

# Аналитическая химия

УДК 543.25

## К ТЕОРИИ КАРБОНАТНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ рН-МЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ

**В.И. Голованов**

**Развита теория карбонатной погрешности рН-метрического титрования. Сформулированы правила устранения карбонатной погрешности. Показано, что лучшим способом нивелирования погрешности является титрование, при котором точка эквивалентности на кривой титрования оценивается по способу максимальной крутизны как при стандартизации щелочи, так и при титровании аналита.**

*Ключевые слова:* потенциметрическое титрование, кислотно-основное титрование, автоматическое титрование, моделирование равновесий, теория погрешностей титриметрии.

В монографической литературе по теории кривых титрования [1–3] погрешности кислотно-основного титрования, которая возникает из-за поглощения углекислого газа щелочью не уделяют внимания. Упоминание такого рода погрешности отсутствует. Погрешность титрования обсуждается в общем контексте как отклонение конечной точки титрования (КТТ) от точки эквивалентности. Теория [1, 2] в основном ориентирована на объяснение титрования с цветными индикаторами.

В авторитетном издании [4, с. 444] указывают на практические приемы алкалиметрии, позволяющие нивелировать последствия загрязнения NaOH примесями Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Во-первых, «...при установлении титра можно поступать двояко: можно остановиться при рН 3–4 (титрование с метилоранжем) и тогда титр будет выражать общую щелочность (за счет едкого натра и примеси карбоната натрия), или же титрование закончить при рН 8–9 (титрование с фенолфталеином), и тогда титр будет выражать содержание едкого натра и половину содержания карбоната натрия». Во-вторых, «во всех случаях использования титрованного раствора надо титрование проводить с тем же индикатором, с каким устанавливали титр раствора»

В первом высказывании, по-видимому, содержатся неточности перевода. Как показано в [5], «общая щелочность» (титр) равна сумме концентраций эквивалентов едкого натра и карбоната в титранте, а при титровании до рН 8–9 титр равен общей щелочности за вычетом 1/2 концентрации эквивалента карбоната. Вторая рекомендация, несмотря на ее кажущуюся очевидность, также нуждается в теоретическом обосновании.

Одним из преимуществ потенциметрического титрования является расширение способов установления конечной точки титрования (КТТ) [6, 7]. Прежде всего, называют титрование до потенциала, соответствующего точке эквивалентности, которое аналогично титрованию с индикаторами (метод скачка), метод точки перегиба (метод Губбса), а также методы с отысканием максимальной крутизны кривой титрования при ее дифференцировании. Так, программное обеспечение автоматического титратора 905 Titrando фирмы Метром содержит следующие методы титрования: SET (титрование до фиксированного потенциала), MET (отыскание точки максимальной крутизны кривой при добавлении объема титранта с постоянным шагом), DET (отыскание точки максимальной крутизны при добавлении объема титранта с регулируемым переменным шагом). Очевидно, что сформулированное в [4] правило выбора рН-индикатора для обычного титрования не может строго выполняться при выборе способа потенциметрической индикации точки эквивалентности (ЕР)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> В обозначении Метром, при этом различий между ЕР и КТТ не делают.

В обзоре [8] теоретически показано, что погрешность алкалиметрического титрования, обусловленная присутствием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в щелочи, пропорциональна содержанию карбоната в титранте; назовем эту погрешность, для краткости, карбонатной погрешностью титрования.<sup>2</sup> Вопрос о переносе карбонатной погрешности титра щелочи и карбонатной погрешности титрования кислоты на результат определения кислоты в [8] не рассматривают. Вместе с тем, аналитика – практика, в конечном счете, интересуется не карбонатная погрешность как таковая, а погрешность результата анализа и рекомендации по ее устранению.

Из литературы следует, что проблема карбонатной погрешности при рН-метрическом титровании не достаточно разработана теоретически. Это и определило цель данной работы.

### Теоретическая часть

Покажем, что по своей сути способ отыскания концентрации титруемой кислоты является методом сравнения ее неизвестной концентрации с известной концентрацией кислоты, выбранной в качестве стандарта, поскольку стандартную кислоту использовали при установлении титра щелочи. Уравнение для обработки результатов титрования кислоты – аналита имеет вид:

$$c_x = \frac{c_T V_{e,x}}{V_x}, \quad (1)$$

где  $c_x$  – искомая концентрация эквивалента кислоты,  $V_x$  – объем пробы,  $c_T$  – концентрация эквивалента титранта,  $V_{e,x}$  – объем титранта в точке эквивалентности.

