

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ЗАВИСИМОСТИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТ ОБЪЕМА РАСТВОРА И ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

А. А. КАПЛИН, А. Г. СТРОМБЕРГ, А. Н. ПОКРОВСКАЯ

Нами проведены опыты по экспериментальной оценке влияния отклонения V и S от оптимальных значений, рассчитываемых по соотношениям [1], на чувствительность и точность метода АПН.

Согласно [2] для пленочного электрода

$$a_* = \frac{0,1 \cdot \alpha_0 \cdot \nu \delta \cdot h_c}{W_k \cdot q_* \gamma_* \cdot \cos \beta_*} \cdot i_* \quad (1)$$

Величины ν и δ при постоянной ω_* и толщине пленки l , постоянны. При отклонении V от оптимального соответственно изменялась концентрация анализируемого раствора так, что $(C_1 V)$ постоянно, что соответствовало постоянству навески g .

Обозначив величины параметров, отличные от оптимальных значком ($'$), получим теоретическую величину относительной чувствительности при заданной точности

$$\rho_T = \frac{a_*}{a'} = \frac{\cos \beta'}{\cos \beta_*} \cdot \frac{\gamma'}{\gamma_*} \cdot \frac{i_*}{i'} \quad (2)$$

относительное изменение глубины зубца определяется соотношением

$$\rho_{T'} = \frac{\gamma'}{\gamma_*} \cdot \frac{i_*}{i'} \quad (3)$$

Соотношение (3) применимо, в соответствии с [1] при перемешивании раствора барботажем азота, при $\beta' > 30^\circ$. Тогда $\sigma_c^2 = \sigma_b^2 + \sigma_\beta^2$ ($h_\phi = 0$; $\sigma_\phi = 0$). Ошибка определения обусловлена невоспроизводимостью результатов и флуктуациями остаточного тока. Для измерения зубца с заданной точностью ($\beta' = \beta_*$) оптимальная концентрация должна быть увеличена в $\frac{\cos \beta'}{\cos \beta_*}$ раз. Напомним, что

$$\beta' = \arctg \left(\frac{S_1}{S_*} \right); \quad \beta' = \arctg \left(\frac{i_1}{i_*} \cdot \operatorname{tg} \beta_* \right) \quad (4)$$

Если $\beta' < 30^\circ$, то $\sigma_\beta^2 \ll \sigma_b^2$; точность определения не связана с флуктуациями остаточного тока и

$$\rho_T = \frac{\gamma'}{\gamma_*} \cdot \frac{i_*}{i'}; \quad 1 - e^{-b} = \gamma; \quad b = \frac{K_s}{zF} S \frac{\tau}{V} \quad (5-6)$$

Ожидаемая глубина зубца h_t при изменении условий может быть рассчитана по соотношению:

$$h_t = h_* \cdot \frac{i_*}{i'} \cdot \frac{\gamma'}{\gamma_*} \quad (7)$$

Опыты проводились с висмутом на солянокислом фоне (0,25 к НСl). В отличие от теоретических расчетов экспериментально изучалось влияние на чувствительность и точность пятикратного отклонения V ; S и i от оптимальных значений на величину ρ . Такое условие, не изменяя конечных выводов, более приемлемо для экспериментального выполнения.

Величина V_x принята равной 2 мл, что позволило использовать $V' = 0,04$ мл и 10 мл, не изменяя способа перемешивания (барботажа азота). Величина γ рассчитывалась с учетом зависимости K_9 от V ; $i_* = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм. Оптимальная поверхность электрода S_* рассчитывалась по соотношению (4) по экспериментальной величине β' для S_1 ($i = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм) и $\beta_* = 25^\circ$. $S_* = 0,14$ см². При $W = 7 \cdot 10^{-3}$ в/сек; $Z = 3$; $F = 96500$ кул/эков; $\delta = 0,04$ в; $h_c = 6 + 3,5 \cong 10$ мм; $\nu = 1,2$; $K_9 = 1000$ Z. а·см/г-ион⁻¹; $V = 2$ мл; $A = 207$; $\tau = 1800$ сек имеем $\gamma_* = 0,72$; и из соотношения (1); $c_* = 2 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л ($m = 8 \cdot 10^{-10}$ г в объеме 2 мл).

Величина $h = 10$ мм соответствует минимальной концентрации c_* , определяемой с заданной точностью или с заданной ошибкой. Под последней понимается ошибка, обусловленная только неравномерным перемешиванием раствора и другими факторами стадии накопления. Величина ошибки измерения обусловлена помехой β_c и ее флуктуациями $\sigma_\beta \ll \sigma_b$. Это условие сохраняется при ($25^\circ - 30^\circ$) и величина $h_c = h_{изм} + \Delta h_c$; $\alpha = 0,997$. При увеличении β и σ_b снижается точность определения; для сохранения прежней точности определения необходимо увеличить h_c , что приводит к ухудшению чувствительности ρ_t .

Экспериментальная величина относительной чувствительности:

$$\rho_9 = \frac{h'}{h_*} \cdot \frac{i_*}{i'} \quad (8)$$

где h' — среднее из полученных на опыте высот зубцов ($n = 3$; $\alpha = 0,68$).

В табл. 1 приведены экспериментальные данные. Отметим, что $\rho < 1$ означает понижение чувствительности определения и наоборот.

