

PAD 编程技术在电分析化学实验中的应用

郑 向 敏

(应用化学系)

摘要 本文通过对两类电位分析法实验结果的 PAD 编程和计算机处理,讨论如何在电分析化学实验中应用软件工程方法——PAD 编程技术进行结构化程序设计。

关键词 电位分析法,电分析化学,问题分析图(PAD),编程技术

尽管计算机已逐渐成为化学工作者在教学科研中不可缺少的工具,但对于非计算机专业的化学工作者,将一个待处理的化学问题设计、编写成计算机所能识别、运行的计算程序仍是一个麻烦和棘手的问题。应用 PAD(Problem Analysis Diagram)编程技术可以减少这种麻烦,使化学工作者从讨厌的编程过程中解脱出来,提高工作效率。PAD 编程技术属于软件工程方法,是当前比较有生命力的一种软件设计表现法^(1,2)。应用 PAD 编程技术可以简洁地表现程序逻辑,使程序结构化、透明化。在 PAD 系统支持下,计算机可以根据用户所键入的 PAD 图自动编译出相应的源程序并运算该程序,输出运算结果。这种利用计算机自动编译代替人工将 FC 图转化为源程序的编译过程可大大减少非计算机专业人员在程序设计、写源程序所遇到的许多麻烦,提高工作效率。有关 PAD 编程技术及其在化学中的某些应用,笔者已有论述^(1,3,4)。本文以两类电位分析法实验结果的计算机处理为例,讨论如何在电分析化学实验中应用 PAD 编程技术进行结构化程序设计。

1 离子选择电极多次标准加入法实验结果处理的 PAD 编程

离子选择电极多次标准加入法测定离子浓度是电位分析法中常用的一种方法。随着计算机的普及,它的实验数据处理已逐渐用计算机解法代替图解法,出现了多种计算机解的计算程序^(5,6)。不管采用哪种算法,都需要根据所设计的流程图(FC)编写计算机能识别、运行的计算程序,这一人工编写过程耗去了非计算机专业的化学工作者许多时间和精力。本文根据 Brand⁽⁵⁾提出的非线性最小二乘法三参数拟合原理、用 Taylor 级数展开将非线性方程转化为线性方程的算法,应用 PAD 编程技术进行结构化程序设计、编制出 PAD 图,并以计算机自动编译代替人工编译源程序对几组实验数据进行计算机解。离子选择电极多次标准加入法的电位

本文1990-09-07收到。

* 1990年第四届全国电分析化学学术会议论文。

公式为

$$E_i = E_0 + S \cdot \ln[(C_i V_i + \sum_{j=1}^i C_j V_j) / (V_i + \sum_{j=1}^i V_j)], \quad (1)$$

式中, $i=1, 2, \dots, m$; m 为实验数据组数; C_i, V_i 分别为未知液的浓度和体积; E_i 为每加入一定 V_i 标液后所测得的电位值; 标准电动势 E_0 、电极斜率 S 各未知液浓度 C_i 为待定参数。

以式(1)作数学模型, 用非线性最小二乘拟合法编制确定式(1)的待定参数 E_0, S, C_i 的 PAD 图, 有以下五个步骤。

1.1 确定参数初值与真值关系 设所求参数真值为 $b_j (j=1, 2, \dots, n)$, 初值为 b_j^0 , 则其差值

$$\delta_j = b_j - b_j^0 \quad \text{或写成} \quad b_j = b_j^0 + \delta_j. \quad (2)$$

1.2 将非线性方程转化为线性方程 非线性函数的一般形式

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i; b_1, b_2, \dots, b_n) \quad (3)$$

在 b_j^0 处展开成 Taylor 级数并略去展开式的高阶项而得一阶近似展开式

$$f_i = f_i^0 + \frac{\partial f_i}{\partial b_1} \cdot \delta_1 + \frac{\partial f_i}{\partial b_2} \cdot \delta_2 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial b_n} \cdot \delta_n, \quad (4)$$

式(4)可改写为

$$y_i = x_{i1}a_1 + x_{i2}a_2 + \dots + x_{in}a_n = \sum_{j=1}^n x_{ij}a_j, \quad (5)$$