Предварительно установленную по стандартному раствору концентрацию титранта вычисляют по формуле:

$$c_T = \frac{c_{st} V_{st}}{V_{e,T}}, \quad (2)$$

где  $c_T$  – искомый титр щелочи,  $V_{e,T}$  – объем титранта в точке эквивалентности,  $c_{st}$  – концентрация стандартной кислоты,  $V_{st}$  – объем аликвоты стандарта.

Подставляя уравнение (2) в (1) получают выражение концентрации аналита через объемы щелочи, затраченной на титрование пробы ( $V_{e,x}$ ) и стандартной кислоты ( $V_{e,T}$ ), соответственно:

$$c_x = \frac{c_{st} V_{st}}{V_x} \cdot \frac{V_{e,x}}{V_{e,T}} = c_{st}' \frac{V_{e,x}}{V_{e,T}}. \quad (3)$$

Как следует из (3), этот вариант титриметрии не является абсолютным методом анализа. Его следует рассматривать как метод сравнения с эталоном [9]. Уравнение (3) имеет простой вид, если  $V_x = V_{st}$ .

Применяя к уравнению (3) оператор переноса систематических погрешностей аргументов на зависимую переменную, получаем выражения для погрешности результата анализа:

$$\Delta_a = \frac{\Delta_{c_x}}{c_x} = \frac{\Delta_{e,x}}{V_{e,x}} - \frac{\Delta_{e,T}}{V_{e,T}} = \delta_x - \delta_T. \quad (4)$$

Если полагать, что основным источником погрешностей результата анализа является загрязнение титранта карбонатом, тогда  $\delta_T$  и  $\delta_x$  имеют смысл относительных карбонатных погрешностей, возникающих как при титровании стандарта, так и при титровании раствора аналита. При обработке результатов анализа  $\delta_T$  и  $\delta_x$  будут компенсировать друг друга, если они одинаковы по знаку.

Чтобы изучить зависимость  $\Delta_a$  от условий титрования нужно отдельно исследовать закономерности для  $\delta_T$  и  $\delta_x$ . Для этого будем использовать аппарат математического моделирования равновесий [5, 10].

На рис. 1 показаны теоретические кривые погрешностей алкалиметрического титрования одноосновных кислот в зависимостях от и степени загрязненности титранта карбонатом и природы кислоты. Здесь моделируется титрование 0,025 н растворов кислот раствором NaOH с общей щелочностью 0,1 н и переменным содержанием примеси карбоната.

<sup>2</sup> Далее покажем, что это определение следует понимать в широком значении термина.

