

两次标准加入电位法的误差计算方程

莫金垣 黄卫光

(化学系)

摘要

本文提出两次标准加入电位法的误差计算方程:

$$RE(\%) = \frac{\sqrt{2} [P + (1+m)] (P+1) \sqrt{R^2 - R + 1}}{s \{ [P + (1+m)] R - (1+m)(P+1) \}} E^* \times 100$$

式中: RE 为试液浓度相对误差, $s = RT/nF$ 为电极斜率, $m = V_2/V_1$ 为第二次对第一次加入标准液的体积之比, $R = (E_2 - E_x)/(E_1 - E_x)$ 为电位增量之比, E^* 为所测量电位的误差。讨论了各种因素对误差的影响, 并用实验和文献数据进行了验证。

两次标准加入电位法⁽¹⁻⁴⁾应用于离子选择电极的测试, 近年来已受到人们的重视。该法不需要作校正曲线和预知电极的响应斜率, 由加入两次标准溶液测得的三次电位就可求得被测离子的浓度, 能适应实际电极的要求和减少试样组分变动的影 响, 但对其误差很少研究。Horvai 等人⁽⁵⁾曾列出各种标准加入法的精密度计算方程, 然而未对各种因素的影响进行讨论。文[6]则尚未考虑到三次电位的测量误差 E^* 的误差传递等问题。

本文根据从 Nernst 方程得到的两次标准加入电位法的离子浓度准确计算方程, 推导出其误差计算方程, 并用电子计算机进行运算, 对温度、离子价数、试液浓度、所加入的标准液浓度和体积、电位增量 ΔE_1 、两次加入的标准液体积比、以及测量所要求的精度等影响误差的各种因素作了详细的讨论, 为选择适宜的分析条件提供理论依据。

误差计算方程的理论推导

若在测量过程中被测离子的活度系数变化不大, 可视为常数, 根据 Nernst 方程得:

$$E_x = E^{0'} + s \ln C_x \quad (1)$$

$$E_1 = E^{0'} + s \ln \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \quad (2)$$

本文1983年8月收到。黄卫光是81届本科毕业生。

$$E_2 = E^{0'} + s \ln \frac{C_x V_x + (1+m)C_s V_s}{V_x + (1+m)V_s} \quad (3)$$

$$\text{令 } V_f = \frac{V_s}{V_x} \text{ 为相对体积} \quad (4)$$

$$C_f = \frac{C_x}{C_s} \text{ 为相对浓度} \quad (5)$$

$$R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{E_2 - E_x}{E_1 - E_x} \text{ 为电位增量之比} \quad (6)$$

$$\therefore \Delta E_1 = s \ln \left(\frac{1 + V_f / C_f}{1 + V_f} \right) \quad (7)$$

$$\Delta E_2 = s \ln \left[\frac{1 + (1+m)V_f / C_f}{1 + (1+m)V_f} \right] \quad (8)$$

$$\therefore R = \frac{\ln \left[\frac{1 + (1+m)V_f / C_f}{1 + (1+m)V_f} \right]}{\ln \left[\frac{1 + V_f / C_f}{1 + V_f} \right]} \quad (9)$$

式中 E_x 为浓度 C_x 的试液中测得的电动势, E_1 为第一次加入浓度 C_s 的标准液 V_s 毫升后测得的电动势, E_2 为第二次加入 mV_s 测得的电动势, m 为第二次对第一次加入标准液的体积之比, s 为电极斜率 ($s = \frac{RT}{nF}$), $E^{0'}$ 为克式量电位。

将式(9)对 C_f 微分得:

$$\frac{dC_f}{C_f} = \frac{(C_f + V_f)[C_f + (1+m)V_f] \left[\ln \left(\frac{1 + V_f / C_f}{1 + V_f} \right) \right]^2 \cdot dR}{V_f \left\{ [C_f + (1+m)V_f] \ln \left[\frac{1 + (1+m)V_f / C_f}{1 + (1+m)V_f} \right] - (1+m)(C_f + V_f) \ln \left(\frac{1 + C_f / V_f}{1 + V_f} \right) \right\}} \quad (10)$$

