют: «Если при титровании находят две точки эквивалентности, то причиной этого может быть растворенный  $\text{CO}_2$ . В этом случае может помочь использование свежеприготовленной  $\text{NaOH}$ ». Такие рекомендации, безусловно, важны в случае, когда кривые титрования используют для отыскания констант химических равновесий. При решении практических задач титриметрического анализа жесткие требования к чистоте титранта можно ослабить, применяя принцип относительности измерений.

Для нивелирования влияния карбонатной ошибки на результаты химического анализа при титровании с кислотно-основными индикаторами давно используют принцип релятивизации [2]: «Однако карбонатная ошибка отсутствует, если один и тот же индикатор используют как при стандартизации, так и при анализе».

Ранее методом моделирования равновесий на компьютере влияние присутствия  $\text{CO}_2$  в  $\text{NaOH}$  на графики кривых кислотно-основного титрования изучено в [4, 5]. Основной вывод авторов заключается в том, что карбонатная ошибка пропорциональна содержанию карбоната в титранте. В этих работах, также как в [1], вопрос о переносе карбонатной ошибки на результаты определения аналита в пробах не рассматривался.

Целью данной работы является исследование в вычислительном и лабораторном экспериментах зависимостей карбонатной ошибки от состава титранта и титруемых растворов, а также выработка рекомендаций по устранению карбонатной ошибки при алкалиметрическом титровании растворов сильных кислот на титропроцессоре МЕТРОМ.

### Экспериментальная часть

Для работы используют приготовленный из фиксана стандартный 0,1 М раствор соляной кислоты. Бескарбонатный 50 % раствор гидроксида натрия готовят по прописи [5]. В качестве титранта используют раствор  $\text{NaOH}$  с номинальной концентрацией 0,1 М, приготовленный из рассчитанной аликвоты 50 % раствора. Для приготовления реактивов используют не содержащую  $\text{CO}_2$  воду аналитического качества со степенью очистки 2, полученную на установке УПВА-5 фирмы ЛИВАМ.

Титрование проводят при комнатной температуре на потенциометрическом титраторе 905 Titrande, с комбинированным рН-электродом iScotrode Plus, который предварительно калибруют по трем буферным растворам фирмы МЕТРОМ. Титрант дозируют из сменной бюретки титратора вместимостью 20 мл.

Методика приготовления растворов для титрования и процедура титрования не отличались от [1, р. 61]. Образцы сравнения (ОС) соляной кислоты готовят из аликвоты ( $V_{\text{st}}$ ) стандарта  $\text{HCl}$ , которую дозируют в стакан для титрования вместимостью 100 мл сменной бюреткой вместимостью 10 мл. Затем мерным цилиндром в стакан добавляют воду так, чтобы общий объем ОС составил 60 мл. Погружают в раствор предварительно подготовленный электрод, антидиффузионный носик бюретки и мешалку лопастного типа. В след за этим в окне программы tiato 2.2 запускают метод DET со стандартными значениями переменных метода. На первом шаге программа выдает команду предварительного перемешивания титруемого раствора при скорости перемешивания 4 и времени перемешивания 10 с.

По результатам титрования из закона эквивалентов вычисляют титр щелочи<sup>2</sup> в первой (Т1) и второй (Т2) распознанных алгоритмом DET точках. Карбонатную ошибку титрования вычисляют по уравнению:

$$\delta, \% = 100 \frac{T_1 - T_2}{T_2}. \quad (7)$$

<sup>2</sup> В руководстве МЕТРОМ титром называют коэффициент, корректирующий номинальное значение концентрации  $\text{NaOH}$ .

### Теоретическая часть

Теорию карбонатной ошибки строят при физико-химическом моделировании равновесий в содержащих карбонат кислотно-основных системах [2–4]. В работе [4] четко указывают на особенность алкалиметрического титрования, заключающаяся в том, что фактически проводят титрование смешанным титрантом. Тогда кривые ошибок алкалиметрического титрования следует описывать уравнением:

$$\delta = \frac{q(1-k_b) - \Delta(1/N_H + 1/N_{OH})}{1 - q(1-k_b) + \Delta/N_{OH}} = f(q, N_H, N_{OH}, pH), \quad (8)$$

где  $q$  – мольная доля эквивалента карбоната в титранте,  $k_b$  – степень протонирования  $CO_3^{2-}$ ,  $N_H$  – молярная концентрация эквивалента кислоты,  $N_{OH}$  – номинальная (общая) молярная концентрация эквивалента титранта,  $\Delta$  – показатель кислотно-основного баланса системы. Уравнение (8) получено на основе общей теории кислотно-основного титрования [7]. При записи уравнения учтены эффекты разведения титруемого раствора вдоль кривой титрования, а также сохранены обозначения [7].