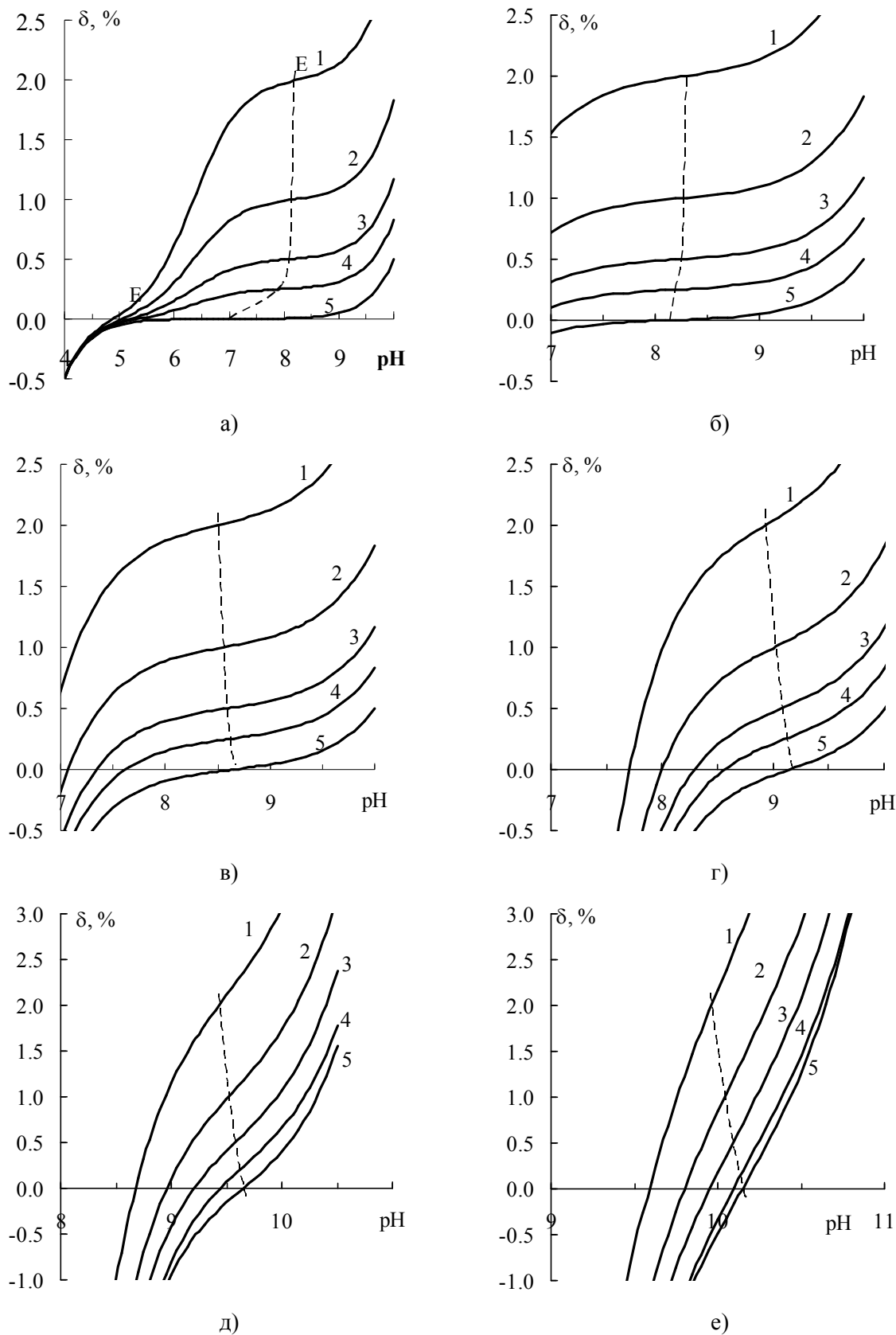


Рис. 1. Кривые погрешностей при титровании сильной кислоты (а) и слабых кислот с  $pK_a = 4$  (б), 5 (в), 6 (г), 7 (д), 8 (е) щелочью, содержащей 4 (1), 2 (2), 1 (3), 0,5 (2) и 0,0 моль %  $1/2Na_2CO_3$  (места точек при  $\delta = q/2$  показаны пунктиром)

Кривые погрешностей рассчитаны по уравнению:

$$\delta = \frac{q(1 - k_b) - k_{b1} - \Delta \left( \frac{1}{c_{\text{HA}}} + \frac{1}{c_{\text{NaOH}}} \right)}{1 - q(1 - k_b) + \Delta / c_{\text{NaOH}}} \quad (5)$$

где  $q$  – степень загрязнения титранта карбонатом;  $k_b$  – степень протонирования карбоната;  $k_{b1}$  – степень протонирования аниона слабой кислоты<sup>3</sup>;  $c_{\text{HA}}$  и  $c_{\text{NaOH}}$  – концентрация аналита и общая щелочность титранта в эквивалентах, соответственно;  $\Delta$  – показатель протон-гидроксильного баланса [10].

Общая щелочность титранта равна сумме концентраций NaOH и  $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Степень загрязнения задается выражением:

$$q = \frac{c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{NaOH}}}.$$

Степени протонирования карбоната и аниона титруемой кислоты вдоль кривых титрования вычисляются по уравнениям (6) и (7), соответственно:

$$k_b = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_{a2}^{-1} 10^{-\text{pH}} + 2K_{a2}^{-1} K_{a1}^{-1} 10^{-2\text{pH}}}{1 + K_{a2}^{-1} 10^{-\text{pH}} + 2K_{a2}^{-1} K_{a1}^{-1} 10^{-2\text{pH}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_{a1} 10^{-\text{pH}} + 2 \cdot 10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} 10^{-\text{pH}} + 10^{-2\text{pH}}}, \quad (6)$$

$$k_{b1} = \frac{K_{a1}^{-1} 10^{-\text{pH}}}{1 + K_{a1}^{-1} 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a1} + 10^{-\text{pH}}}, \quad (7)$$

где  $K_a$  – константы ступенчатой диссоциации соответствующих кислот. Показатель протон-гидроксильного баланса, как функцию pH, вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{10^{-2\text{pH}} - K_w}{10^{-\text{pH}}}. \quad (8)$$

При записи (5) учитывали разведение раствора аналита титрантом. Если разведением можно пренебречь, то выражения  $\Delta/c_{\text{NaOH}}$  из уравнения (5) исчезают. Если при моделировании используют концентрационные константы реакций, то pH имеет смысл показателя равновесной концентрации ионов водорода.