将式(6)全微分得:

$$dR = \frac{1}{\Delta E_1} dE_2 + \left(-\frac{R}{\Delta E_1} \right) dE_1 + \frac{R-1}{\Delta E_1} dE_x \quad (11)$$

一般试液和标准液的体积误差对测定浓度的误差影响较小,可忽略。以 E_2^* 、 E_1^* 和 E_x^* 分别表示 E_2 、 E_1 和 E_x 的测量误差,其值都较小,通常约为 0.1mv。则

$$dE_2 \doteq E_2^*, \quad dE_1 \doteq E_1^*, \quad dE_x \doteq E_x^*$$

根据平均误差传播定律⁽⁷⁾可得概然误差为:

$$dR = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial E_2} \right)^2 (dE_2)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial E_1} \right)^2 (dE_1)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial E_x} \right)^2 (dE_x)^2} \quad (12)$$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta E_1} E_2^*\right)^2 + \left(-\frac{R}{\Delta E_1} E_1^*\right)^2 + \left(\frac{R-1}{\Delta E_1} E_x^*\right)^2} \quad (13)$$

若每次电位的测量误差都相同, 即

$$E_2^* = E_1^* = E_x^* = E^*$$

式(13)化简为:

$$dR = \frac{\sqrt{2} \cdot \sqrt{R^2 - R + 1}}{\Delta E_1} \cdot E^* \quad (14)$$

根据浓度的相对误差的定义得:

$$RE(\%) = \frac{\Delta(C_x)}{C_x} \times 100 = \frac{\Delta(C_f)}{C_f} \times 100 = \frac{dC_f}{C_f} \times 100 \quad (15)$$

将式(10)、(14)代入式(15)得:

$$RE(\%) = \frac{\sqrt{2}}{s} \cdot \frac{[P + (1+m)](P+1)\sqrt{R^2 - R + 1}}{\{[P + (1+m)]R - (1+m)(P+1)\}} \cdot E^* \times 100 \quad (16)$$

$$\text{式中: } P = \frac{C_f}{V_f} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s} \quad (17)$$

式(16)为两次标准加入电位法的误差计算方程, 即由于电位的测量误差 E^* 所引起的浓度相对误差 RE 。

若两次加入标准液的体积相同 ($m=1$), 两次等体积标准加入电位法的误差计算方程为:

$$RE(\%) = \frac{100\sqrt{2}}{s} \cdot \frac{(P+2)(P+1)\sqrt{R^2 - R + 1}}{[(P+2)R - 2(P+1)]} \cdot E^* \quad (18)$$

各种影响因素讨论

我们根据式(9)、(16)、(17)、(7), 用 BASIC 语言在 TRS-80 计算机上算出 $E^* = 0.1(\text{mV})$, $T = 298\text{K}$, $C_f = 10^{-3} \sim 0.1$, $V_f = 0.1\% \sim 50\%$ 和 $m=1 \sim 5$ 时的 RE 值和对应的 ΔE_1 值, 绘成 $RE-C_f$, $RE-V_f$ 和 $RE-\Delta E_1$ 曲线(图1~3)

1. 斜率 s (温度 T 、离子价数 n) 的影响

从方程(16)可知, RE 反比于 s , 由于

$$s = \frac{RT}{nF}, \text{ 因此 } RE \text{ 与温度 } T \text{ 成反比, 与离子}$$

价数 n 成正比。若 ΔE_1 一定时, 从式(11)和

(8)可知, RE 与 s 无关, 因为 s 仅通过 ΔE_1 来影响 RE ,

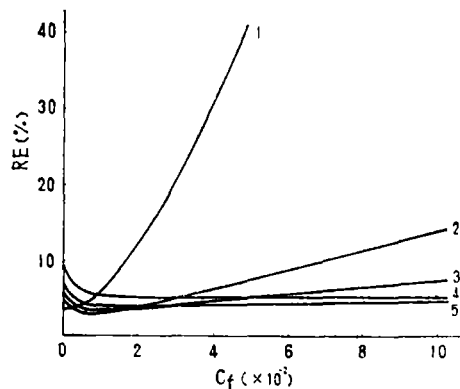


图1 $RE-C_f$ ($m=1$)曲线

1. $V_f = 1\%$, 2. $V_f = 5\%$,
3. $V_f = 10\%$, 4. $V_f = 50\%$,
5. $V_f = 20\%$,

