

УДК 543.257.1

ПРИМЕНЕНИЕ СПОСОБА МНОГОКРАТНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В. С. ШТЕРМАН, И. В. РОСИН, Л. Е. МИХАЙЛОВА, В. В. КРАСНОЩЕКОВ,
Н. П. МОРОЗОВА

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Ион-селективная потенциометрия в настоящее время широко применяется для анализа различных сельскохозяйственных объектов [7]. Наиболее распространенным способом определения неизвестной концентрации ионов в растворах является метод прямой потенциометрии. Однако этот метод имеет существенные недостатки, к которым следует отнести сравнительно невысокую точность определений. Так, только погрешность измерений потенциала индикаторного электрода, или же его невоспроизводимость, в 2÷3 мВ приводит к ошибке при определении анализируемой концентрации 10÷15 %.

Нами изучалась возможность повышения точности прямых потенциометрических измерений путем применения способа многократных добавок [6].

Рассмотрим вначале теоретические основы этого способа. Как известно, зависимость потенциала ион-селективного электрода от активности определяемого иона в

растворе имеет логарифмический характер, описываемый уравнением Нернста:

$$E = EO + S \lg a, \quad (1)$$

где E — потенциал индикаторного электрода; EO — константа, зависящая от свойств применяемой электродной системы; S — крутизна электродной характеристики индикаторного электрода; a — активность анализируемого иона в растворе.

Способ многократных добавок основан на введении в раствор с неизвестной концентрацией анализируемых ионов фиксированных объемов добавок с известными концентрациями этих ионов. После введения каждой добавки проводится регистрация соответствующих значений потенциалов индикаторного электрода.

Использование n стандартных добавок приводит к получению системы из $(n+1)$ уравнения следующего типа (при условии сравнительно небольшого изменения ионной силы раствора):

$$\begin{cases} E_1 = EO + S \lg C_x \\ E_2 = EO + S \lg \frac{C_x V_N + C_1 V_1}{V_N + V_1} \\ \dots \\ E_{n+1} = EO + S \lg \frac{C_x V_N + \sum_{i=1}^n C_i V_i}{V_N + \sum_{i=1}^n V_i} \end{cases} \quad (2)$$

где E_1 — значение потенциала индикаторного электрода до введения добавок; E_2, E_3, \dots, E_{n+1} — значения потенциала индикаторного электрода после введения соответственно 1-й, 2-й, ..., n -й добавки; C_x — неизвестная концентрация анализируемых ионов в растворе; V_N — исходный объем раствора, взятый для проведения анализа; C_1, C_2, \dots, C_n — концентрации 1-й, 2-й, ..., n -й добавок; V_1, V_2, \dots, V_n — объемы 1-й, 2-й, ..., n -й добавок.

Из системы (2), которая в общем случае является несовместной, требуется определить 3 неизвестные величины: C_x, S и EO . Математически эта задача эквивалентна определению трех неизвестных параметров нелинейной функции по результатам ее $(n+1)$ наблюдения.

Примененный в работе алгоритм решения данной задачи в общем виде может быть описан следующим образом. Запишем искомую функцию в виде $y=f(x, a, b, c)$, где x — ее аргумент; a, b и c — искомые параметры. Разложим эту функцию в ряд Тейлора в точках x_1, x_2, \dots, x_{n+1} при значениях неизвестных параметров a^0, b^0 и c^0 , достаточно близких к искомым. При этом получаем систему

$$\begin{cases} y_1 = f(x_1, a^0, b^0, c^0) + \frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{x=x_1} \delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{x=x_1} \delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{x=x_1} \delta c \\ y_2 = f(x_2, a^0, b^0, c^0) + \frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{x=x_2} \delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{x=x_2} \delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{x=x_2} \delta c \\ \dots \\ y_{n+1} = f(x_{n+1}, a^0, b^0, c^0) + \frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{x=x_{n+1}} \delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{x=x_{n+1}} \delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{x=x_{n+1}} \delta c \end{cases} \quad (3)$$

где $\delta a, \delta b$ и δc — приращения определяемых параметров.

