

ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. ЧАСТЬ I

Немировский А.М.

Мы рассмотрим способы расчета ошибок, связанных с выбором индикатора, который имеет показатель титрования (pT), отличающийся от pH в точке эквивалентности. (pT – это pH раствора пробы, при котором переход окраски индикатора наиболее отчетлив.) Цель работы не состоит в описании нового подхода, но в разъяснении использования уже известных способов расчета.

Принято различать 4 вида ошибок кислотного-основного титрования:

- водородную;
- гидроксидную;
- кислотную;
- основную.

Сразу возникает вопрос, почему так много разновидностей ошибок? Спешу частично ответить на этот вопрос.

Водородная и гидроксидная ошибки возникают в расчетах результатов титрования сильных кислот сильными основаниями (или наоборот). Кислотная и основная ошибки возникают в расчетах результатов титрования слабых кислот или оснований. Кажется, что принципиальной разницы в расчетах не должно быть, однако это не так. Дело в том, что точку эквивалентности при титровании сильных кислот сильными щелочами определяет только ионное произведение воды. При этом pH в точке эквивалентности всегда равен 7. При титровании слабых кислот и оснований положение точки эквивалентности определяет константа диссоциации слабой кислоты, а еще, в некоторых случаях, начальная концентрация титруемого вещества.

Логично сделать вывод о том, что способы математического расчета могут быть разными. Теперь поговорим подробно о том, в каких случаях применяется тот или иной способ расчета ошибки. Хочется классификацию изложить так, чтобы было проще выбирать необходимый способ расчета. Хочу предложить вниманию таблицу, которая более или менее наглядно демонстрирует наступления тех или иных условий для расчета ошибки.

Тип ошибки	Условия возникновения ошибки
водородная	Недотитрованная сильная кислота сильным основанием Перетитрованное сильное основание сильной кислотой
гидроксидная	Недотитрованное сильное основание сильной кислотой Перетитрованная сильная кислота сильным основанием
кислотная	Недотитрованная слабая кислота сильным основанием
основная	Недотитрованное слабое основание сильной кислотой

Следует объяснить термины «недотитрованный» и «перетитрованный». Недотитрованной называется проба, в которой не достигнута точка эквивалентности и вещество пробы находится в избытке. Перетитрованной называется проба, в которой находится избыток титранта.

Теперь перейдем к рассмотрению общепринятых расчетов.

РАСЧЕТ ВОДОРОДНОЙ ОШИБКИ

Рассмотрим титрование сильной кислоты сильным основанием до достижения точки эквивалентности. Поскольку основание эквивалентно связывает кислоту, то концентрация оставшейся кислоты определяется разностью молей эквивалентов взаимодействующих веществ:

$$c = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T},$$

где

c_0 – начальная нормальная концентрация титруемого вещества (в нашем случае кислоты);
 c_T – нормальная концентрация титранта (основания) в его собственном растворе, а не в пробе;

V_0, V_T – объемы пробы и добавленного титранта.

Тогда закономерность изменения рН до точки эквивалентности будет иметь следующий вид:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(c) = -\lg\left(\frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T}\right).$$

Введем понятие параметра степени оттитрованности пробы:

$$f = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0}.$$

Тогда

$$pH = -\lg\left(c_0 V_0 * \frac{1-f}{V_0 + V_T}\right).$$

Несложно заметить, что $f - 1$ является относительной ошибкой титрования, так как отражает долю титранта, которой не хватает для достижения точки эквивалентности. Если принять рН равным рТ, так как мы полагаем, что значение рТ равно рН в точке эквивалентности, то водородная ошибка титрования равна

$$pT = -\lg\left(c_0 V_0 * \frac{\Delta/100}{V_0 + V_T}\right);$$
$$\Delta, \% = (f - 1) * 100 = -10^{-pT} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100,$$

где

Δ – относительная ошибка в процентах.

Если считать, что относительная ошибка вычисляется как

$$\Delta, \% = \frac{V_{pT} - V_{ЭКВ}}{V_{ЭКВ}},$$

то вычисленную нами относительную ошибку можно назвать отрицательной,

где

$V_{ЭКВ}$ – эквивалентный объем;

V_{pT} – объем титранта, соответствующий рН перехода окраски индикатора.

