

研究简报

离子选择电极法中 一次加入标准法的误差公式

赵藻藩 周性尧

(武汉大学化学系)

在离子选择电极法中,加入标准法的误差公式尚未见报导。Karlberg^[1]认为在一次加入标准法中,电位变化值 ΔE 应大于0小于65毫伏;Baumann^[2]则认为应保证 $\Delta E \geq 40$ 毫伏,加入标准溶液的体积不大于1毫升。这些结论只是作者的一种估计,缺乏用误差公式加以理论说明。本文从考虑了各种影响因素时的一次加入标准法的定量公式,推导出它的误差公式,为选择一次加入标准法的适宜工作条件提供理论根据。

理 论 推 导

(一) 一次加入标准法的定量公式

一次加入标准法的精确定量公式可导得为:

$$C_x = C_s V_s \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} \left[10^{\frac{\Delta E - \Delta E_1}{S}} (V_x + V_s) - V_x \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} \right]^{-1} \quad (1)$$

式中 γ 、 γ' 分别为加入标准溶液前后被测离子的活度系数, α 、 α' 则为其副反应系数,其它各项符号均按一般习惯表示。

但在实际工作中,由于 γ 、 γ' 、 α 、 α' 及 ΔE , 等项数值难以确定,故一般假定 $\gamma \cong \gamma'$, $\alpha \cong \alpha'$, $\Delta E_1 \cong 0$, 在这种情况下,(1)式可简化为下列常用的近似计算公式:

$$C_x = C_s V_s \left[10^{\frac{\Delta E}{S}} (V_x + V_s) - V_x \right]^{-1} \quad (2)$$

(二) 一次加入标准法的误差公式

假如因加入标准溶液后试液的活度系数、副反应系数和液接电位的变化所带来的影响暂不考虑,又根据(2)式,考虑到通常 $V_s \ll V_x$, $V_x + V_s \cong V_x$, 故得到

$$C_x = C_s V_s V_x^{-1} (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1} \quad (3)$$

在测量过程中,能产生误差的有 V_s 、 V_x 和 ΔE 三项,为了分析它们对测量结果的影响,可将 C_x 看成 V_s 、 V_x 和 ΔE 的函数:

$$C_x = f(V_s, V_x, \Delta E). \quad (4)$$

将(4)式各取对数并进行偏微分, 得到

$$d \ln C_x = \frac{\partial \ln f}{\partial V_s} dV_s + \frac{\partial \ln f}{\partial V_x} dV_x + \frac{\partial \ln f}{\partial (\Delta E)} d(\Delta E) \quad (5)$$

(5)式经适当的数学处理后, 得到分析结果的相对误差 ε 为:

$$\varepsilon = \frac{dC_x}{C_x} = \frac{dV_s}{V_s} - \frac{dV_x}{V_x} - \frac{2.3}{S} \frac{10^{\Delta E/S}}{(10^{\Delta E/S} - 1)} d(\Delta E). \quad (6)$$

由于试液体积 V_x 较大(一般为50—100毫升), 故 dV_x/V_x 一项很小, 一般可忽略。设加入标准溶液的体积为1—5毫升, 体积测量误差为0.01毫升, 则因加入标准溶液不准确而引起的相对误差为1—0.2%。一般说来, 与 ΔE 测量不准确所引起的误差相比, 还是较小的, 因此 dV_s/V_s 一项有时也可忽略。在这种情况下, 根据(6)式, 又假定以 $\Delta(\Delta E)$ 代替 $d(\Delta E)$, 得到由于电位测量不准确所引起的误差 $\varepsilon_{\Delta E}$ 为:

$$\varepsilon_{\Delta E} = - \frac{2.3}{S} \frac{10^{\Delta E/S}}{(10^{\Delta E/S} - 1)} \Delta(\Delta E). \quad (7)$$

(7)式是计算一次加入标准法中分析误差的基本公式。

设实验过程中 ΔE 的测量误差 $\Delta(\Delta E)$ 为0.5毫伏, 代入上式, 绘制 $\varepsilon_{\Delta E}$ 对 ΔE 的关系曲线, 如图1所示。

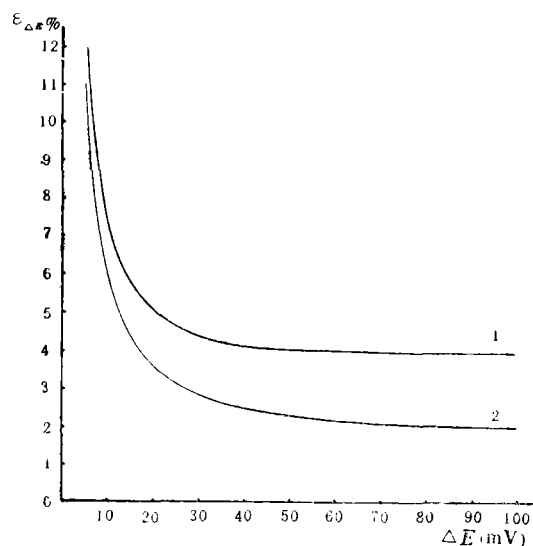


图1 电位测量不准确引起的误差与电位变化值的关系

1. $S = 29 \text{ mV}$; 2. $S = 58 \text{ mV}$.