Система (3) является линейной системой уравнений относительно приращений $\delta a, \delta b$ и δc . Решение ее при условии минимизации

$$EO = E_1 - S/A \ln C_x \quad (6)$$

Кoeffициенты линейной системы уравнений (3) — частные производные искомой функции по параметрам C_x, S и EO — представлены ниже:

$$\begin{cases} \frac{\partial E_1}{\partial (C_x)} = \frac{S}{A} \cdot \frac{1}{C_x}; \quad \frac{\partial E_1}{\partial S} = \frac{1}{A} \ln C_x; \quad \frac{\partial E_1}{\partial (EO)} = 1 \\ \frac{\partial E_2}{\partial (C_x)} = \frac{S V_N}{A (C_x V_N + C_1 V_1)}; \quad \frac{\partial E_2}{\partial S} = \frac{1}{A} \ln \frac{C_x V_N + C_1 V_1}{V_N + V_1}; \quad \frac{\partial E_2}{\partial (EO)} = 1 \\ \dots \\ \frac{\partial E_{n+1}}{\partial (C_x)} = \frac{S V_N}{A \left(C_x V_N + \sum_{i=1}^n C_i V_i \right)}; \quad \frac{\partial E_{n+1}}{\partial S} = \frac{1}{A} \ln \frac{C_x V_N + \sum_{i=1}^n C_i V_i}{V_N + \sum_{i=1}^n V_i}; \quad \frac{\partial E_{n+1}}{\partial (EO)} = 1 \end{cases} \quad (7)$$

суммы квадратов отклонений

$$\sum_{i=1}^{n+1} \varepsilon_i^2,$$

где $\varepsilon_i = y - f(x_i, a^0, b^0, c^0)$, приводится далее по известному способу [1].

После нахождения $\delta a, \delta b$ и δc определяются новые, уточненные значения a^1, b^1 и c^1 по формулам:

$$\begin{cases} a^1 = a^0 + \delta a \\ b^1 = b^0 + \delta b \\ c^1 = c^0 + \delta c \end{cases} \quad (4)$$

Процесс последовательных вычислений величин $\delta a, \delta b$ и δc прекращается в том случае, когда одно из них или все они в совокупности становятся меньше заранее фиксируемого малого значения.

При практическом применении описанного выше способа для обеспечения сходимости вычислительного процесса и сокращения его длительности необходимо по возможности более точно находить значения a^0, b^0 и c^0 , используемые в качестве первого приближения.

Начальные значения C_x, S и EO определялись следующим образом. Крутизна электродной характеристики S полагалась равной 56 мВ, что приблизительно соответствует крутизне реальных ион-селективных электродов при анализе одновалентных ионов.

Начальное значение C_x рассчитывалось по формуле, используемой в случае применения одной стандартной добавки:

$$C_x = \frac{C_1 V_1}{(V_N + V_1) e^{S(E - E_1)/A} - V_N}, \quad (5)$$

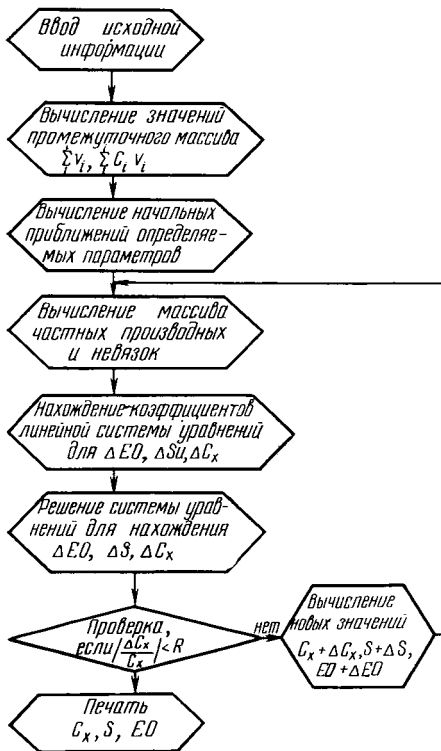
где $A = 2,3026$.