2. 浓度的影响 从图 1 可知,对于 $m = 1$,若相对体积为 $1V_f\%$ (即所加入的标准液的体积 V_s 为试液体积的百分之一)时,误差 RE 几乎随 C_f 的增加(即 C_s 减小)而直线上升;若 V_f 为 $5\% \sim 20\%$ 时,随着 C_f 的增加, RE 开始稍微下降,然后缓慢上升;若 $V_f > 20\%$

时,曲线 RE 几乎成为水平线。因为 $C_f = \frac{C_x}{C_s}$,若标准液的浓度 C_s 一定时,试液浓度 C_x 与 RE 的关系和上述的 C_f 与 RE 的关系相同。

3. 标准液体积的影响 从图 2 可知,对于 $m = 1$,若 C_f 一定时(例如 $C_f = 10^{-2}$),随着标准液体积 (V_x 为 100 毫升时, V_s 的毫升数等于 V_f 的百分数)的增加,开始 RE 急速下降,然后缓慢上升。另一方面,若 V_f 较大时,试样体系的性质将发生显著变化。

4. 电位增量 ΔE_1 的影响 从图 3 可知, RE 基本上仅与 ΔE_1 和 m 有关,因此,

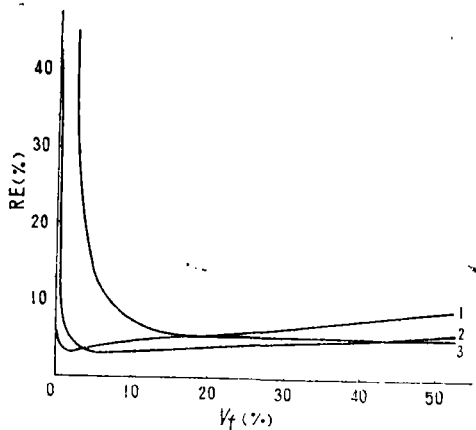


图 2 $RE-V_f$ ($m=1$) 曲线

- 1. $C_f = 1.00 \times 10^{-3}$, 2. $C_f = 1.00 \times 10^{-2}$,
- 3. $C_f = 1.00 \times 10^{-1}$.

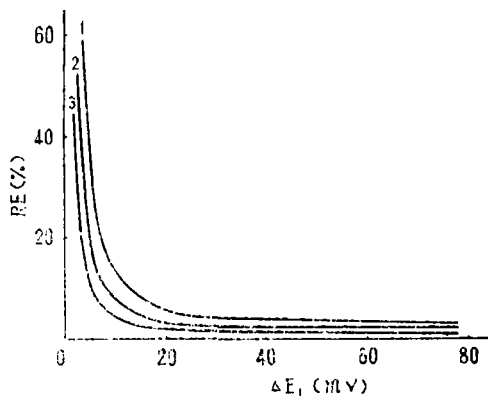


图 3 $RE-\Delta E$ 曲线

- 1. $m = 1$, 2. $m = 2$, 3. $m = 5$.

当 m 值一定时,可根据 ΔE_1 直接从图 3 上判断 RE 的大小,这也再次证明了: ΔE_1 值一定时, RE 与 s 无关,即与 T 和 n 无关。误差曲线随着 ΔE_1 的增加 RE 开始急速下降,然后趋向于平坦。对于 $m = 1$, RE 值趋向于 3.2% ; 对于 $m = 2$, RE 值趋向于 2% ; 对于 $m = 5$, RE 值趋向于 1.3% 。对于等体积加入法(即 $m = 1$)若要求 $RE \leq 6\%$,就需要控制 $\Delta E_1 \geq 20$ mv,若要求 $RE \leq 8\%$,就需要控制 $\Delta E_1 \geq 15$ mv;若要求 $RE \leq 10\%$,就需要控制 $\Delta E_1 \geq 13$ mv。当 $\Delta E_1 > 40$ mv 后,若再增加 ΔE_1 值, RE 基本上不变,故盲目要求增加 ΔE_1 是没有必要的。另一方面, ΔE_1 太大时会引起其它误差的增加,例如:为了增加 ΔE_1 而加入很浓的标准液,一方面会使加入标准液量的误差加大,另一方面会引起溶液活度系数的改变。因此,一般要求控制 ΔE_1 在 $15 \sim 40$ (mv) 范围内为宜,既可使由测量电位误差引起的相对浓度误差 RE 减小到最小,又不会使其它误差增加。