Почему относительная ошибка вычисляется именно так? Дело в том, что относительная ошибка равна отношению абсолютной ошибки к истинному значению какой-либо величины. Абсолютная ошибка равна разности измеренного значения и истинного. Отсюда получается, что если истинное значение больше измеренного, то относительная ошибка будет считаться отрицательной.

(Тут надо оговориться, что каждый исследователь определяет знак ошибки по собственной методе. В связи с этим, некоторые исследователи предпочитают не упоминать знак относительной ошибки.)

Теперь рассмотрим титрование сильного основания сильной кислотой. После достижения точки эквивалентности закономерность изменения pH будет следующей:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(c) = -\lg\left(\frac{c_T V_T - c_0 V_0}{V_0 + V_T}\right);$$

$$pH = -\lg\left(c_0 V_0 \frac{f - 1}{V_0 + V_T}\right);$$

$$\Delta, \% = (f - 1) * 100 = 10^{-pT} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100,$$

где

c_0 – начальная нормальная концентрация титруемого вещества (в нашем случае основания);

c_T - нормальная концентрация титранта (кислоты).

Относительная ошибка получается положительной.

Не акцентируя внимание на знаке ошибки, получим

$$\Delta, \% = \pm 10^{-pT} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$$

РАСЧЕТ ГИДРОКСИДНОЙ ОШИБКИ

Рассмотрим титрование сильного основания сильной кислотой в условиях недотитрованной пробы:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \frac{K_w}{[OH^-]} = -\lg\left(K_w \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0 - c_T V_T}\right),$$

где

c_0 – начальная нормальная концентрация титруемого вещества (в нашем случае основания);

c_T - нормальная концентрация титранта (кислоты);

K_w – ионное произведение воды.

Продолжим расчеты в стиле, который применяли раньше:

$$pH = -\lg\left(K_w \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0 - c_T V_T}\right) = -\lg\left(10^{-14} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0 * (1 - f)}\right);$$

$$pT = 14 + \lg\left(\frac{c_0 V_0 * (1 - f)}{V_0 + V_T}\right);$$

$$\Delta, \% = (f - 1) * 100 = -10^{pT-14} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$$

Титрование сильной кислоты сильным основанием в условиях перетитрованной пробы приводит к подобному результату в вычислении относительной ошибки. Таким образом, гидроксидная ошибка равна

$$\Delta, \% = \pm 10^{pT-14} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$$

РАСЧЕТ КИСЛОТНОЙ ОШИБКИ

Рассмотрим процесс титрования слабой кислоты сильным основанием в условиях недотитрованной пробы. Исходные предпосылки к расчетам несколько иные, чем были описаны ранее. Все начинается с рассмотрения константы диссоциации слабой кислоты HA:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]};$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]};$$

$$pH = -\lg([H^+]) = -\lg\left(K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\right) = pK_a - \lg\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right),$$

так как $pK_a = -\lg(K_a)$.

При предположении, что отношение концентраций $\frac{[HA]}{[A^-]}$ равно отношению количества остатка кислоты к количеству добавленного титранта, получим

$$pH = pK_a - \lg\left(\frac{c_0V_0 - c_TV_T}{c_TV_T}\right);$$

$$pT = pK_a - \lg\left(\frac{c_0V_0 - c_TV_T}{c_TV_T}\right) = pK_a - \lg\left(\frac{1}{f} - 1\right);$$

$$10^{pK_a - pT} = \frac{1}{f} - 1;$$

$$f = \frac{1}{10^{pK_a - pT} + 1};$$

$$\Delta, \% = (f - 1) * 100 = \left(\frac{1}{10^{pK_a - pT} + 1} - 1\right) 100 = -\frac{10^{pK_a - pT}}{10^{pK_a - pT} + 1} 100$$

В итоге получается, что кислотная ошибка равна

$$\Delta, \% = -\frac{10^{pK_a - pT}}{10^{pK_a - pT} + 1} 100$$

Однако некоторые читатели резонно заметят, что в некоторых трудах указывается совсем другая формула для расчета кислотной ошибки:

$$\Delta, \% = -10^{pK_a - pT} * 100.$$

Скорее всего, это приближенный вариант формулы, которую выводили мы. Несложно заметить, что рассчитанная с помощью этой формулы ошибка будет больше той, что можно рассчитать с помощью нашей формулы. При больших различиях K_a и pT разница будет незначительной, а при малых различиях разница уже будет существенной.