Выражение (5) является одной из форм записи уравнения кривой титрования. Пологие участки кривых погрешностей на рис. 1 соответствуют скачкам на кривых титрования, а крутые участки – это области буферного действия. Согласно теории [1, 2], точки перегиба кривых совпадают с точками эквивалентности. Следует ожидать две точки перегиба на кривых титровании сильной кислоты: EP(1) и EP(2), см. рис 1, а. Тогда как при титровании слабых кислот заметна только одна особая точка в области  $\text{pH} > 8$ . Хотя карбонатная погрешность в EP(1) близка к нулю, сильные кислоты предпочтительнее титровать до pH 8 (титрование по фенолфталеину), поскольку при этом скачки титрования существенно больше и, как следствие, меньше случайная составляющая погрешности результата.

Положения точек эквивалентности закономерно изменяются с изменением  $q$ . Причем карбонатные погрешности на пологих участках можно считать пропорциональными  $q$  (это было отмечено в [8]). Наши расчеты, кроме того, показывают, что места точек, в которых погрешности составляют величину  $q/2$ , практически совпадают с точками перегиба (показано пунктиром). Пунктирные линии рассчитаны при численном решении уравнения (5) относительно pH при фиксированных значениях  $q/2$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что если титрование заканчивают в точке перегиба кривой титрования, то погрешности титрования, обусловленные загрязнением щелочи карбонатом мало зависят от природы кислоты и для всех кислот составляют одну и ту же величину  $\delta = q/2$ .

Из отмеченной закономерности и уравнения (4) можно сформулировать, по аналогии с правилом Шарло [4], правило устранения карбонатной погрешности результатов pH-потенциометрического анализа: «При pH-метрическом титровании надо титрование проводить тем же методом, каким устанавливали титр раствора. Причем предпочтительными являются методы максимальной крутизны». pH в КТТ, которой является точка перегиба, имеет второстепенное значение. Применительно к титрованию на титраторах Метром это правило отдает предпоч-

<sup>3</sup> Для сильной кислоты  $k_{b1} = 0$ .

тение методам DET и MET. При использовании метода SET следует ожидать менее удовлетворительную взаимную компенсацию  $\delta_T$  и  $\delta_x$ .

Из анализа уравнения (5) видим, что дать строгое математическое определение карбонатной погрешности не так просто. Пусть щелочь не содержит карбоната, иначе  $q = 0$ , однако, как видим из (5),  $\delta(q = 0) \neq 0$ . Погрешность титрования  $\delta(0)$  можно считать погрешностью метода отыскания КТТ, т. е.  $\delta(0) = \delta_m$ . Погрешности метода  $\delta_m$  показаны на рис. 1 нижними кривыми под номером 5.

Можно определить карбонатную погрешность в узком значении термина ( $\delta_c$ ) как отклонение степени оттитрованности кислоты загрязненной карбонатом щелочью от степени оттитрованности кислоты чистой щелочью. Причем подразумевается, что титрование и в том и в другом случае осуществляют до одного и того же рН. Иначе, карбонатная погрешность в узком смысле – это карбонатная погрешность в широком смысле за вычетом погрешности метода:

$$\delta_c = \delta - \delta_m. \tag{9}$$

Тогда с использованием общего подхода [10] получим уравнение для карбонатной погрешности в «чистом виде»<sup>4</sup>:

$$\delta_c = \frac{q(1 - k_b)}{1 - q(1 - k_b)} = q \cdot \frac{K_{a1}K_{a2} + \frac{1}{2}K_{a1}10^{-pH}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}10^{-pH} + 10^{-2pH}}. \tag{10}$$

К этому уравнению можно прийти, взяв разность двух уравнений (5), записанных для соответствующих граничных условий. Уравнение (10) описывает роль карбоната в формировании общей погрешности титрования. Из анализа уравнений (5) и (10) следует, что карбонатная погрешность в узком смысле не зависит от природы кислоты, а также от концентраций аналита и титранта и определяется только степенью загрязненности титранта карбонатом и рН титруемого раствора. Из уравнения (9) следует, что карбонатные погрешности в широком и узком смысле не отличаются друг от друга при  $\delta_m = 0$ . А это, по определению, возможно только в точке эквивалентности, т. е. когда КТТ = ЕР.

Из сказанного выше следует, что данное нами определение карбонатной погрешности в узком смысле имеет скорее теоретическое значение. В дальнейшем, говоря о карбонатной погрешности, мы будем подразумевать погрешность титрования, которая описывается уравнением (5).