式中 $x_{ij} = \partial f_i / \partial b_j$, $y_i = f_i - f_i^0$, $a_j = \delta_j$, 式(5)是线性方程

$$y = a_0 + \sum_{j=1}^n a_j x_j$$

在 $a_0=0$ 时的特殊形式, 是一个多元线性关系式。

1.3 雅可比矩阵与偏导数 将多元线性最小二乘拟合的正规方程应用于式(5)而可写出下式^[10]

$$A^T \cdot A \cdot a = A^T \cdot y \quad (6)$$

式中, A 为式(3)的雅可比(Jacobi)矩阵; $a = (a_1, a_2, \dots, a_n)^T$; $y = (y_1, y_2, \dots, y_m)^T$; T 为向量或矩阵的转置。将式(1)的有关偏导数

$$\frac{\partial E_i}{\partial E_0} = 1, \quad \frac{\partial E_i}{\partial S} = \ln \frac{C_i V_i + \sum_{j=1}^i C_j V_j}{V_i + \sum_{j=1}^i V_j}, \quad \frac{\partial E_i}{\partial C_i} = \frac{S \cdot V_i}{C_i V_i + \sum_{j=1}^i C_j V_j},$$

$$(i = 1, 2, \dots, m),$$

构成雅可比矩阵后代入式(6), 用 QP 正交分解法^[11]解出待定参数 E_0, S, C_i 的第一次近似值后进行反复迭代, 直到各参数的修正值满足 $|\frac{\delta_j}{b_j}| < 10^{-4}$ 为止。

1.4 PAD 图编制 根据上述模型, 应用 PAD 编程技术编制出离子选择电极多次标准加入法测定溶液浓度实验结果处理的通用 PAD 图如图1所示。

1.5 待定参数初值的确定 确定合适的待定参数的初值可以节省机时、减少迭代次数, 使 Taylor 级数展开式更易收敛。在 PAD 图编制中, 可按以下方法确定待定参数的初值: (1) 以 $S^0 = \frac{RT}{nF}$ 作为 S 的初值(其中 n 为离子电荷数); (2) 用一次加入法公式

$$C^0 = \frac{C_2 V_2}{(V_2 + V_1) \exp((E_2 - E_1)/S_0) - V_1}$$

计算的 C^0 值作为 C_1 的初值; 3) 用未加入标液时的电位值 E_1 计算而得的 E^0 值: $E^0 = E_1 - S^0 \ln C^0$ 作为 E_0 的初值。