Ацидиметрическом титровании щелочи, загрязненной карбонатом, также может приводить к систематическим погрешностям, которые вычислим по формуле:

$$\delta = - \frac{q(1-k_b) + \Delta(1/N_H + 1/N_{OH})}{1 - \Delta/N_H}. \quad (9)$$

При выводе уравнений (8) и (9) уравнение реакции (4), описывающее распределение углекислого газа между титруемым раствором и атмосферным воздухом, во внимание не принимали. Известно, что эта реакция является кинетически инертной.

Вместе с тем, константу этого равновесия (4), известную как константа Генри ( $K_G$ ), можно использовать для вычислений пороговой концентрации углекислоты в титруемом растворе, выше которой возможно улетучивание  $CO_2$ . Растворимость углекислого газа в воде вычислим из уравнения Генри:

$$c(CO_2) = K_G p(CO_2). \quad (10)$$

По справочным данным [8]  $K_G = 0,035$  моль/л·атм при 25 °С. Парциальное давление  $CO_2$  в воздухе при давлении 1 атм в среднем оценивают [9] величиной  $p(CO_2) = 3 \cdot 10^{-4}$  атм. Отсюда  $c(CO_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л ( $\lg c(CO_2) = -5,0$ ). В разбавленных растворах высаливающим действием электролитов можно пренебречь, поскольку константа Сеченова для углекислого газа невелика. Валидность этого результата следует из вычисления показателя кислотности лабораторной воды, которая при ее насыщении углекислотой обычно имеет  $pH = 5,7-5,8$ . Это же значение получаем из уравнения для  $pH$  слабых электролитов [7], при подстановке в это уравнение значения  $c(CO_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

В литературе [3] отмечают, что даже «бескарбонатная» фиксанальная щелочь может содержать примесь карбоната на уровне 0,5–1,5 %. Вместе с тем, согласно [1, р. 63], стандартные растворы NaOH (Riedel-de Haën 35263) характеризуются титром 1,000. То есть, неопределенность титра составляет  $\pm 0,1$  %. Обычно кислотно-основное титрование считают приемлемым, если погрешность титрования не превышает  $\pm 0,1$  %. Тогда по правилу  $3\sigma$  примесь 0,3 % карбоната может значимо влиять на точность результата титрования. Все эти соображения были приняты во внимание при моделировании кривых ошибок (8) и (9) на компьютере.

Вычисленные нами кривые ошибок, которые обычно строят в координатах  $\delta - pH$  [8], приведены на рис. 1. Расчеты выполняют в идеальном приближении с константами диссоциации воды и константами ступенчатой диссоциации угольной кислоты  $pK_w = 14,00$ ,  $pK_{a1} = 6,35$  и  $pK_{a2} = 10,32$ , соответственно. Условия титрования для расчетов задавали такими, какими они описаны в экспериментальной части. Здесь показаны участки кривых, где буферная емкость титруемого раствора минимальна. Именно эти участки представляют интерес с точки зрения теории ошибки.

Нужно заметить, что кривые ошибок фактически являются линейными преобразованиями кривых титрования и поэтому сохраняют все свойства экспериментальных кривых. Пологие участки кривой ошибки соответствуют скачкам титрования. Точки перегиба на пологих участках являются точками эквивалентности. На всех кривых наблюдаем два скачка: в области  $pH$  5 и в окрестности  $pH$  8. Точки перегиба практически совпадают с местами точек, при которых карбонатная ошибка составляет величину, равную половине количества примеси карбоната в титранте. Отсюда находим числовое значение 1/2, для отмеченного в работе [3] коэффициента пропорциональности между карбонатной ошибкой и содержанием примеси карбоната. Кроме того, очевидно, что карбонатная ошибка не должна зависеть от концентрации титруемого раствора кислоты.