Из табл. 1 следует, что в большинстве рассмотренных вариантов отклонение объема раствора и поверхности электрода от оптимальных значений приводит к понижению чувствительности или точности определения. Лишь в 4 случаях из 14, как следует из экспериментальных данных, чувствительность определения остается прежней или может быть несколько повышена при сохранении заданной точности определения. При $i = i_x$ $S = S_*$; $V = \frac{1}{S} V_*$, а также $S = \frac{1}{S} S_*$; $V = \frac{1}{S} V_*$;

$i = \frac{1}{S} i_x$; $\rho = 1,3$ и 1,0 за счет увеличения степени истощения раствора при уменьшении объема раствора. Если при V_* , $\gamma_* = 0,95$, эта возможность повышения чувствительности исключается. Увеличение ρ_9 за счет использования более высокой чувствительности полярографа [1] возможно, если i_* не предельна для данного типа полярографа и $h_\phi = 0$ при i_x и $i' = \frac{1}{n} i_*$. Чувствительность полярогра-

фа $i' = \frac{1}{S} i^x$ является оптимальной для параметров $S' = \frac{1}{S} S_*$; $V = \frac{1}{S} V_*$ и соответствующего количества вещества в растворе $\left(m' = \frac{1}{S} m_* = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ г}\right)$. При этом количество вещества в электроде $m_0 = m_x \gamma_*$

соответствует минимальному зубцу (h_c), определяемому с заданной точностью. Для указанных условий рассмотренный нами экспериментально как оптимальный (S_* ; V_* ; $i_* = 1 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$) вариант является отклонением от оптимального, приводящим к ухудшению чувствительности ($8 \cdot 10^{-10} \text{ г}$ вместо $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ г}$). По аналогии в отсутствие флуктуационных помех 2-го рода можно предположить, что при

$$i = 4 \cdot 10^{-11} \text{ а/мм} = \frac{1}{250} i_*; V = \frac{1}{250} V_* \cong 0,01 \text{ мл} S = \frac{1}{250} S_* = 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$$

можно определить количество вещества

$$m = \frac{1}{250} m_0 = 8 \cdot \frac{10^{-10}}{250} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ г}$$

при глубине анодного зубца $h_c = 10 \text{ мм}$ и $\gamma = 0,7$. Если же $i = 4 \cdot 10^{-10} \text{ а/мм}$; $s' = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$; $V = 0,1 \text{ мл}$, то $m = 3 \cdot 10^{-11} \text{ г}$.

Таблица 1

Влияние отклонения условий опыта от оптимальных на чувствительность метода

$\rho = \frac{a_*}{a^2}$	$S = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$				$S_x = 0,14 \text{ см}^2$		$S = 0,7 \text{ см}^2$			
	$1 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$		$2 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$		$i = 1 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$		$1 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$		$6 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$	
	ρ_T	$\rho_Э$	ρ_T	$\rho_Э$	ρ_T	$\rho_Э$	ρ_T	$\rho_Э$	ρ_T	$\rho_Э$
0,4	1,2	1,0	6,2	4,8	1,4	1,3	0,65	0,37	0,28	—
	$\gamma = 0,92$				$\gamma \cong 1,0$		$\gamma = 1,0$			
2	0,27	—	1,4	1,3	1,0	1,0	0,65	0,37	0,28	—
	$\gamma = 0,2$				$\gamma = 0,72$		$\gamma = 1,0$			
10	0,04	—	0,2	—	0,22	—	0,37	—	0,06	—
	$\gamma = 0,04$				$\gamma = 0,16$		$\gamma = 0,59$			

Опыты по определению указанных количеств проводились нами во вращающейся микроячейке и с электродом, представляющим ртутную полусферу на серебряном контакте.

При $i = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ а/мм}$ (LP-60); $V = 0,2 \text{ мл}$; $S = 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$; $\tau = 40$ минут, т. е. при условиях, близких к перечисленным выше, получены анодные зубцы висмута при его содержании в растворе $3 \cdot 10^{-11} \text{ г}$. Определенная из площади под зубцом $K_э = 3000 \text{ а} \cdot \text{см/г} \cdot \text{ион}^{-1}$, $b = 2,5$; $\gamma = 0,92$ при $\tau = 40$ минут. В опытах, когда использовалась величина электрода $S = 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ (полусфера радиусом $0,011 \text{ см}$, $V = 0,02 \text{ мл}$, $\tau = 40$ минут, $K_э = 3000 \text{ а} \cdot \text{см/г} \cdot \text{ион}^{-1}$; $b = 2,5$; $V = 0,02$), получены анодные зубцы висмута при содержании его в растворе $3 \cdot 10^{-12} \text{ г}$.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали применимость выведенных соотношений для расчета оптимальных параметров, наличие понижения чувствительности и точности определения при отклонении условий от оптимальных. Экспериментально подтверждена возможность повышения чувствительности путем использования более высоких чувствительностей полярографа при соответствующем уменьшении S и V . Путем выбора оптимальных условий достигнута максимальная чувствительность определения $3 \cdot 10^{-12}$ г по висмуту, что соответствует $3 \cdot 10^{-10}$ % при $g = 1$ г. Схемы выбора оптимальных условий использованы нами при разработке ускоренных и высокочувствительных методик определения примесей в индии высокой чистоты.

Данные табл. 1 позволяют оценить характер автономного влияния V и S на чувствительность и точность определения. Так, влияние V на чувствительность определения при постоянной навеске ($m = \text{const}$) можно проследить в вертикальных столбцах при $S = \text{const}$. Из данных табл. 1 следует, что чувствительность определения повышается с уменьшением объема раствора, что находится в согласии с теоретическими выводами [3]. Влияние поверхности электрода на чувствительность метода можно оценить по горизонтальным столбцам, при $V = \text{const}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. ЖАХ, 10, 1965.
 2. А. А. Каплин, А. Г. Стромберг. Изв. Томского политехнического института (в печати).
 3. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Зав. лабор., 4, 1964.
-