

离子电极等电势标准添加法的研究

孙保胜

商学岭

(山东省计量科学研究所) (山东工业大学)

在离子电极直接电位法中,用得较多的标准添加法及其 Gran 作图法的改进研究工作近年来颇为活跃。这些工作多基于电极电位 (E) 的测量和电极响应斜率 (S) 的校正。由于 ΔE 测量的误差和 S 随溶液体系、温度、时间等因素的变化,使得测量准确度的提高较为困难。

文献 [1] 提出的改进的标准加入法虽有不需求 S 之优点,但由于电极的滞后效应以及稀释体积过大,也难以做到快速、准确。

本文提出了一种以标准添加体积作直线图,利用截距求解的“等电势标准添加法”。这种直线图既不需要离子电极的电位,也不需要响应斜率,方法的准确度尚优于 Gran 作图法。与文献 [1] 的方法相比,不但避免了其缺点,而且计算和作图也较为简便。

一、基本原理

在恒定的离子强度下,以浓度为 C_s 的标准溶液,对体积为 V_x , 浓度为 C_x 的试液及其稀释液(浓度为 $\frac{1}{2} C_x$) 分别进行标准添加,设标准添加体积为 V_s 和 V'_s , 两个标准添加过程中 X 的浓度可由下式给出

$$[X] = \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \quad (1)$$

$$[X] = \frac{\frac{1}{2} C_x V_x + C_s V'_s}{V_x + V'_s} \quad (2)$$

用 X 选择性电极作两个标准添加操作的电极电位对添加量的曲线图(见图 1)。在这两条曲线上,对应于相同电位的添加量 V_s, V'_s ,

当在一定离子强度下时,符合下式的关系:

$$\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} = \frac{\frac{1}{2} C_x V_x + C_s V'_s}{V_x + V'_s}$$

由此可导出

$$C_x = \frac{(V'_s - V_s) C_s}{\frac{1}{2} (V_x - V_s) + V'_s} \quad (3)$$

$$V'_s = \frac{C_s - \frac{1}{2} C_x}{C_s - C_x} V_s + \frac{\frac{1}{2} C_x V_x}{C_s - C_x} \quad (4)$$

显然, V'_s 对 V_s 作图为一一直线,设该线与 V'_s 轴之交点为 V'_c , 则有

$$C_x = \frac{V'_c C_s}{\frac{1}{2} V_x + V'_c} \quad (5)$$

由作出的 $V'_s \sim V_s$ 直线(见图 2)和式 (5) 即可求出 C_x 。

由式 (5) 可知, C_x 的测定误差取决于 V'_c 的测定误差和 C_s, V_x 的选取。假如选取 V_x 为 50 ml, C_s 相当于 C_x 的 10 倍,则 V'_c 应为 2.78 ml, 比 Gran 作图法中的 V_c 要大。通过对两种方法的 C_x 表达式求导,可分别推出其相对测量误差为:

$$\text{等电势法 } \frac{\Delta C'_x}{C_x} = \frac{V_x}{V_x + 2V'_c} \cdot \frac{\Delta V'_c}{V'_c} \quad (6)$$

$$\text{Gran 作图法 } \frac{\Delta C_x}{C_x} = \frac{\Delta V_c}{V_c} \quad (7)$$

对于同样的体积(添加量)测定误差 ($\Delta V_c = \Delta V'_c$) 来说,等电势法引起的浓度相对测量误差要比 Gran 作图法小,即

$$\frac{V_x}{V_x + 2V'_c} \cdot \frac{\Delta V'_c}{V'_c} < \frac{\Delta V_c}{V_c}$$

二、实验部分

本实验以氟离子的测定为例

使用 F-1 型氟电极 (长沙半导体材料厂), 232 型饱和甘汞电极 (上海电光厂), SL-1 型离子计 (苏州计量仪器厂)。

TISAB 总离子强度调节缓冲剂 分别含 1 mol 和 0.1 mol 的 KNO_3 , pH 值各为 5.3 左右。NaF、 KNO_3 及其它试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