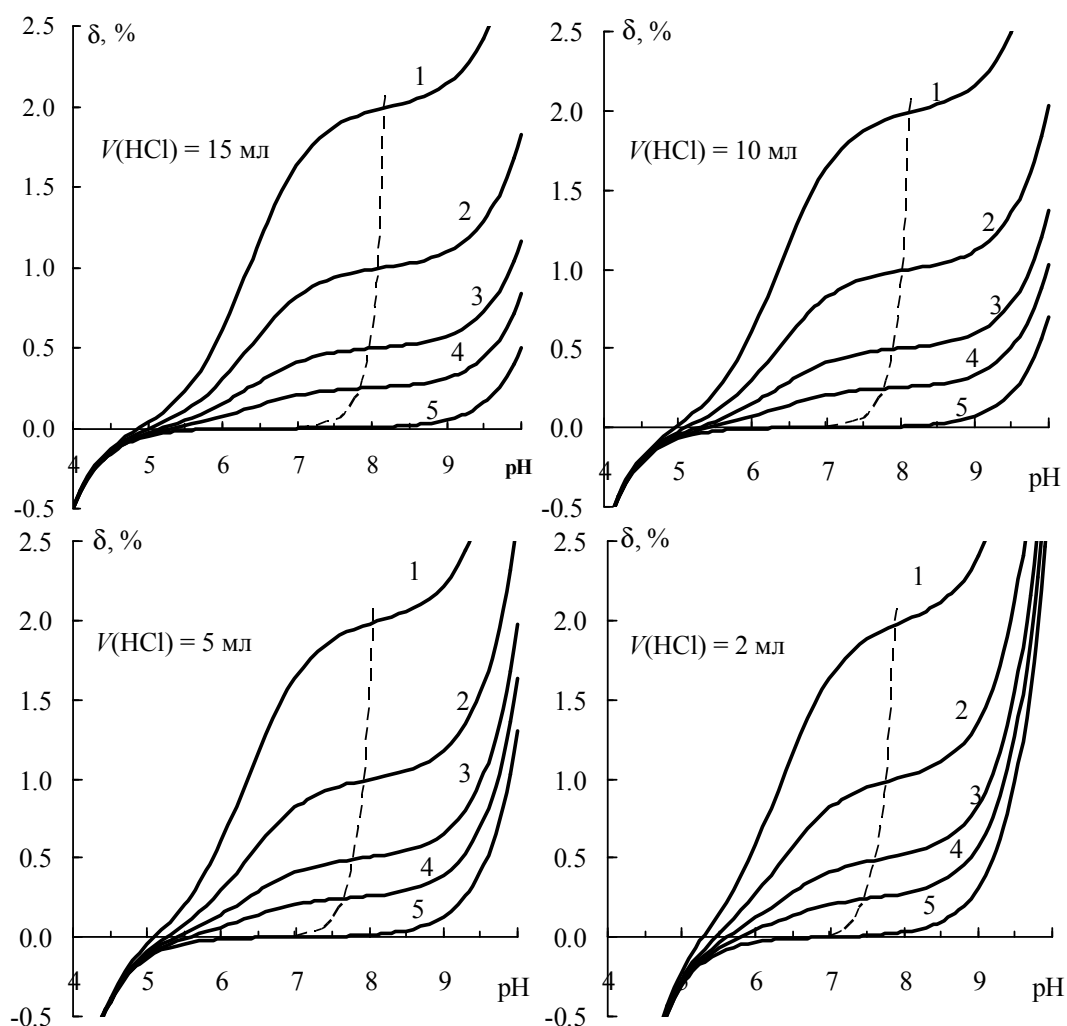


Рис. 1. Изменения карбонатной ошибки вдоль кривых алкалометрического титрования различных аликвот 0,1 н сильной кислоты в зависимости от содержания карбоната ( $q$ ) в щелочи: 4 (1), 2 (2), 1 (3), 0,5 (4) и 0 (5) мол. % (Место точек, при которых  $\delta = q/2$  показано пунктиром)

Карбонатные ошибки ацидиметрического титрования, вычисленные по уравнению (9), отрицательны, и кривые ошибок на рис. 1 зеркально симметричны относительно оси pH. Поэтому мы их здесь не приводим. Для закрытой системы асимметрия может появляться из-за изменения порядка смешения реагентов. Но как показывают расчеты эффекты, связанные с разведением растворов, в наших примерах незначительны. Асимметрия кривых может существенно проявляться, при физико-химическом описании наших систем как систем открытых. Но построение таких моделей требует знания кинетики реакции (4) и четкого описания граничных условий задачи. О важности реакции (4) при построении моделей проще судить из сравнения экспериментальных и расчетных данных.