РАСЧЕТ ОСНОВНОЙ ОШИБКИ

Рассмотрим процесс титрования слабого основания (ВОН) сильной кислотой в условиях недотитрованной пробы.

$$K_b = \frac{[OH^-][B^-]}{[BOH]};$$

$$\frac{K_w}{[H^+]} = K_b \frac{[BOH]}{[B^-]};$$

$$[H^+] = \frac{K_w[B^-]}{K_b[BOH]};$$

$$pH = -\lg([H^+]) = -\lg\left(\frac{K_w[B^-]}{K_b[BOH]}\right) = 14 - pK_b + \lg\left(\frac{[BOH]}{[B^-]}\right).$$

Предположим, что отношение концентраций $\frac{[BOH]}{[B^-]}$ равно отношению количества остатков слабого основания к количеству добавленного титранта (сильной кислоты). Тогда

$$pH = 14 - pK_b + \lg\left(\frac{c_0V_0 - c_TV_T}{c_TV_T}\right);$$

$$pT = 14 - pK_b + \lg\left(\frac{1}{f} - 1\right);$$

$$10^{pT-14+pK_b} = \frac{1}{f} - 1$$

$$\Delta, \% = (f - 1) * 100 = \left(\frac{1}{10^{pT+pK_b-14} + 1} - 1\right) 100 = -\frac{10^{pT+pK_b-14}}{10^{pT+pK_b-14} + 1} 100$$

В итоге получается, что основная ошибка равна

$$\Delta, \% = -\frac{10^{pT+pK_b-14}}{10^{pT+pK_b-14} + 1} 100$$

Поместим в таблицу формулы для расчета различных видов индикаторных ошибок.

Тип ошибки	Условия возникновения ошибки	Ошибка титрования
водородная	Недотитрованная сильная кислота сильным основанием	$\Delta, \% = -10^{-pT} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$
	Перетитрованное сильное основание сильной кислотой	$\Delta, \% = +10^{-pT} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$
гидроксидная	Недотитрованное сильное основание сильной кислотой	$\Delta, \% = -10^{pT-14} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$
	Перетитрованная сильная кислота сильным основанием	$\Delta, \% = +10^{pT-14} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$
кислотная	Недотитрованная слабая кислота сильным основанием	$\Delta, \% = -\frac{10^{pK_a-pT}}{10^{pK_a-pT} + 1} 100$
основная	Недотитрованное слабое основание сильной кислотой	$\Delta, \% = -\frac{10^{pT+pK_b-14}}{10^{pT+pK_b-14} + 1} 100$

Теперь поговорим о недостатках рассмотренных способах расчетов. Не нужно быть семи пядей во лбу, чтобы понять, что точка эквивалентности только виртуально присутствует в этих расчетах. Рассматриваемые закономерности изменения pH никогда не достигают положения точки эквивалентности. В этом легко убедиться на частном примере формулы расчета относительной водородной ошибки:

$$\Delta, \% = \pm 10^{-pT} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100.$$

Допустим, что мы так удачно подобрали индикатор, что pT равно pH в точке эквивалентности, т.е. pT=7. Тогда относительная ошибка должна быть равна нулю. Однако, использование вышеупомянутой формулы приводит к иному результату:

$$\Delta, \% = \pm 10^{-7} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0} 100 \approx 0.$$

Таким образом, напрашивается вывод о том, что чем дальше pT от pH в точке эквивалентности, тем точнее формулы описывают ошибку. Об этом надо помнить всегда!

На этом мы с Вами не прощаемся, так как вопрос о границах применения рассмотренных формул остается открытым. Продолжение следует.