测定方法 取事先调好 TISAB 的含氟

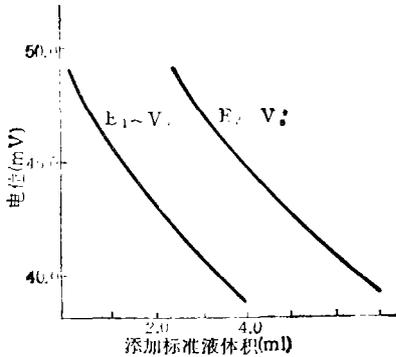


图 1 对于氟离子测定的等电势标准添加法曲线

样品: $1.00_3 \times 10^{-3} \text{ molF}^-$
 $V_x: 50.0 \text{ ml}$

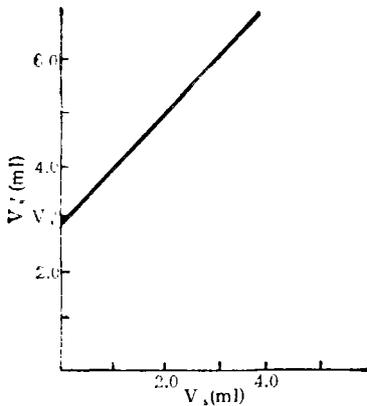


图 2 等电势标准添加法 $V_2 - V_1$ 直线

样品: $1.00_3 \times 10^{-3} \text{ molF}^-$
 $C_s: 1.00_3 \times 10^{-4} \text{ molF}^-$

离子的试液及其稀释一倍的溶液各 50ml。在电磁搅拌器匀速搅拌下, 分别作电位-标准添加量曲线, 如图 1。

从两条曲线上找出对应于相同电位的 5 至 6 对 V_1, V_2 点, 以 V_2 为纵轴, V_1 为横轴, 作出 $V_2 \sim V_1$ 直线图, 并交于 V_2 轴于 V'_c 点, 如图 2 所示。

三、结果与讨论

等电势标准添加直线作图法测定氟离子的实验结果列于表 1 表 2 中, 并与 Gran 作图法作了对照。在浓度为 $1 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-6} \text{ molF}^-$ 范围内, 相对误差可小于 1%, 变动系数在 1% 内。对于中国计量科学院提供的保证值为 $1.02 \pm 0.01 \text{ mg/L}$ 的水质氟化物标准溶液的测定值与标准值相符。用于环境水样的测定, 其回收率是 98—102%。

1. TISAB 和温度的影响

浓度高于 $1 \times 10^{-4} \text{ molF}^-$ 的试液, 宜用含 1 mol 的 KNO_3 、pH 5.3 的 TISAB; 浓度低于 $1 \times 10^{-4} \text{ molF}^-$ 的试液, 选用含 0.1 mol KNO_3 、pH 5.3 的 TISAB。这样做, 既可保持足够恒定的离子强度, 又不致于使电极的 Nernst 响应范围在低浓度时发生明显收缩。使用较高含量的 KNO_3 作支持电介质有利于电极电位的稳定。

两次操作的温度变化, 一般可控制在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 内。

2. 低浓度的测定

对于 $1 \times 10^{-6} \text{ molF}^-$ 以下的低浓度, 可采用先添加一定量标液的办法, 使试液浓度进入电极的线性域, 这时的浓度用等电势法求出, 再换算出原试液的 C_x 值。表 1 中 1×10^{-6} 和 $5 \times 10^{-7} \text{ molF}^-$ 的测定值即为此法所求, 否则, 误差过大。

3. 测量准确度的提高

用本法有利于离子电极法测定准确度的提高, 这是由于:

(1) 等电势测量实际上是在恒定离子强

表 1 氟化物的测定结果

$C_{\text{取样}}(\text{mol})$	$C_{\text{检出}}(\text{mol})$		相对误差(%)		变动系数 $C.V.(\%)$ (等电势法)
	等电势法	Gran 法	等电势法	Gran 法	
$1.00_0 \times 10^{-2}$	$0.99_6 \times 10^{-2}$		-0.4		0.2
$1.00_0 \times 10^{-3}$	$1.00_8 \times 10^{-3}$	1.01×10^{-3}	0.8	1.0	0.9
$5.00_0 \times 10^{-4}$	$5.01_6 \times 10^{-4}$	4.82×10^{-4}	0.3	1.6	0.5
$1.00_0 \times 10^{-4}$	$1.00_3 \times 10^{-4}$	1.02×10^{-4}	0.3	2.0	0.9
	$1.00_0 \times 10^{-4}$	$0.9_6 \times 10^{-4}$	0	4.0	0.8
$5.00_0 \times 10^{-5}$	$4.98_7 \times 10^{-5}$	4.80×10^{-5}	0.4	4.0	0.8
$2.50_0 \times 10^{-5}$	$2.50_3 \times 10^{-5}$	2.32×10^{-5}	0.2	7.2	0.7
$1.00_0 \times 10^{-5}$	$1.00_1 \times 10^{-5}$	0.99×10^{-5}	0.1	-1.0	0.7
$5.00_0 \times 10^{-6}$	$5.02_3 \times 10^{-6}$	5.10×10^{-6}	0.2	2.0	0.5
$1.00_0 \times 10^{-6}$	$1.00_8 \times 10^{-6}$	0.93×10^{-6}	0.8	6.8	1.0
5.00×10^{-7}	5.17×10^{-7}	6.9×10^{-7}	4.0	38	
* 1.02 ± 0.01	1.03				

注: 基于 5 次测定值。*中国计量科学院建立的水质氟化物标准溶液的保证值 (mg/L)

表 2 环境水样测定与回收率结果

水样	测定值 (mg/L)		加入 F^- 量 (mg/L)	回收 F^- 量 (mg/L)		回收率(%)	
	等电位法	Gran 法		等电位法	Gran 法	等电位法	Gran 法
济南泉水	0.294	0.292	0.190	0.193	0.185	101.6	97.4
南郊井水	0.289	0.285	0.190	0.187	0.183	98.4	96.3
锦绣川水库水	0.201	0.243	0.190	0.188	0.184	98.9	96.8
黄河水	0.448	0.437	0.190	0.186	0.181	97.9	95.3

表 3 $V_i - V_s$ 直线作图法与线性回归分析的结果对照

$C_{\text{取样}}(\text{mol})$	$V_i - V_s$ 直线作图(线性回归)			电极号
	$V_i(\text{ml})$	$C_{\text{检出}}(\text{mol})$	相对误差(%)	
$1.00_3 \times 10^{-4}$	2.80(2.79)	$1.01_0 \times 10^{-4}(1.00_9 \times 10^{-4})$	0.7(0.6)	041
	2.80(2.75)	$1.01_6 \times 10^{-4}(0.99_9 \times 10^{-4})$	0.7(0.8)	455
$2.50_0 \times 10^{-5}$	2.80(2.80)	$2.51_8 \times 10^{-5}(2.52_2 \times 10^{-5})$	0.7(0.9)	83758
	$1.00_3 \times 10^{-5}$	$0.99_7 \times 10^{-5}(0.99_1 \times 10^{-5})$	0.6(1.2)	041
$1.00_3 \times 10^{-5}$	2.77(2.74)	$1.00_4 \times 10^{-5}(1.00_8 \times 10^{-5})$	0.1(0.5)	041
	2.78(2.79)	$1.01_0 \times 10^{-5}(1.00_8 \times 10^{-5})$	0.7(0.5)	382
	2.78(2.79)	$1.00_4 \times 10^{-5}(1.00_8 \times 10^{-5})$	0.1(0.5)	455
$5.00_0 \times 10^{-6}$	1.33(1.31)	$5.06_6 \times 10^{-6}(4.99_4 \times 10^{-6})$	1.0(0.3)	041
	1.34(1.32)	$5.10_3 \times 10^{-6}(5.03_0 \times 10^{-6})$	2.0(0.3)	382
$5.01_3 \times 10^{-6}$	1.35(1.35)	$5.14_0 \times 10^{-6}(5.13_9 \times 10^{-6})$	2.0(2.0)	041
	2.10(2.05)	$1.55 \times 10^{-5}(1.52 \times 10^{-5})$		83919
珍珠泉水	2.10(2.05)	$1.55 \times 10^{-5}(1.52 \times 10^{-5})$		82657
	3.30(3.25)	$2.34 \times 10^{-5}(2.31 \times 10^{-5})$		83919
黄河水	3.30(3.28)	$2.34 \times 10^{-5}(2.32 \times 10^{-5})$		82657