Количественное описание карбонатной погрешности позволяет рассчитать погрешности результата анализа с помощью уравнения (4). Для этого в (4) нужно подставить два уравнения (5), с соответствующими ограничениями. На рис. 2 и рис. 3 приведены результаты таких вычислений для двух случаев. В первом случае титр щелочи устанавливают по сильной кислоте. Во втором случае установочным веществом является слабая кислота, такая как гидрофталат калия с  $pK_{a1} = 5,4$ .

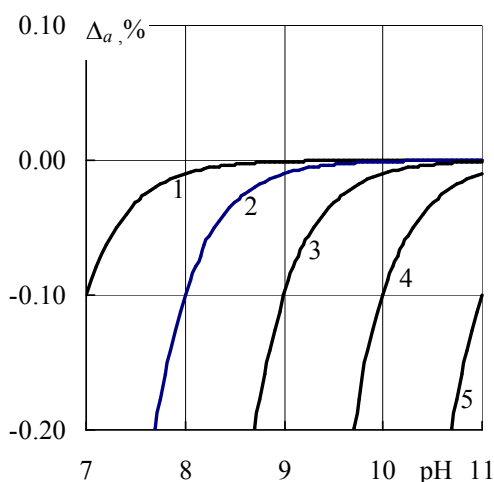


Рис. 2. Погрешности определения кислот с разными  $pK_a$ : 4(1); 5(2); 6(3); 7(4) и 8(5) при степени загрязненности щелочи  $q = 2\%$  и стандартизации щелочи по сильной кислоте

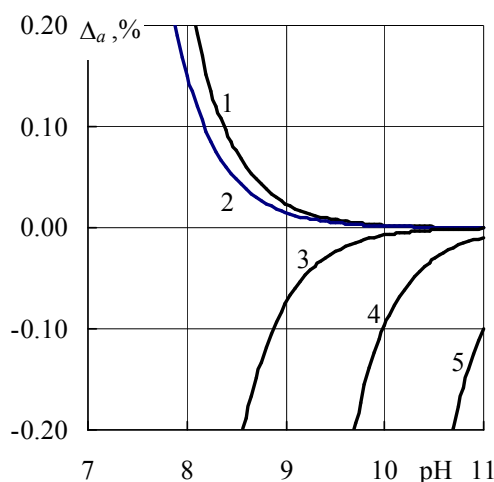


Рис. 3. Погрешности определения кислот с разными  $pK_a$ : 4(1); 5(2); 6(3); 7(4) и 8(5) при степени загрязненности щелочи  $q = 2\%$  и стандартизации щелочи по КНФh

<sup>4</sup> Для простоты разведением пренебрегаем.

Кривые на рис. 2 и 3 моделируют ситуацию, когда для отыскания КТТ используют метод потенциометрического титрования до заданного рН или титруют с индикатором. Все кривые вписываются в окно погрешностей  $\pm 0,2\%$ . Хуже обстоит дело для кислот с  $pK_a = 8$ . Такие слабые кислоты как ортоборная ( $pK_a = 9,2$ ) выходят за границы наших «окон». Обратим внимание на то, что с точки зрения карбонатных погрешностей предпочтительна стандартизация по сильной кислоте. В этом случае можно заканчивать титрование с минимальной погрешностью в более широком интервале рН.

Как отмечалось выше, карбонатная погрешность существенным образом зависит от метода отыскания точки эквивалентности. Современные титраторы оснащены алгоритмами, позволяющими эффективно распознавать ЕР по точке перегиба и максимуму на дифференциальной кривой титрования. Первичным признаком при этом является не рН, а максимум дифференциальной кривой, который количественно описывают индексом крутизны:

$$\eta = \frac{dpH}{dp}, \quad (11)$$

где  $p$  – степень оттитрованности, причем  $p = 1 + \delta$ .

На рис. 4 и рис. 5 показаны зависимости индексов крутизны вдоль кривых титрования. С уменьшением силы кислот максимумы дифференциальных кривых смещаются к большим значениям рН, а в шкале погрешностей (или в шкале оттитрованности) остаются на одном уровне. В нашем примере – это  $\delta = 1\%$ . При обсуждении результатов моделирования на рис. 1 мы отмечали эту закономерность для точек перегиба.