从图可见, 无论对于一价离子 ($S = 58$ 毫伏) 或二价离子 ($S = 29$ 毫伏), 加入标准溶液后引起的 ΔE 愈大, 则因 ΔE 测量不准确所引起的误差愈小。但是, 对于一价离子, 当 ΔE 大于约40毫伏后; 对于二价离子, ΔE 大于约30毫伏后, 继续增大 ΔE , $\varepsilon_{\Delta E}$ 趋近于极限值, 故对测量精度不再有显著的改善。

下面讨论由于加入标准溶液后致使试液稀释, 活度系数与副反应系数变化所引起的

误差。此误差亦反映在 $\Delta(\Delta E)$ 中, 使 $\Delta(\Delta E)$ 增大。

设 $\Delta E_j = 0$, $V_s \ll V_x$, 根据(1)式, 求得被测离子的较精确的浓度 C'_x 为:

$$C'_x = C_s V_s V_x^{-1} \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} \left(10^{\Delta E / S} - \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} \right)^{-1} . \quad (8)$$

由于测量过程中活度系数和副反应系数变化不大, 为简化下一步的数学处理, 将(8)式改为如下的近似计算式:

$$C'_x = C_s V_s V_x^{-1} \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1} . \quad (9)$$

(9)式减去(3)式, 求得被测离子的精确浓度与近似浓度的差值 dC_x 为:

$$\begin{aligned} dC_x &= C'_x - C_x \\ &= C_s V_s V_x^{-1} \left(\frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} - 1 \right) (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1} . \\ &= C_x \left(\frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} - 1 \right) . \end{aligned} \quad (10)$$

$$\varepsilon_{\gamma, \alpha} = \frac{dC_x}{C_x} = \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} - 1 . \quad (11)$$

式中 $\varepsilon_{\gamma, \alpha}$ 为因活度系数和副反应系数的变化而引起的误差。

关于副反应系数的变化对测定的影响, 必须针对具体体系进行讨论, 今为简化起见, 不考虑副反应系数的变化, 即 $\alpha/\alpha' \cong 1$, 则因活度系数的变化而引起的误差为:

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{\gamma'}{\gamma} - 1 . \quad (12)$$

今以一价离子为例, 假设试液体积为50毫升, 溶液中的离子强度为0.1, 被测离子的体积参数为3, 根据 Debye—Hückel 公式以及(12)式, 计算 V_s 与 ε_{γ} 的关系, 结果列于表1。

表1 V_s 与 ε_{γ} 的关系

V_s (ml)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
ε_{γ}	0	0.004	0.008	0.012	0.016	0.019

由表1可见, ε_{γ} 随 V_s 的增大而增加, 所以加入标准溶液的体积不宜太大。若 V_s 不大于5毫升(在50毫升试液中), 则相对误差将不大于1%。

结 论

在离子选择电极法中, 如果不考虑试液及所加标准溶液的体积测量误差, 则一次加入标准法的基本误差公式为:

$$\varepsilon = \frac{\Delta C_x}{C_x} = - \frac{2.3}{S} \times 10^{\Delta E/18} \Delta(\Delta E),$$

式中 $\Delta(\Delta E)$ 为各种影响因素对加入标准溶液后电位变化值 ΔE 所引起的绝对误差，而其中因溶液的离子强度和副反应系数的变化所引起的相对误差为：

$$\varepsilon_{\gamma, \alpha} = \frac{\gamma' \alpha}{\gamma \alpha'} - 1.$$

上述讨论结果表明：在实际工作中，电位变化值 ΔE 以控制略大于约40毫伏（对一价离子）及30毫伏（对二价离子）为宜，电位变化值再大些对测量精度并无显著改善。至于加入标准溶液的体积，一般不应超过试液体积的10%。

参 考 文 献

- [1] Karlberg, B., *Anal. Chem.*, 43 (13), 1911(1971).
 [2] Baumann, E. W., *Anal. chim. Acta*, 42 (1), 127(1968).

AN ERROR EQUATION OF SINGLE INCREMENT METHOD IN ION-SELECTIVE ELECTRODE

Zhao Zaofan and Zhou Xingyao

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

In this paper, an error equation of single increment method has been derived as follows:

$$\varepsilon = - \frac{2.3}{S} 10^{\Delta E/18} \Delta(\Delta E)$$

According to this equation, the optimum conditions of method are: the difference of potentials ΔE should be larger than about 40 mV (for monovalent ions) or about 30 mV (divalent ions), and the volume of standard solution should not be over 10% of sample solution.