注: 括号内的数据是线性回归分析的结果

度下,在相同条件下进行的等浓度测量,电极斜率 S 、液接电势 E_j 和标准电极电位变化趋于最小,所以在以往的标准添加法中,由于 S 的变化,或由于 S 的测量和校正的误差,以及由于 ΔE 测量的误差而引起的对测量结果的影响,在本方法中则大为减少。系统误差也不影响定量结果。

(2) 在直线图法中,误差大的数据偏离直线,易于发现。

(3) 选取适当的 C_s/C_x 值和 V_x , 使方法的相对误差可大幅度减少。理论分析和实验证明,当 V_x 取 50 ml, C_s/C_x 的值选在 5—10 之间时,可使浓度的相对测量误差在 0.6—1.7% 内。

在一般情况下,Gran 作图法的 V_x 和 C_s/C_x 值均取 100,对于 V'_x 和 V_e 的同样的测量误差,等电势法引起的浓度相对测量误差

只相当于 Gran 作图法误差的 $\frac{1}{3} - \frac{1}{8}$,所以等电势法的准确度优于 Gran 作图法。

4. 作图与线性回归分析

测量数据经过作 $E-V_x(V'_x)$ 曲线和 V'_x-V_x 直线图,很容易地即可求出试液的浓度值 C_x 。如果 E 轴每小格代表 0.1mv, V_x 或 V'_x 轴每小格代表 0.02 ml, 那么作图可准至 0.02 ml, 则 $\frac{\Delta C_x}{C_x} \approx 0.6\%$ 。

同样,也可根据最小二乘法原理,使用可编程程序的计算器,对测量数据进行线性回归分析。结果表明:等电势作图法和线性回归的结果比较一致,如表 3 所示。

参 考 文 献

- [1] 松下宽,石川德久,岡田勝,日本化学会誌(化学と工業化学), 125(5),775(1982)。

库仑法测定水中溶解氧*

雷志芳 严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

一、引 言

水中溶解氧是天然水质的指标之一,是水质的一个重要物理化学参数,对天然水中的水生物有着特殊的意义。因此在湖泊生物学、海洋学、在评价饮用水,工业水源、水体污染及自净作用上是不可缺少的研究项目。测定水中溶解氧的方法很多,有光度法^[1]、酶流动注射分析法^[2]、猝灭发光法^[3]、极谱法^[4]、阳极溶出伏安法^[5]、膜电极法**恒电位库仑法^[6-8]等电化学方法。恒电位库仑法某些操作需要隔绝空气,测定前电解池需要通 N_2 除氧,电极面积大且较复杂。最经典的方法是 winkler 提出来的滴定法,经完善后作为标准方法延

用到今天**,与其它方法比较,此法较准确可靠,但操作不方便,体积较大。作为惯常分析,工作量较大且指示终点不易判断。本文提出了以电生碘为中间体的恒电流库仑滴定法测定水中溶解氧。双铂电极电流法指示终点,测定了各种典型水样,获得了满意的结果。

二、仪器与试剂

1. 在 0—20 mA 内可调的恒流源

市售的电器元件可组成终点指示系统,微安表 ($1\mu A/cm$),毫伏表 (0—50mv),甲

* 该课题得到国家自然科学基金资助。

** 环境监测分析方法(1983)。