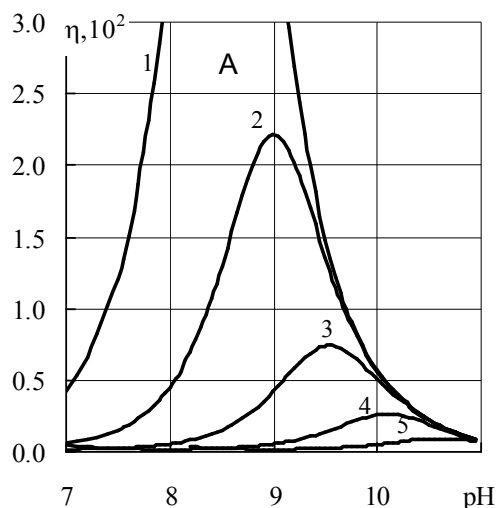


Рис. 4. Индекс крутизны кривых титрования кислот с  $pK_a$ : 5(1); 6(2); 7(3); 8(4) и 9(5) как функция рН при степени загрязненности щелочи  $q = 2\%$

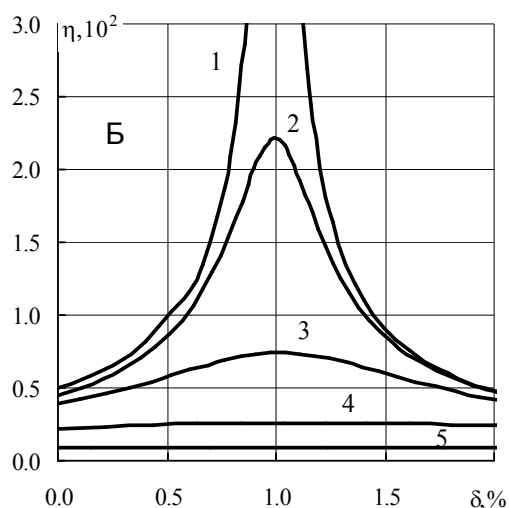


Рис. 5. Положение максимумов крутизны кривых титрования в шкале карбонатной погрешности (параметры вычислительного эксперимента как на рис. 4)

В точках перегиба интегральных кривых, как и в максимумах дифференциальных кривых, карбонатная погрешность составляет одну и ту же величину. При этом она не зависит от природы титруемой кислоты и ее концентрации:  $\delta = q/2$ . При подстановке этого результата в уравнение (4) имеем:

$$\Delta_a = \delta_x - \delta_T = \left(\frac{q}{2}\right)_x - \left(\frac{q}{2}\right)_T = 0. \quad (12)$$

Загрязнения щелочи карбонатом не должно приводить к систематической погрешности результата анализа, если и при титровании образца, и при стандартизации щелочи используют титрование до точек перегиба или до точек с максимальной крутизной на кривых титрования. Этот вывод теории проверим экспериментально на примере титрования ортоборной кислоты, для которой, как мы видели из рис. 2 и 3, титрование до заданного рН не может быть выполнено с удовлетворительной точностью.

**Экспериментальная часть**

Титрование проводят методом DET при комнатной температуре на потенциометрическом титраторе 905 Titrand с комбинированным рН-электродом iScotrode Plus, который предварительно калибруют по трем буферным растворам фирмы Метром. Титрант дозируют из сменной бюретки вместимостью 10 мл. В качестве титранта применяют раствор NaOH с номинальной концентрацией 0,1 М, приготовленный из аликвоты 50 % раствора. Дополнительно в титрант вносили навеску безводного Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с таким расчетом, чтобы степень загрязненности титранта карбонатом была на уровне 2 %. Щелочь стандартизируют по 0,1 М соляной кислоте, приготовленной из фиксаля. Точный раствор ортоборной кислоты с концентрацией 0,05 М готовят из навески высушенного при 60 °С реактива марки «ч.д.а». Аликвоту 10 мл кислоты разбавляют в стакане для титрования до 60 мл дистиллированной водой. Для защиты титранта от CO<sub>2</sub> использовали предохранительную ловушку с аскаритом. Для приготовления растворов используют не содержащую CO<sub>2</sub> воду аналитического качества со степенью очистки 2, полученную на установке УПВА-5.

**Результаты и их обсуждение**

Экспериментальные данные были получены в ходе студенческого практикума. Целью эксперимента являлось установление показателей правильности определения борной кислоты методом динамического титрования, когда титрант содержит заметные количества карбоната. Согласно данным [7], случайная составляющая погрешности определения даже такой слабой кислоты, как H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, методом DET не превышает 0,5 %. Поэтому примесь 2 % карбоната в титранте должна приводить к значимой систематической погрешности определения кислоты, если описанный уравнением (12) эффект взаимной компенсации  $\delta_x$  и  $\delta_T$  отсутствует.

Эксперимент проводили в условиях частичной внутрилабораторной прецизионности, при которых результаты анализа получали по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации таких параметров, как время выполнения и аналитики. Получены 4 серии опытов, выполненных разными студентами в течение месяца (см. таблицу). Дополнительно в каждой серии уравнивали титр щелочи по трем титрованиям.