Известно, что при титровании щелочью по метиловому оранжевому титр щелочи не содержит карбонатной ошибки, а при титровании с фенолфталеином карбонатная ошибка существенна [5]. Этот факт хорошо объясняет рис. 1. Отсюда несложно получить формулы, такие как (2) или (7) для экспериментального определения карбонатной ошибки. Титр щелочи по метиловому оранжевому отличается от титра по фенолфталеину. При распознавании EP методом DET титр щелочи по EP1 должен быть больше титра по EP2.

Другая важная для объяснения экспериментальных данных закономерность заключается в том, что с увеличением содержания примеси и уменьшении концентрации титруемого раствора пологие участки кривой ошибок размываются (размываются скачки на кривой титрования). pH в точках EP1 и EP2 смещаются к pH 7. Наиболее отчетливо эту закономерность можно увидеть на дифференциальных кривых титрования, рис. 2.

Дифференциальные кривые вычисляют по точному уравнению (10), которое получено на основе общей теории [7]:

$$\eta = \frac{dpH}{dp} = \frac{dpH}{d\delta} = -\frac{V_H N_H}{N_{OH}} \frac{V_H N_{OH} (1 - q(1 - k_b)) + V_H N_H}{(V_H + V_{OH})^2} \left( \frac{q V_{OH} N_{OH}}{V_H + V_{OH}} \frac{dk_b}{dpH} + \frac{d\Delta}{dpH} \right)^{-1}, \quad (10)$$

где  $V_{OH} = \frac{N_{HCl} - \Delta}{N_{OH}(1 - qk_a) + \Delta} V_{HCl}$ . (11)

Уравнение (10) в приближенной форме используют для вычисления индекса крутизны ( $\eta$ ) кривых титрования [10]. Заметим, что в работах [3, 4] для этого используют численное дифференцирование, т. е. получают менее точные результаты при моделировании.

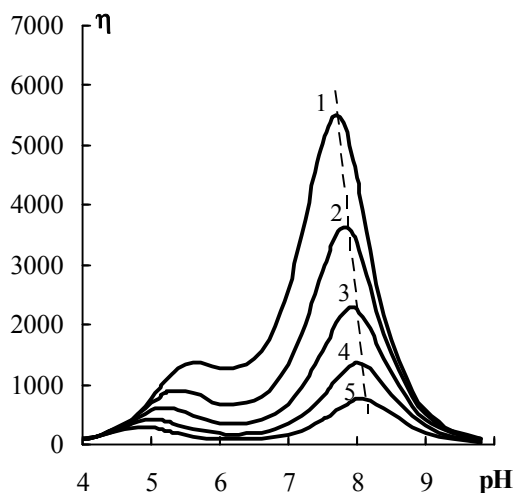


Рис. 2. Изменения индексов крутизны вдоль кривых алкалиметрического титрования 0,025 н кислоты 0,1 н щелочью, содержащей 0,25 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4) и 4 % (5) моль-экв карбоната (место точек, при которых  $\delta = q/2$  показано пунктиром)

меси и уменьшением концентрации кислоты в титруемом растворе число EP должно уменьшиться до единицы. При этом алгоритм DET может обнаружить только EP2, поскольку для отнесения точек этот алгоритм использует специальный критерий ERC, основанный на процедурах дифференцирования.

О химическом составе титруемых растворов вдоль кривых кислотно-основного титрования судят с использованием концентрационно-логарифмических диаграмм [10]. Для наших моделей такие диаграммы показаны на рис. 3, для одного из примеров.

Зависимости концентраций химических частиц в титруемом растворе от pH вдоль кривых алкалиметрического и ацидиметрического титрования практически идентичны. Точку пересечения кривой для  $OH^-$  и кривой  $HCO_3^-$  при ацидиметрическом титровании можно интерпретировать как EP1. Точке EP2 соответствует пересечение линии  $H^+$  с линией  $H_2CO_3$ . Вблизи EP1 преобладающей формой угольной кислоты является гидрокарбонат, т. е. в первой точке одновременно титруется и NaOH, и  $Na_2CO_3$  по первой ступени. Отсюда концентрации титруемого раствора  $c_1 = c(NaOH) + c(Na_2CO_3)$ . Вблизи EP2 преобладающей формой является  $H_2CO_3$ . Поэтому вычисленная из закона эквивалентов концентрация — это  $c_2 = c(NaOH) + 2c(Na_2CO_3)$ . Она имеет смысл общей концентрации щелочи. Под вычисленной по уравнению (1) концентрацией следует понимать сумму концентраций  $c_1 = c(NaOH) + c(Na_2CO_3)$ . Вычисленная по уравнению (2) концентрация  $c(carb.) = c_2 - c_1 = c(Na_2CO_3)$ .

