

Analytical and Bioanalytical Chemistry

Electronic Supplementary Material

Origin and early history of *Die Methode des Eichzusatzes* or *The Method of Standard Addition* with primary emphasis on its origin, early design, dissemination, and usage of terms

W. Robert Kelly, Kenneth W. Pratt, William F. Guthrie, Keith R. Martin

Figure S1: Die Eichenkurven

Original German text from *Chemische Analysen mit dem Polarographen* [1]

b) Die Eichkurven...

Für die Eichung selbst bestehen zwei Möglichkeiten, die Herstellung von Eichdiagrammen bei Serienbestimmungen und der Eichzusatz bei Einzelanalysen. Ein *Eichdiagramm*, z.B. von Nickel in Grundlösung C, wird ein für allemal erhalten, wenn man sich mehrere Analysenansätze mit genau bekannter Nickelmenge (etwa fünfmal 50 cm³, enthaltend 10, 20, 30, 40, 50 mg Ni⁺⁺ herstellt und die Höhen der Nickelwellen bestimmt, welche nach Zugabe von 5 cm³ Probe in 20 cm³ Grundlösung auftreten¹. Die Konzentrationen der Eichlösungen sind so zu wählen, daß sie den für die eigentlichen Analysen zu erwartenden Nickelmengen entsprechen, die Aufnahmen erfolgen mit solchen Galvanometerempfindlichkeiten, daß möglichst große Stromstufen erhalten werden. Man trägt die auf die höchste angewendete Empfindlichkeit umgerechneten Wellenhöhen auf Millimeterpapier gegen die bekannten Nickelmengen auf und wird meist feststellen, daß alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen, welche etwas vor dem Nullpunkt im Abstand *a* die Mengenordinate schneidet; dies bedeutet, daß zur genauen Konzentrationproportionalität der Wellenhöhen noch ein kleines konstantes Korrekturglied erforderlich ist, also daß sich die gesuchte Menge *x* aus der Wellenhöhen *h* berechnen läßt nach

$$x = \frac{dx}{dh} h + a$$

Praktisch wird man einfach die gesuchten Nickelmenen jedesmal aus dem Eichdiagramm ablesen. Diese Methode stellt mit einem durchschnittlichen Fehler von ± 1 % des zu bestimmenden Wertes die weitaus genaueste quantitative Analysenart dar. Im Anhang befindet sich als Beispiel ein Eichdiagramm für die quantitative Analyse des Messings auf Cu, Zn, Ni, Pb und Fe.

Bei Einzelanalysen würde sich die Anfertigung von Eichdiagrammen nicht lohnen; man nimmt vielmehr zunächst die zu analysierende Welle in der Probelösung mit geeigneter Empfindlichkeit auf, setzt dazu ein bekanntes Volumen einer Lösung, welche die zu bestimmende Substanz in bekannter Menge enthält, polarographiert nochmals und berechnet aus den beiden Wellenhöhen die in der ursprünglichen Lösung vorhandene Menge nach der leicht abzuleitenden Formel

$$x = \frac{A \cdot m \cdot ccm_+ \cdot ccm_1 \cdot ccm_2 \cdot W_1}{1000 \cdot ccm_2 \cdot (W_2 \cdot ccm_2 - W_1 \cdot ccm_1)} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

- A* das Atom- bzw. Molekulargewicht des gesuchten Stoffes
- m* die Molarität der zugesetzten Eichlösung
- ccm₁* das Volumen der ursprünglichen Lösung
- ccm₊* das zugesetzte Volumen der Eichlösung
- ccm₂* das endgültige Gesamtvolumen
- W₁* die ursprüngliche Wellenhöhe
- W₂* die endgültige Wellenhöhe
- x* die gesuchte, in der Probe enthaltene Menge in Grammen

Diese *Methode des Eichzusatzes* arbeitet mit einem durchschnittlichen Fehler von 3%. Als Beispiel ist in Abb. 16 eine Zinkbestimmung angeführt; in einer Grundlösung von n/2 Li₂SO₄ und 5 % Leim waren neben Cu, Tl und Mn noch 5.4 mg Zn vorhanden; gefunden wurden 5.27 mg.

English Translation of the original Text in German [1]

b. Calibration Curves...

Two possibilities exist for calibration: the generation of calibration diagrams [curves] for serial determinations and the method of standard addition for single analyses. A calibration curve, e.g., for nickel in supporting electrolyte C, is obtained once and for all as follows. Several calibration solutions are prepared from exactly known amounts of nickel (say, five [calibration] solutions, each 50 cm³, containing 10, 20, 30, 40, and 50 mg of Ni²⁺). Then, the nickel wave heights that appear after addition of 5 cm³ of each of these solutions to [separate] 20 cm³ portions of supporting electrolyte are determined¹. The concentrations of the calibration solutions should be selected such that they are equivalent to the expected amounts of nickel present in the actual analyses [samples]. The galvanometer sensitivity is then selected such that the wave on the polarogram recording is as large [high] as possible. The wave height, recalculated to the highest galvanometer sensitivity used, is recorded on millimeter [graph] paper versus the known amounts of nickel. Generally, the measured points will be found to lie on a straight line that intersects the amount coordinate [x-axis] at a distance *a* before the zero point. This means that a small, constant correction term to the direct proportionality between the wave height and the concentration is necessary, i.e., that the sought quantity *x* may be calculated from the wave height *h* according to

$$x = \frac{dx}{dh} \cdot h + a \cdot$$

In practice, the sought amount of nickel may simply be read off the calibration curve. With an average error of ± 1 % of the amount of the quantity to be determined, this method presents by far the most accurate method of analysis. An example of a calibration curve for the analysis of brass for Cu, Zn, Ni, Pb, and Fe is found in the Appendix.

For single analyses, the generation of calibration curves would not be worthwhile. Here, it is much more prudent first to record the [polarographic] wave to be analyzed in the sample solution at an appropriate [galvanometer] sensitivity. A known volume of a solution that contains a known amount of the substance to be determined is then added [to the sample solution], and the solution is again polarographed. The amount [of analyte] is then calculated from the heights of the two [polarographic] waves, using the readily-derived formula

$$x = \frac{A \cdot m \cdot ccm_+ \cdot ccm_1 \cdot ccm_2 \cdot W_1}{1000 \cdot ccm_2 \cdot (W_2 \cdot ccm_2 - W_1 \cdot ccm_1)}, \quad (1)$$

in which:

A is the atomic or molecular weight of the sought substance;

m is the molarity of the added solution;

ccm₁ is the volume of the original solution;

ccm₊ is the added volume of calibrating solution;

ccm₂ is the final total volume;

W₁ is the original wave height;

W₂ is the final wave height; and

x is the searched-for amount in the sample, in grams.

This *method of calibration addition* operates with an average error of ± 3 %. As an example, Fig. 16 presents a zinc determination: 5.4 mg Zn were present in a supporting electrolyte of *n*/2 [0.25 mol·L⁻¹] Li₂SO₄ and 5 % gelatin, in addition to Cu, Tl, and Mn. Found were 5.27 mg [Zn].

Reference

1. Hohn, H.(1937) Chemische Analysen mit dem Polarographen, Springer, Berlin, pp 51-53