Величина EO полагалась равной

Результаты определения концентрации хлорид-ионов в образце почвенной вытяжки способом многократных добавок

№ измерения	Объем введенной добавки, мл	Концентрация добавки (NaCl), г·экв/л	Потенциал индикаторного электрода, мВ
1	0,0	—	25,0
2	5,0	$2 \cdot 10^{-3}$	20,5
3	5,0	$2 \cdot 10^{-3}$	17,0
4	5,0	$2 \cdot 10^{-3}$	14,0
5	5,0	$2 \cdot 10^{-3}$	12,0
6	0,5	$2 \cdot 10^{-1}$	21,5
7	0,5	$2 \cdot 10^{-1}$	28,0
8	1,0	$2 \cdot 10^{-1}$	37,0
9	1,0	$2 \cdot 10^{-1}$	43,5

Примечание. $V_N=15$ мл. Найдено в результате расчетов: $C_x=9,22 \cdot 10^{-3}$ г·экв/л, $S=51,8$; $EO=130,8$ мВ.



Блок-схема программы для проведения расчетов ЭВМ по способу многократных добавок (вместо ΔSi следует читать ΔS).

Блок-схема программы для проведения расчетов с целью определения значений C_x , S и EO на основе результатов потенциометрических измерений по способу многократных добавок представлена на рисунке.

На первом этапе исследований изучалась возможность применения описанного выше алгоритма расчетов для числовых вариантов, моделирующих процесс реальных потенциометрических измерений. При этом варьировались такие факторы, как соотношение определяемой концентрации и концентрации добавок; количество и относительные объемы используемых добавок; крутизна электродной характеристики применяемого ион-селективного электрода и т. д.

Вычисления проводились с помощью ЭВМ «Одра-1204». Программа расчетов была разработана на алгоритмическом языке АЛГОЛ-60 с учетом особенностей транслятора указанной выше машины.

В результате было установлено, что в исследованных вариантах упомянутые выше факторы не оказывают принципиального влияния на процесс вычислений и скорость определения результатов. Время вычислений при обработке одной серии опытов с количеством добавок $10 \div 15$ составляет около $15 \div 20$ с.

Следующим этапом работы была оптимизация условий введения стандартных доба-

вок при анализе реальных объектов. С этой целью метод многократных добавок испытывался в различных вариантах: концентрация растворов, использовавшихся в качестве добавок, была выше, чем у анализируемого раствора, т. е. в результате введения добавок раствор концентрировался; концентрация добавок была меньше концентрации анализируемого раствора, т. е. при введении добавок раствор разбавлялся; использовался комбинированный метод введения добавок, когда анализируемый раствор вначале разбавлялся, а затем концентрировался. Эти исследования проводились с применением хлоридного ион-селективного электрода.

Результаты опытов показали, что использование комбинированного способа введения добавок в анализируемый раствор позволяет получить более точные результаты определений, чем первые два метода.

Способ многократных добавок был применен для определения содержания хлоридов в почвенных вытяжках и для анализа аммонийного азота в прудовых водах. В качестве индикаторных электродов использовались ион-селективные электроды с хлоридной и аммонийной функциями. Данные одного из таких опытов представлены в табл. 1.

Концентрация хлорид-ионов в почвенной вытяжке, найденная способом многократных добавок, оказалась равной $9,22$ мг·экв/л, а при определении методом прямого argentометрического титрования — $9,43$ мг·экв/л.

Следует отметить, что при расчете по описанному выше алгоритму, помимо неизвестной концентрации, определяются параметры калибровочного графика применяемого ион-селективного электрода — S и EO , постоянство которых во времени может служить критерием стабильности его работы.

Таблица 2

Результаты определения содержания ионов аммония в образце прудовой воды способом многократных добавок

№ измерения	Объем введенной добавки, мл	Концентрация добавки (NH ₄ Cl), мг/л (NH ₄ ⁺)	Потенциал индикаторного электрода, мВ
1	0,0	—	25,0
2	5,0	0,3	21,0
3	5,0	0,3	18,0
4	5,0	0,3	15,5
5	5,0	0,3	15,0
6	0,5	30,0	20,0
7	0,5	30,0	24,5
8	1,0	30,0	31,0
9	1,0	30,0	35,0
10	2,0	30,0	38,5

Примечание. $V = 15$ мл. Найдено в результате расчетов: $C_x = 1,77$ мг/л (NH₄⁺); $S = 36,9$; $EO = 15,5$ мВ.