Диаграмма, отражающая изменения состава раствора при титровании щелочью, не нуждается в подробном объяснении. Можно сразу записать уравнение для расчета содержания карбоната в растворе титранта  $c(carb.) = c_1 - c_2 = c(Na_2CO_3)$ .

Из рассмотрения рис. 2 видим, что выводы о закономерностях изменения карбонатной ошибки, сделанные при рассмотрении рис. 1 подтверждаются. Вывод о том, что точки с  $\delta = q/2$  совпадают с местом точек эквивалентности, в частности. Другой важной закономерностью в индексах крутизны является изменение разрешения EP в шкале pH (а, следовательно, и в шкале концентраций титруемого раствора) с изменением содержания примеси карбоната. С увеличением  $q$  вероятность распознавания EP1 и EP2 по методу DET должна увеличиваться. Однако случайная составляющая погрешности титрования при этом должна возрастать, что следует из закона переноса случайных погрешностей, который в этом случае имеет вид  $s_\delta = s_{pH(EP)}/\eta$ . С этой точки зрения предпочтительным является выбор EP2 в качестве точки конца титрования. Однако этот выбор сопряжен с большей карбонатной ошибкой.

Из моделей на рис. 1 и 2 следует, что на экспериментальных кривых титрования можно ожидать не более двух EP. С уменьшением содержания при-