**Результаты определения концентрации 0,0500 моль/л стандартного раствора H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**

Серия	№ определения			Среднее	Дисперсия
	1	2	3		
1	0,05026	0,05020	0,05029	0,05025	$2,2 \cdot 10^{-9}$
2	0,05052	0,05042	0,04999	0,05031	$8,0 \cdot 10^{-8}$
3	0,05062	0,04988	0,05036	0,05028	$1,4 \cdot 10^{-7}$
4	0,05028	0,05001	0,05017	0,05015	$1,8 \cdot 10^{-8}$

Примечание.  $\bar{x} = 0,05025$ ;  $s_r = 0,49\%$ ;  $s_R = 0,42\%$ ;  $\Theta = 0,00025$ ;  $t = 3,7 < t(0,05;3) = 4,2$ .

Показатели точности, правильности и прецизионности методики получали при обработке результатов по стандартному алгоритму, описанному в [11]. Разброс результатов по всей совокупности данных в табл. 1 характеризуют предварительные статистики, приведенные в графе «Среднее» и графе «Дисперсия». Различия дисперсий в сериях оказались незначимыми по критерию Кохрена. Поэтому найденные статистики использовали для оценки показателя повторяемости в виде стандартного отклонения повторяемости  $s_r$ , оценки стандартного отклонения воспроизводимости  $s_R$  и показателя правильности как математического ожидания систематической погрешности методики анализа –  $\Theta$ . Значения этих показателей приведены в примечании к таблице.

Отметим, что при стандартизации щелочи оцененный по всем опытам показатель кислотности в КТТ находился в интервале  $pH_e = 7,84 \pm 0,04$  при  $P = 95\%$  и  $n = 12$ , а рН в КТТ для H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> локализован в пределах  $pH_e = 10,50 \pm 0,03$ .

Согласно теории, равенство (12) справедливо, только если титрование сильной кислоты заканчивают в EP(2), см. рис. 1, а. При этом алгоритм DET ориентируется не на  $pH_e$ , а на специальный критерий ERC, основанный на процедурах дифференцирования. Узость диапазона  $pH_e$  косвенно указывает на эффективность метода DET.

Качество полученных результатов не в последнюю очередь обусловлено стабильностью титра щелочи, который в течение месяца оставался практически неизменным с погрешностью  $\pm 0,3\%$ .

Гипотезы об отсутствии систематической погрешности нашла подтверждение при ее проверке по двухстороннему критерию Стьюдента с 5%-ным уровнем значимости и тремя степенями свободы. (При вычислении  $t$ -статистики относительную погрешность аттестованного значения концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  приняли равной  $\pm 0,2\%$ .) Таким образом, границы, в которых неустранимая систематическая погрешность находится с  $P = 95\%$  можно охарактеризовать относительной погрешностью  $\pm 0,5\%$ . Тогда как наша щелочь содержит  $2\% \text{ } 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Поэтому можно считать, что описанный уравнением (12) эффект взаимной компенсации  $\delta_x$  и  $\delta_T$  находит экспериментальное подтверждение.

### Выводы

1. Предложено уравнение для моделирования влияния примеси карбоната в щелочи на погрешности алкалиметрического титрования слабых кислот.

2. Из анализа моделей сделан вывод о том, что если титрование заканчивают в точке перегиба кривой титрования (или в максимуме дифференциальной кривой), то погрешность титрования, обусловленная загрязнением щелочи карбонатом, мало зависит от природы кислоты и ее концентрации, и для всех кислот составляют одну и ту же величину, равную половине степени загрязненности щелочи карбонатом:  $\delta = q/2$ .

3. Даны определения карбонатной погрешности алкалиметрии в широком ( $\delta$ ) и узком ( $\delta_c$ ) значении термина и показано, что  $\delta = \delta_c + \delta_m$ , где  $\delta_m$  – погрешность метода нахождения точки эквивалентности.

4. Показано, что при обработке результатов алкалиметрии погрешность установления титра щелочи  $\delta_T$  и погрешность титрования кислоты  $\delta_x$  обеспечивают взаимную компенсацию друг друга. Причем эффективность компенсации карбонатных погрешностей зависит от способа установления точки эквивалентности.

5. Сформулировано правило для нивелирования карбонатных погрешностей рН-метрического титрования, согласно которому титрование надо проводить тем же методом, каким устанавливали титр щелочи. Причем предпочтительными являются методы максимальной крутизны, такие как DET и MET фирмы Метром или метод точки перегиба Туббса.