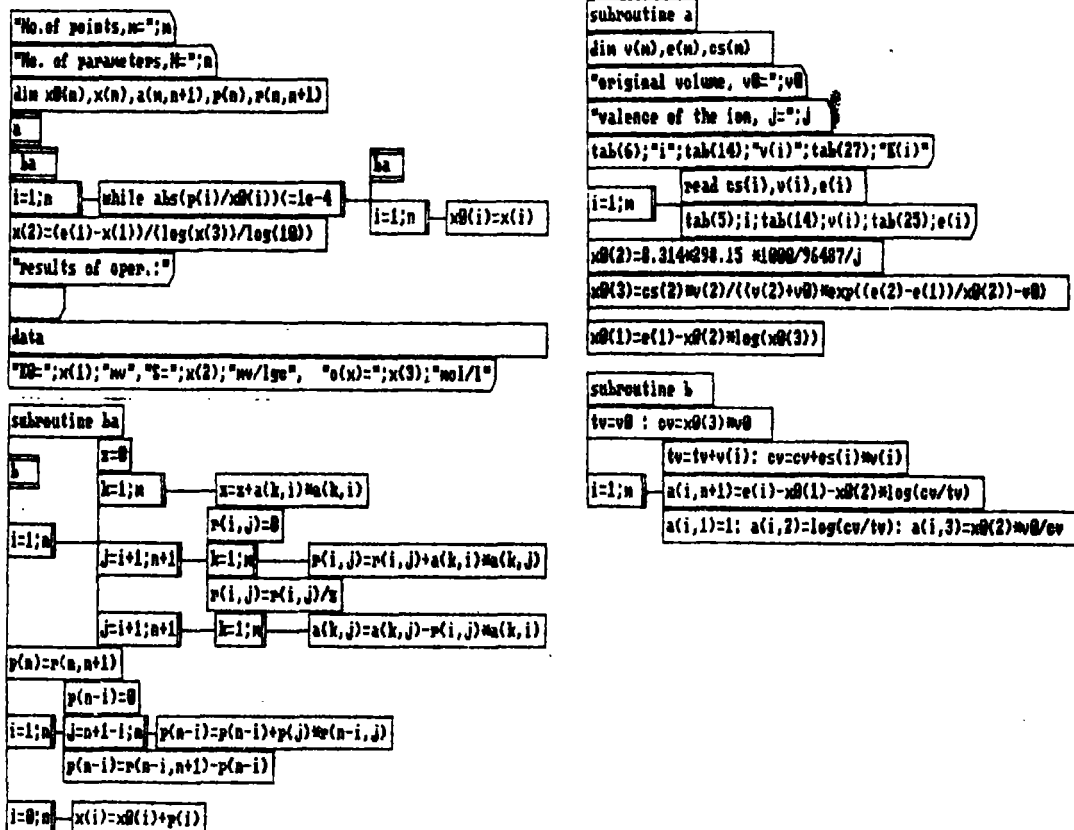


图1 离子选择电极多次标准加入法实验结果处理的 PAD 图

利用图1的 PAD 图对离子选择电极多次标准加入法的几组实验数据进行计算机解的结果以及这些计算结果与文献值的比较情况列于表1。

2 离子平均活度系数测定实验结果处理的 PAD 编程

电动热测定法是电分析化学中常用的一种准确确定电解质溶液离子平均活度系数的方法。若把待测的 Z 价电解质 MeX_Z 溶液构成原电池



则该电池反应的 Nernst 方程为

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln(a_{\text{Me}^{Z+}} \cdot a_{\text{X}^-}) \\
 &= E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln Z - \frac{(Z+1)RT}{ZF} \ln m - \frac{(Z+1)RT}{ZF} \ln r_{\pm}, \quad (7)
 \end{aligned}$$

表1 离子选择电极多次标准加入法几组实验数据计算机解结果与比较

实验项目	实验序号	试液体积 V_0 (ml)	试液浓度 C_x (mol/l)	标准浓度 C_s (mol/l)	每次加入标准液的体积 V_s (ml)	电动势 E (mv)	待测参数	计 算 结 果				
								本文 PAD法	文献 [5]	文献 [7]	文献 [8]	文献 [9]
M ⁺ 电极测 Cu^{2+}	1				0	-65.0	E_0	99.41	99.7	99.7	99.4	/
	2				0.5	-48.7	(mv)					
	3				0.5	-39.2	S	54.74	54.58	54.87	54.81	/
	4	50.0	0.001	0.1	0.5	-32.6	(mv/lge)					
	5				0.5	-27.5	C_x	9.92×10^{-4}	9.96×10^{-4}	9.96×10^{-4}	9.93×10^{-4}	/
	6				0.5	-23.4	(mol/l)					
Cl ⁻ 电极测 Ca^{2+}	1				0	-107.9	E_0	-8.01	-8.02	-8.05	-8.10	-4.22
	2				2.0	92.9						
	3				2.0	84.9	S	-58.05	-58.1	-58.07	-58.27	-55.6
	4	20.0	0.01	0.1	2.0	79.8						
	5				2.0	75.9	C_x	1.01×10^{-2}	1.01×10^{-2}	1.01×10^{-2}	1.01×10^{-2}	0.96×10^{-2}
	6				2.0	73.1						
F ⁻ 电极测 Cu^{2+}	1				0	111.2	E_0	-129.98	-130	/	/	-146
	2				2.0	94.2						
	3	100.0	0.05	2.5×10^{-3}	1.0	88.7	S	-55.72	-55.8	/	/	-59.7
	4				1.0	84.6						
	5				2.0	77.9	C_x	4.7×10^{-5}	4.7×10^{-5}	/	/	5.0×10^{-5}
Pb ²⁺ 电极测 Cu^{2+}	1				0	-224.6	E_0	-66.998	-66.4	-66.3	/	-58.2
	2			2×10^{-4}	1.0	-214.8						
	3			2×10^{-4}	1.0	-209.5	S	27.46	27.2	27.16	/	28.6
	4	100.0	2×10^{-5}	1×10^{-3}	1.0	-197.1						
	5			1×10^{-3}	1.0	-191.6	C_x	1.54×10^{-6}	1.49×10^{-6}	1.49×10^{-6}	/	1.52×10^{-6}
	6			1×10^{-3}	1.0	-187.9						