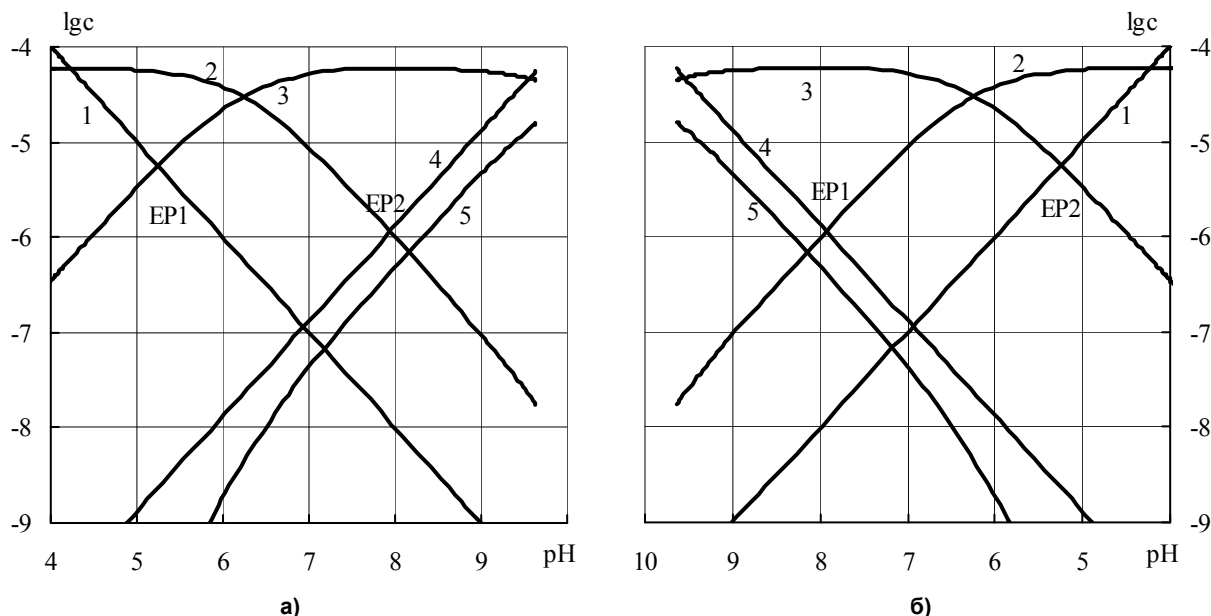


Рис. 3. Концентрационно-логарифмические диаграммы  $\text{H}^+$  (1),  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{HCO}_3^-$  (3),  $\text{OH}^-$  (4) и  $\text{CO}_3^{2-}$  (5) вдоль кривой алкалиметрического титрования (а) и кривой ацидиметрического титрования (б). Титруют 60 мл 0,025 н раствора 0,1 н раствором кислоты или щелочи, соответственно. Щелочь содержит 0,6 % моль-экв  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Построение концентрационно-логарифмической диаграммы позволяет прогнозировать возможные потери карбоната в ходе титрования. Если парциальное давление  $\text{CO}_2$  в растворе превышает пороговое значение, о котором шла речь выше, то возможны погрешности при определении  $c(\text{carb.})$ . Из рис. 3 видим, что в кислой области  $\lg[\text{H}_2\text{CO}_3]$  превышает рассчитанное нами ранее пороговое значение  $-5,0$ . При алкалиметрическом титровании возможны потери карбоната в начале кривой, при отыскании EP1. Тогда при отыскании EP2 мы затратим меньше щелочи. Чтобы минимизировать потери нужно, по-видимому, увеличивать скорость титрования за счет предварительного добавления стартового объема щелочи, который должен быть близок к объему при EP1. При ацидиметрическом титровании велика вероятность поглощения  $\text{CO}_2$  титруемым раствором в начале титрования.

Практическим следствием изучения закономерностей в поведении карбонатной ошибки является возможность ее нивелирования при титровании методом DET. Очевидно, что при вычислении результатов анализа по уравнениям закона эквивалентов карбонатная ошибка титрования пробы и карбонатная ошибка стандартизации щелочи будут переходить на результат анализа. При исследовании выражения закона эквивалентов с точки зрения закона накопления ошибок показано, что относительная погрешность результата определения равна разности между карбонатной ошибкой титрования пробы и карбонатной ошибкой, допущенной при стандартизации щелочи:

$$\delta(N_x) = \delta_x - \delta_{\text{st.}} \quad (12)$$

Из результатов моделирования карбонатной ошибки следует, что карбонатная ошибка не должна зависеть от концентрации  $N_x$ , если и при стандартизации, и при анализе точки эквивалентности правильно распознаны. Они могут быть распознаны без ограничений по pH, как это имеет место при титровании с индикаторами. Тогда следует ожидать  $\delta(N_x) = 0$ . Уникальность метода DET заключается именно в возможности полной компенсации систематических погрешностей.

### Результаты и их обсуждение

При экспериментальной проверке теории карбонатной ошибки определим титр щелочи по 0,1 н соляной кислоте с использованием метода динамического титрования. Титруют 60 мл раствора, приготовленного при дозировании аликвоты HCl из бюретки Titrand. По воспроизводимости титра можно косвенно судить о точности отмеривания объемов бюретками МЕТРОМ. Результаты титрования приведены в табл. 1.

Определение титра щелочи и карбонатной ошибки с различными аликвотами стандартного раствора 0,1 н соляной кислоты

V, мл	T1	T2	pH1	pH2	δ, %
20	1,0162	1,0138	5,18	7,68	0,237
20	1,0159	1,0135	5,26	7,86	0,237
20	1,0168	1,0146	5,06	7,27	0,217
20	1,0163	1,0140	5,22	7,57	0,227
20	1,0160	1,0136	5,32	7,81	0,237
$\bar{x}$	<b>1,0162</b>	<b>1,0139</b>	<b>5,21</b>	<b>7,64</b>	<b>0,23</b>
s	<b>0,0004</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,10</b>	<b>0,23</b>	<b>0,01</b>
$s_{r_2}, \%$	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	–	–	<b>3,9</b>
15	1,0168	1,0139	5,13	7,85	0,286
15	1,0164	1,0135	5,31	7,92	0,286
15	1,0167	1,0138	5,20	7,73	0,286
15	1,0170	1,0139	5,11	7,76	0,306
15	1,0167	1,0138	5,19	7,71	0,286
$\bar{x}$	<b>1,0167</b>	<b>1,0138</b>	<b>5,19</b>	<b>7,79</b>	<b>0,29</b>
s	<b>0,0002</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	<b>0,01</b>
$s_{r_2}, \%$	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	–	–	<b>3,04</b>
10	1,0176	1,0138	5,15	7,75	0,375
10	1,0174	1,0141	5,29	7,64	0,325
10	1,0178	1,0138	5,11	7,78	0,395
10	1,0179	1,0141	5,22	7,64	0,375
10	1,0182	1,0143	5,12	7,66	0,385
$\bar{x}$	<b>1,0178</b>	<b>1,0140</b>	<b>5,18</b>	<b>7,69</b>	<b>0,37</b>
s	<b>0,0003</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,03</b>
$s_{r_2}, \%$	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	–	–	<b>7,2</b>
5	н/о	1,0148	н/о	7,32	н/о
5	н/о	1,0148	н/о	7,27	н/о
5	н/о	1,0157	н/о	7,29	н/о
5	н/о	1,0147	н/о	7,46	н/о
5	н/о	1,0168	н/о	7,01	н/о
$\bar{x}$	–	<b>1,0154</b>	–	<b>7,27</b>	–
s	–	<b>0,0009</b>	–	<b>0,16</b>	–
$s_{r_2}, \%$	–	<b>0,09</b>	–	–	–