5. 两次加入的标准液体积比 (m) 的影响 从方程 (7) 可知, ΔE_1 与 m 无关,以不

同的 m 值作 $RE-\Delta E_i$ 曲线(图3), 它们的形状基本相同, 随着 m 值的增大, 整个曲线往下移, 即 RE 随着 m 值的增大而减小。但 m 值太大时, 会使标准液的体积增多, 而引起试液离子强度及活度系数的变化, 故一般加入的标准液总体积最好不超过试液体积的10%, 因此选 m 为1~4。

6. 测量仪器精度(E^*)的影响 从方程(6)可知, RE 与 E^* 成正比。通常, 电位测量误差主要取决于测量仪器的精度, 当测量仪器精度为 ± 0.1 mv (即 $E^* = 0.1$ mv) 时, 对于等体积两次加入法最小误差为3.2%; 当仪器精度减小到0.2 mv 时, 最小误差增加到6.4%。这与 Orion 曾指出: 如每次测定电位的误差为0.2 mv, 分析结果的相对误差可高达8%⁽⁸⁾ 的结果很接近, 因此两次标准加入法要求仪器的测量精度较高, 最好达到 ± 0.1 mv。

应 用

由于在实际测量中, 试液的真实浓度 $C_{x真}$ 是不可能完全准确知道的, 我们只能以计算机法计算出的试液浓度 C_x 来确定真实浓度 $C_{x真}$ 所落在的范围 [$C_x(1-RE) \sim C_x(1+RE)$]。为验证本方程的正确性, 我们用苯甲酰胆碱液膜离子选择电极测定氯化苯甲酰胆碱 ($[C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_3]Cl$) 溶液测得的结果完全落在本法计算的范围内(见表1)。

表1 用苯甲酰胆碱电极测定氯化苯甲酰胆碱的结果*

i	V_x (ml)	$C_x \times 10^4$ (M)	$C_s \times 10^2$ (M)	V_i (ml)	E_i (mv)	ΔE_i (mv)	m	$C_x \times 10^4$ (M)	
								计算机法	本法计算 $C_{x真}$ 落在的范围
0				0	51.7	—			
1	10.0	10.00	10.00	0.100	34.1	-17.6	1	10.35	9.69—11.01
2				0.200	23.8	-27.9			
0				0	72.8	—			
1	10.0	5.000	10.00	0.050	55.2	-17.6	1	5.090	4.772—5.408
2				0.100	44.9	-27.9			
0				0	112.3	—			
1	10.0	1.000	1.000	0.100	95.5	-16.8	1	1.024	0.959—1.089
2				0.200	85.7	-26.6			
0				0	162.3	—			
1	10.0	0.1000	0.1000	0.100	150.3	12.0	1	0.1024	0.0959—0.1089
2				0.200	143.3	19.0			

* 用中山大学生产的821型袖珍数字 pH/mv 离子计测定 mv

另外我们用 Brand 等人的实验数据⁽¹⁾ 和陈洪渊等人的实验数据⁽⁴⁾ 来评价本方程的正确性, 结果如表2和3所示, 实际的试液浓度也完全落在本法计算的范围内,

表2 两次标准加入电位法误差计算⁽¹⁾

i	V _i (ml)	E _i (mv)	ΔE _i (mv)	m	C _x × 10 ² (M)	
					计算机法	本法计算 C _x 真落在的范围
1	2.0	92.9	-15.0			
2	4.0	84.9	-23.0	1	1.004	0.929—1.079
3	6.0	79.8	-28.1	2	0.979	0.933—1.025
4	8.0	75.9	-32.0	3	1.009	0.970—1.048
5	10.0	73.1	-34.8	4	1.002	0.968—1.036

C_x真 = 1.000 × 10⁻²M, V_x = 20.00 ml, C_s = 0.1 M, E₀ = 107.9 mv, 测定离子 Cl⁻.