6. Выводы теории нашли подтверждение при исследовании стандартным алгоритмом РМГ 61–2003 показателя правильности определения ортоборной кислоты.

### Литература

1. Батлер, Дж.Н. Ионные равновесия / Дж.Н. Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.
2. Янсон, Е.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Е.Ю. Янсон, Ю.К. Путнинь. – М.: Высшая школа, 1980 – 260 с.
3. Титриметрические методы анализа неводных растворов / под ред. В.Б. Безуглого. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
4. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 980 с.
5. Голованов, В.И. Карбонатная ошибка и ее нивелирование при титровании сильной кислоты щелочью методом динамического титрования на потенциометрическом титраторе «Метром» / В.И. Голованов, Ю.С. Дворяшина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 36(10). – С. 14–23.
6. Ионоселективные электроды. – М.: Мир, 1972. – 430 с.
7. Gros, L. Practical Titration. Training Manual for Titrimetric Volumetric Analysis. – <http://www.metrohm.ru/Applications/literature> (accessed 10 January 2014).
8. 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. – V.41. – P. 151–187.
9. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1984. – 268 с.
10. Голованов, В.И. Общее уравнение для количественного описания равновесий кислотно-основных систем / В.И. Голованов, С.М. Кузнецов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 8(13). – С. 22–29.
11. РМГ 61 – 2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методов количественного химического анализа. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005. – 38 с.



Голованов Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76. E-mail: vlagolo@yandex.ru

Поступила в редакцию 14 января 2014 г.

*Bulletin of the South Ural State University*  
*Series "Chemistry"*  
2014, vol. 6, no. 2, pp. 21–29

## TO THE THEORY OF CARBONATE ERROR AT PH-METRIC TITRATION WEAK ACIDS

V.I. Golovanov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vlagolo@yandex.ru

A theory of carbonate error of pH-metric titration has been developed. The rule of the carbonate error elimination has been formulated. It has been shown that the best way of error elimination is titration, at which the equivalence point is estimated by means of the maximum slope method both for alkali standardization and for the analyte titration.

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

### References

1. Batler Dzh. N. *Ionnyie ravnovesiya* [Ionic Equilibrium]. Leningrad, Himiya, 1973, 446 p.
2. Yanson E.Yu, Putnin'Yu. K. *Teoreticheskie osnovyi analiticheskoy himii* [Theoretical Fundamentals of Analytical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola, 1980, 260 p.
3. *Titrimetricheskie metody analiza nevodnykh rastvorov* / Pod red. V.D. Bezuglogo. [Titrimetric Methods of Analysis of Non-aqueous Solutions]. Moscow, Himiya, 1986, 384 p.
4. Sharlo G. *Metody analiticheskoy himii* [Methods of Analytical Chemistry]. Moscow, Himiya, 1965. 980 p.
5. Golovanov V.I., Dvoryashina Yu.S. Carbonate Error and its Smoothing in Alkalimetric Titration of a Strong Acid by the Dynamical Titration Method with the Potentiometric Titrator "Metrohm" [*Karbonatnaya oshibka i ye nivelirovanie pri titrovani silnoy kisloty shelochyu metodom dinamicheskogo titrovaniya na potentsiometricheskom titratore «Metrom»*]. *Vestnik JuUrGU. Serija "Himija"* [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»], 2012, vol. 10, no. 36, pp. 14–23.
6. *Ionoselektivnyie elektrody*. Moscow, Mir, 1972, 430 p.
7. Gros L. Practical Titration. Training Manual for Titrimetric Volumetric Analysis, available at: <http://www.metrohm.ru/Applications/literature> (accessed 10 January 2014).
8. Asuero A.G., Michalowski T. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and its Analytical Implications. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 2011, vol. 41, pp. 151–187.
9. Derffel K. *Statistika v analiticheskoy himii* [Statistics in Analytical Chemistry]. Mir, 1984. 268 p.
10. Golovanov V.I., Kuznetsov S.M. General Equation for Description of Equilibrium in Acid-Base Systems [Obschee uravnenie dlya kolichestvennogo opisaniya ravnovesiy kislotno-osnovnykh sistem]. *Vestnik JuUrGU. Serija "Himija"* [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]. 2012, vol. 8, no 13, pp. 22–29.
11. *RMG 61—2003. Pokazateli tochnosti, pravilnosti, pretsizionnosti metodov kolichestvennogo himicheskogo analiza* [Accuracy, Trueness and Precision Measures of the Procedures for Quantitative Chemical Analysis]. Moscow, IPK Iz-vo standartov, 2005, 38 p.

Received 14 January 2014