令 $E_1 = E + \frac{(Z+1)RT}{ZF} \ln m$, 则式
(7)可写为

$$E_1 = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln Z - \frac{(Z+1)}{ZF} \ln r_{\pm} \quad (8)$$

根据 $E_1 - \sqrt{m}$ 在低浓度时为直线关系, 且直线在 m 趋于零 ($m \rightarrow 0$) 时的截距 $b = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln Z$, 求出 E_0 后代入式(7), 可求出不同浓度时电解质溶液离子的平均活度系数。

根据上述原理和模型, 按一元线性回归分析求线性回归方程 $E = f(\sqrt{m})$ 在 $m \rightarrow 0$ 时截距的方法, 应用 PAD 编程技术编制的电动势法测定离子平均活度系数实验结果处理的通用 PAD 图如图2所示。

考虑到 $E_1 - \sqrt{m}$ 关系在溶

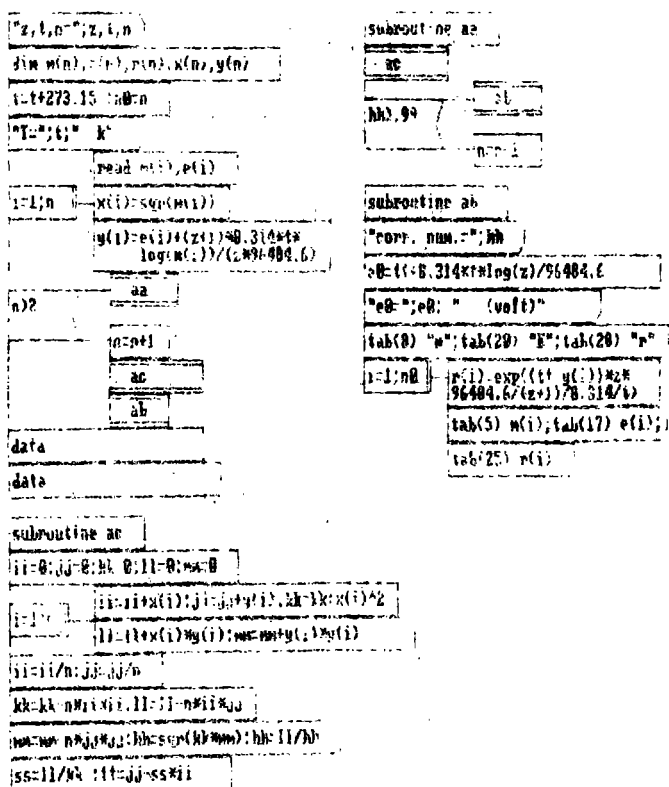


图2 电动势法测定离子平均活度系数
实验结果处理的通用 PAD 图

液浓度较高时并非严格呈线性关系,故在上述PAD图的编制中要求:(1)线性相关数HH>0.99,否则就舍弃浓度最大的一组实验数据重新进行线性回归,直到线性相关系数满足大于0.99的要求为止;(2)若按(1)法数据被舍弃到只剩二组时,则自动取浓度最低的三组实验数据进行回归,此时线性相关系数将小于0.99.下面以二个应用实例的处理具体说明.

实例1^[12] 25℃时电池: $Pt|H_2(1atm)|HBr(m)|AgBr(s)|Ag(s)$ 的电动势实验数据如表2,

表2 电动势测定实验数据(实例1)

$m \times 10^{-4} (mol/L)$	4.042	8.444	13.55	18.60	23.96	37.19
$E(V)$	0.4738	0.4364	0.4124	0.3967	0.3838	0.3677

计算各浓度时离子的平均活度系数.将上述实验数据填入图2的 PAD 图中的 DATA 语句中,并将图2键入计算机.在 PAD 系统支持下,计算机根据所键入的 PAD 图自动编译出相应的源程序并运算该程序,输出的运算结果如下:

```
run
z,t,n=?1,25,6
T=298.15      k
corr. num. =.995
EO=.0713(volt)
num. of using=5

      m              E              r
.0004042      .4738      .9811
.0008444      .4364      .9724
.001355       .4124      .9667
.00185        .3967      .9611
.002396       .3838      .9539
.003719       .3677      .8407
```

OK

由此运算结果可见,运算过程取用5组实验数据(num of using=5)进行线性回归,舍弃了浓度较大的1组数据,回归相关系数 cor. num. =0.995,大于0.99.它符合图2的 PAD 图编制中的第(1)类处理情况.