表3 两次标准加入电位法误差计算⁽⁴⁾

i	测试离子	C _x 真 × 10 ⁵ (M)	C _s × 10 ² (M)	V _i (ml/100ml)	E _i (mv)	真E _i (mv)	m	C _x × 10 ⁵ (M)	
								计算机法	本法计算 C _x 真落在的范围
0				0	254.4	—			
1	Cl ⁻	10.0	1.00	1	239.3	-15.1	1	10.21	9.56—10.86
2				2	230.5	-23.9			
0				0	270.8	—			
1	Cl ⁻	5.00	1.00	1	246.7	-24.1	1	5.144	4.929—5.359
2				2	235.5	-35.3			
0				0	52.8	—			
1	Cl ⁻	0.100	0.0100	1	70.6	17.8	1	0.0998	0.0936—0.1060
2				2	80.9	28.1			

结 论

在两次标准加入电位法中, 测量电位的误差较小 (E* < 1mv) 时, 由测量电位的误差 L* 导致测得试液的浓度相对误差 RE 的计算方程为:

$$RE(\%) = \frac{\sqrt{2} [P + (1+m)] (P+1) \sqrt{R^2 - R + 1}}{s \{ [P + (1+m)] R - (1+m)(P+1) \}} \cdot E^* \times 100$$

试液的真实浓度 C_x真落在的范围为 C_x(1 - RE) ~ C_x(1 + RE).

若 ΔE₁ 一定时, RE 与 s 无关, 在一定的 m 值下, 可根据 ΔE₁ 值来直接判断 RE 的大小. 从 RE—ΔE₁ 曲线可知, 一般要求 15 ≤ ΔE₁(mv) ≤ 40 和 2 ≤ m ≤ 4 为宜. E* = ±0.1 mv, m = 1 时, RE 值趋向于最小值 3.2%; m = 2 时, RE 值趋向于最小值 2%; m = 5 时, RE 值趋向于最小值 1.3%.

参 考 文 献

- [1] M. J. D. Brand and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 42 (1970), 11, 1172.
 [2] 赴藻藩, 科学通报, 24 (1979), 5, 212.
 [3] 赴藻藩、周性尧、孙天麟, 化学通报, 1981, 3, 21.
 [4] 陈洪渊、肖昭华、杨道奎, 分析化学, 9 (1981), 3, 286.
 [5] G. Horvai and E. Pungor, *Anal. Chin. Acta*, 113 (1980), 2, 287.
 [6] 陈维维, 离子选择电极通讯, 2 (1982), 3, 67.
 [7] 张叔涵编译, 测量误差理论, 中国工业出版社, 1980, 263.
 [8] 俞汝勤, 离子选择电极分析法, 人民教育出版社, 1980, 152.

An Error Equation for Double Standard Addition Potentiometric Method

Mo Jinyuan Huang Weiguang

Abstract

The error equation for double standard addition potentiometric method has been described. It was

$$RE(\%) = \frac{\sqrt{2} [P + (1+m)](P+1)\sqrt{R^2 - R + 1}}{s \{ [P + (1+m)]R - (1+m)(P+1) \}} E^* \times 100$$

where RE is the relative error of concentration of analysed solution; s is slope of electrode, i. e. $s = RT/nF$; $P = C_x V_x / C_s V_s$; m is the rate of volume of secondary added solution to that of first one, i. e. $m = V_2 / V_1$; $R = (E_2 - E_x) / (E_1 - E_x)$; E^* is the error of potentiometer. Various factors effecting the errors were discussed. It has been proved by our experiment and data of document.