Прежде всего видим, что в нашем случае алгоритм DET не всегда распознает на кривых титрования две точки EP. В последней серии титрований аликвоты 5 мл в 5 параллелях видна только одна точка. Исходя из теории этой единственной точкой является EP2. Если вернуться к рис. 2, то видим, что индекс крутизны во второй точке титрования существенно выше, чем в первой. Случайные составляющие погрешностей титров не превышают 0,1 %. Из опыта следует, что предложенный в [1] критерий пригодности щелочи для титрования нуждается в уточнении. Распознавание одной точки EP не означает того, что щелочь не содержит примеси карбоната. Во всех сериях опытов, в серии с 5 мл в том числе, содержание примеси карбоната в щелочи одинаково.

Из сравнения хода пунктирных линий на рис. 1 с измеренными значениями pH в точках EP2 при различных содержаниях титруемой кислоты видим удовлетворительное согласие эксперимента и теории. Согласно результатам моделирования кривых ошибок, pH в EP2 должен локализоваться вблизи pH5. Что мы и наблюдаем в графе pH1 табл. 1.

Вычисленные по уравнению (7) значения карбонатных ошибок неплохо воспроизводятся, несмотря на то что, они получены из разности близких чисел. Различия средних на фоне этих случайных погрешностей можно считать незначимыми. В среднем карбонатная ошибка наших титрований  $\delta = 0,3 \%$ . Выше мы показали, что эта погрешность, взятая с обратным знаком, является карбонатной ошибкой титра щелочи. Удвоенное значение карбонатной ошибки равно относи-

тельной концентрации эквивалента  $\text{CO}_3^{2-}$  в титранте. Концентрация свободной щелочи в нашем титранте составляет 99,4 %.

При ацидиметрическом титровании щелочи мы, как правило, обнаруживаем, содержание примеси карбоната в 1,5–2 раза большее по сравнению с результатами алкаиметрии. Как было показано в теоретической части загрязнения титруемого раствора углекислым газом в первом случае более вероятны.

Для проверки правильности результатов определения примеси карбоната при алкаиметрическом титровании мы использовали метод добавки. Для этого в щелочь с известным титром Т1 (и известной  $\delta$ ) вносят  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  аналитической чистоты. Далее определяют Т1(а) раствора с добавкой. Нормальную концентрацию  $N_a$  добавки вычисляют по формуле:

$N_a = (T1(a) - T1)0,1$ . О правильности определения судят по способу «задано – найдено». Результаты опытов с добавкой, полученные в сериях из 5 опытов, приводим ниже:

Титр без добавки	1,0167
Титр с добавкой	1,0355
Найдено добавки, н	0,00188
Задано добавки, н	0,00189

Видим, что найденное содержание практически не отличается от заданного. Поэтому метод алкаиметрии можно рекомендовать для определения уровня загрязненности щелочи карбонатом натрия. Непосредственное титрование примеси кислотой менее предпочтительно.

Вопрос о взаимной компенсации карбонатной ошибки титра щелочи и карбонатной ошибки титрования проб в соответствии с уравнением (12) рассмотрим на примерах табл. 1. Для этого воспользуемся приемом перекрестной проверки [11] тестового набора образцов сравнения (ОС), которыми фактически являются растворы, приготовленные в опытах табл. 1. Нетрудно показать, что найденные по уравнению закона эквивалентов концентрации определяемых растворов можно из наших данных вычислить по уравнению:

$$N_x = \frac{T_{st}}{T_x} \frac{N_{HCl} V_{HCl}}{V_x} \quad (13)$$

В табл. 2 приведены результаты кросс-проверки правильности определения кислоты в ОС по принципу «задано – найдено». Видим, что в пределах даже таких небольших случайных погрешностей, на уровне сотых процента, которые наблюдаем в наших опытах, расхождения между найденным и заданным содержаниями статистически незначимы.