В табл. 2 приведены результаты одного из опытов, в котором определяли содержание ионов аммония в образце прудовой воды с помощью способа многократных добавок.

Концентрация ионов аммония, найденная способом многократных добавок, составляет 1,77 мг/л, а при определении фотоколометрическим методом — 1,82 мг/л.

Статистическая обработка результатов потенциометрических определений по способу многократных добавок, проведенная для случая анализа различных объектов и с применением разных типов ион-селективных электродов, показала, что точность этого способа существенно возрастает с увеличением числа добавок и при $n = 8 \div 10$ составляет в среднем около 3 отн. %.

Более высокую точность результатов определений по способу многократных добавок в сравнении с обычным вариантом прямой потенциометрии можно объяснить следующим. Использование анализируемого раствора в качестве внутреннего стандарта в данной серии измерений позволяет исключить влияние ряда факторов, обычно отрицательно влияющих на воспроизводимость результатов потенциометрических

определений. К ним, в частности, относятся: изменение температуры анализируемого раствора по сравнению с температурой при калибровке электрода; дрейф потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения во времени; различия ионной силы анализируемого и калибровочного растворов и т. п.

Учитывая достоинства предложенного способа (существенное повышение точности определений, отсутствие необходимости проведения предварительной калибровки электродов и простота), можно рекомендовать широкое его применение для анализа различных сельскохозяйственных объектов при наличии практически любого типа ЭВМ.

Экспериментальная часть

Чувствительный элемент хлоридного ион-селективного электрода, применявшегося в работе, был изготовлен по методике [3]. В ион-селективном электроде с аммонийной функцией в качестве индикаторной мембраны использовали осадок труднорастворимой соли гетерополикислоты в полимерном связующем [4]. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ.

Электродные потенциалы измеряли с помощью рН-метра-милливольтметра рН-121. Для обеспечения возможности измерения электродных потенциалов с точностью до 0,1 мВ прибор использовался в режиме нуль-индикатора. С этой целью в измерительную цепь подключался внешний регулируемый источник постоянного напряжения, позволявший компенсировать ЭДС, создаваемую электродной системой.

Содержание хлоридов в почве определяли по методике [5]. Для повышения точности результатов потенциометрических определений по способу многократных добавок ионная сила растворов поддерживалась постоянной. Для этого в анализируемый раствор и растворы добавок вводились необходимые количества нитрата натрия. Результаты определения содержания хлорид-ионов в почвенных вытяжках сравнивались с данными argentометрического титрования с применением индикатора [5].

Концентрацию ионов аммония в прудовых водах в связи с их сравнительно низкой ионной силой устанавливали без дополнительной стабилизации ионной силы растворов. Данные потенциометрического анализа сравнивались с результатами фотометрических определений с применением реактива Несслера [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука, 1965. — 2. Вольтнец В. Ф., Вольтнец М. П. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. — 3. Гордиенский А. В., Жуков А. Ф., Штерман В. С., Сырченко А. Я., Урусов Ю. И. Авт. свидетельство СССР № 515984. — 4. Полотебнова И. А., Рудягина О. Т., Мигунова Л. Т.,

Краснощекоев В. В. Аммонийные ионо-селективные электроды на основе гетерополикислот. — Изв. ТСХА, 1980, вып. 2, с. 164—166. — 5. Практикум по почвоведению / Под ред. И. С. Кауричева. М.: Колос, 1980. — 6. Grand M. I. D., Rechnitz G. A. — Anal. Chem., 1970, vol. 42, N 11, p. 1172—1177. — 7. Moody G. I., Thomas I. D. R. — J. Sci. Food Agr., 1976, vol. 27, N 6, p. 431—437.

Статья поступила 1 июня 1981 г.

SUMMARY

It is shown that when ion-selective electrode technique is applied, the method of multiple additions allows to essentially increase the accuracy of direct potentiometric measurements, so as to approach the accuracy achieved by titrimetric methods.