实例2^[12] 电池: $Pt|H_2(1atm)|HCl(m)|AgCl|Ag$ 在25℃时的电动势实验数据如表3,

表3 电动势测定实验数据(实例2)

$m(mol/L)$	3.215×10^{-3}	2.563×10^{-2}	0.1238	0.5344	0.8322
$E(V)$	0.5205	0.4182	0.3420	0.2723	0.2512

计算不同浓度时离子的平均活度系数.

将上述实验数据填入图2的 PAD 图中的 DATA 语句中并将该 PAD 图键入计算机,运算后输出的计算结果如下

```
run
z,t,n=?1,25,5
T=298.15      k
corr. num. =.989
```

EO=.2244(volt)

num. of using=3

m	E	r
.003215	.5205	.9768
.02563	.4182	.8972
.1238	.342	.8184
.5344	.2723	.7361
.8322	.2512	.7127

OK

由此计算结果可见,运算过程中取用3组实验数据(num. of using=3)进行线性回归,回归的相关系数 $\text{corr. num.} = 0.989$, 小于所规定的0.99. 它意味着运算过程中自动取浓度最低的3组实验数据进行回归,属于图2的PAD图编制中(2)类处理情况.

对上述两类电位分析法实验结果的PAD编程和计算机处理结果,现进行以下四点讨论. (1)将图1的PAD图与文献^[7,10]算法中的流程图(FC图)或源程序比较,可见采用PAD编程技术编制和PAD图不仅可使程序更加清晰、简洁和透明,而且在PAD系统支持下,计算机可根据用户所键入的PAD图自动编译出源程序并运算该程序,输出运算结果,从而避免由FC图编写源程序时所遇到的许多麻烦,提高工作效率. (2)PAD编程技术不仅适用于任何高级语言的编程,而且对文献^[5,9]所提出的各种算法也能适应. 换句话说,PAD仅是一种编程技术,是一种工具,它的应用不受语言和算法的限制. (3)应用PAD编程技术处理的结果与文献值基本吻合. (4)文中所有运算均在IBM-PC/XT机上进行.

参 考 文 献

- [1] Zheng Xiangmin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 29, 2(1989), 60.
- [2] 刘甲耀, PAD及其在高级语言程序设计中的应用, 华侨大学学报(自然科学版), 8, 2(1987), 214.
- [3] 郑向敏, 平衡体系pH值计算, 华侨大学学报(自然科学版), 10, 4(1989), 400.
- [4] 郑向敏, 弱酸弱碱平衡计算——PAD编程技术应用, 中国化学会第二届计算分析化学学术会议论文摘要集, (1988), 26.
- [5] Brand M. J. D. and Rechnitz G. A., *Anal. Chem.*, 42(1970), 214.
- [6] Horvai G. and others, *Z., Anal. Chem.*, 202(1978), 132.
- [7] 黄坚, 离子选择性电极分析中的多次标准加入法的一种非线性算法, 分析化学, 14, 8(1986), 579.
- [8] 吴让融, 离子选择性电极电位标准加入法的直接计算机解, 分析化学, 14, 5(1986), 384.
- [9] 王基铸等, 离子选择电极二次标准加入法的计算方法及其应用, 分析化学, 14, 6(1986), 401.
- [10] 赵新娜, 数值方法在分析化学中的应用, 中南工业大学出版社, (1987), 138.
- [11] 张德荣等, 计算方法与算法语言, 高等教育出版社, (1981), 62.
- [12] 王文清等, 物理化学习题解答, 北京大学出版社, (1981), 39.

PAD Programming and Its Application in the Experiment of Electroanalytical Chemistry

Zheng Xiangmin

(Department of Applied Chemistry)

Abstract This paper discusses how to apply PAD programming, the method of software engineering, to the design of structured programming in the experiment of electroanalytical chemistry. The discussion goes through PAD programming and computerized treatment of the experiment results from two kinds of potential analyses.

Key words Potential analysis, electroanalytical chemistry, Problem Analysis Diagram (PAD), programming technique