Таблица 2

Результаты проверки правильности

№ ОС	Концентрация, мМ		Титр по ОС
	Задано	Найдено*	
1	33,33	33,34±0,02	№ 2
2	25,00	25,01±0,01	№ 1
3	16,67	16,67±0,01	№ 1
4	8,33	8,33±0,01	№ 1

\* При  $P = 95\%$  и  $f = 4$

Высказанные выше предположения о возможности устранения карбонатной ошибки при DET-титровании путем релятивизации измерений находят экспериментальное подтверждение. Вместе с тем метод DET не очень удобен при рутинных титрованиях. Для таких анализов МЕТРОМ рекомендует метод титрования до фиксированного pH (SET-метод).

В описанных в табл. 1 опытах карбонатная ошибка невелика. Поэтому возникает вопрос о нивелировании карбонатной ошибки в случаях, когда она составляет несколько процентов. Из опытов с добавками 2 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в щелочь следует, что и в этом случае метод DET позволяет скомпенсировать карбонатную ошибку. Однако при этом случайная составляющая погрешности результата анализа может увеличиваться до 0,2 %.



### Выводы

1. Предложена математическая модель для количественного описания карбонатной ошибки в ее зависимости от содержания примеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaOH}$  и концентрации сильной кислоты в титруемом растворе.
2. Теоретически и экспериментально показано, что карбонатная ошибка имеет величину в два раза меньшую содержания примеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaOH}$  и это отношение не зависит от концентрации примеси.
3. Предложено использовать метод динамического титрования DET для количественной оценки загрязнения щелочи карбонатом, причем одновременно с установлением титра щелочи.
4. Практическим следствием найденных закономерностей карбонатной ошибки является возможность ее нивелирования при титровании методом DET. Выведено уравнение, согласно которому карбонатная ошибка при анализе пробы равна разности карбонатной ошибки титрования пробы и карбонатной ошибки титрования при стандартизации щелочи. Справедливость теории показана методом стандартных добавок.

### Литература

1. Gros, L. Practical Titration. Training Manual for Titrimetric Volumetric Analysis. – <http://www.metrohm.ru/Applications/literature.html> (дата обращения 19.09.2012).
2. Michalowski, T. Titration of Monoprotic Acids with Sodium Hydroxide Contaminated by Sodium Carbonate / T. Michalowski // J. Chem. Educ. – 1988. – Vol. 65. – P. 181–182.
3. Asuero, A. G. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications / A.G. Asuero, T. Michalowski // Critical Rev. Analyt. Chem. – 2011. – Vol. 41. – P. 151–187.
4. de Levie, R. General Expressions for Acid-Base Titrations of Arbitrary Mixtures / R. de Levie // Anal. Chem. – 1996. – Vol. 68. – P. 585–590.
5. Analytical Chemistry and Instrumental Analysis. – <http://www.videos.najah.edu/sites/.../Lec%2022.doc> (дата обращения 19.09.2012).
6. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – С. 254.
7. Голованов, В.И. Общее уравнение для количественного описания равновесий кислотно-основных систем / В.И. Голованов, С.М. Кузнецов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 8. – № 13 (272). – С. 22–29.
8. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходарковский – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
9. Мияки, Я. Основы геохимии / Я. Мияки. – Л.: Недра, 1968. – 321 с.
10. Батлер, Дж. Н. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.
11. Эсбенсен, К. Анализ многомерных данных / К. Эсбенсен – Черноголовка: Из-во ИПХФ РАН, 2005. – 160 с.

*Поступила в редакцию 1 октября 2012 г.*

### **CARBONATE ERROR AND ITS SMOOTHING IN ALKALIMETRIC TITRATION OF A STRONG ACID BY THE DYNAMICAL TITRATION METHOD WITH THE POTENTIOMETRIC TITRATOR “METROHM”**

A theory of carbonate error occurring at DET titration with the use of the automatic titrator has been suggested. The concepts of the theory have been tested in a laboratory experiment. The possibility of carbonate error elimination at measurement relativization has been shown.

*Keywords: potentiometric titration, acid-base titration, automatic titration, equilibria modeling, theory of chemical analysis errors.*

**Golovanov Vladimir Ivanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Голованов Владимир Иванович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: golovanov-viv@yandex.ru

**Dvoryashina Julia Stanislavovna** – PhD (Technical), Associate Professor of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Дворяшина Юлия Станиславовна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: dvorul@yandex.ru