

ТЕОРИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА АПН. СИММЕТРИЧНЫЕ ПИКИ

А. А. КАПЛИН, А. Г. СТРОМБЕРГ, А. А. ЖЕЛТОНОЖКО

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

К настоящему времени в литературе имеется сравнительно мало работ по теории разрешающей способности метода АПН при линейно-меняющемся потенциале [1—4]. Вопрос о пределе разрешающей способности в этих работах не рассматривался.

Целью данной работы является рассмотрение вопроса о количественной оценке предела разрешающей способности на основе математического анализа уравнения суммарного тока двух близких пиков в зависимости от разницы потенциалов пиков, от формы пиков и от соотношения концентраций.

Согласно [2] за меру разрешающей способности метода АПН принимается максимальное отношение высот пиков мешающего и определяемого элементов, при котором еще возможно определение с заданной точностью рассматриваемого элемента, при данной разнице потенциалов пиков на выбранном фоне и при других данных условиях.

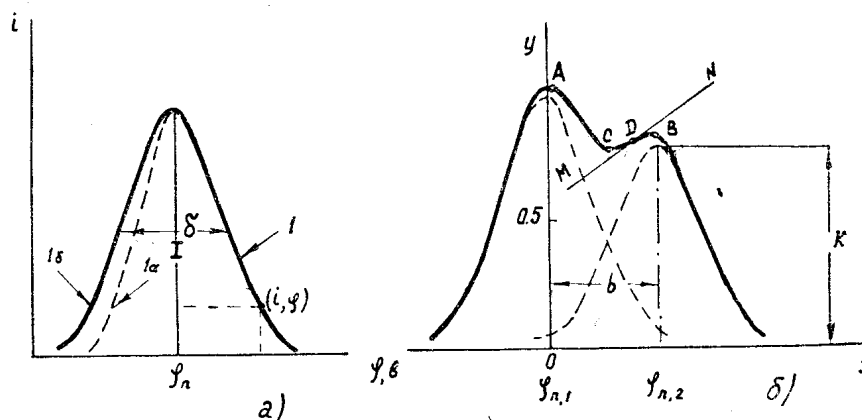


Рис. 1. Диодные пики элементов при взаимном положении:
а) несимметричный и симметричный пик мешающего элемента (более электроотрицательного), б) взаимовлияние двух анодных несимметричных пиков

Для конкретности рассмотрим процесс электрорастворения из амальгамы ограниченного объема двух металлов с близкими значениями потенциалов пиков при линейно-меняющемся потенциале.

При этом токи электрорастворения обоих металлов складываются и суммарная полярограмма имеет вид кривой с двумя максимумами и ми-

нимумом между ними, а касательная MN в точке перегиба расположена под углом к оси абсцисс (рис. 1, б).

За предел разрешающей способности принимаем отношение высот пиков, когда касательная в точке перегиба D горизонтальна (рис. 2).

Примем следующие исходные и упрощающие положения:

1. Вместо рассмотрения несимметричного пика с ветвями I_a и I рассмотрим симметричный пик с ветвями 1 и 1 б (рис. 1, а).

2. Полагаем, что этот симметричный пик может быть описан функцией типа Гаусса:

$$i = I e^{-\alpha^2 (\varphi - \varphi_n)^2}, \quad (1)$$

где I — высота пика, φ_n — потенциал пика. Параметр α , как легко видеть, связан с полушириной симметричного пика δ соотношением ($i=0.5 I$, рис. 1, а)

$$\sqrt{\alpha} = \frac{1,66}{\delta}. \quad (2)$$

Опыт показывает, что функция (1) удовлетворительно описывает восходящую или нисходящую ветвь анодного пика на ртутном капельном или пленочном электроде.

3. При совместном рассмотрении двух пиков оба пика рассматриваются как симметричные, причем для конкретности считаем пик мешающего элемента более электроотрицательным, а пик определяемого элемента более электроположительным. Следовательно, для мешающего пика рассматривается нисходящая (правая) ветвь, а для определяемого пика — восходящая (левая) ветвь. Все рассматриваемые математические выводы зависят от участка кривой AB между максимумами на полярограмме (рис. 1, б). Форма кривой левее A и правее B практически не имеет значения для выводов о разрешающей способности и ее пределе.

4. В данной работе для упрощения рассматривается частный случай, когда параметры δ (или α) обоих пиков являются одинаковыми.

В дальнейшем условимся характеристики мешающего пика (более электроотрицательного левого) обозначать индексом 1, а характеристики определяемого (более электроположительного, правого) — индексом 2.

Рассмотрим два близко расположенных пика. Для суммарного тока имеем уравнение

$$i = i_1 + i_2 = I_1 e^{-\alpha_1^2 (\varphi - \varphi_{n1})^2} + I_2 e^{-\alpha_2^2 (\varphi - \varphi_{n2})^2}. \quad (3)$$

Сделаем замену переменных в уравнении (3)

$$y = \frac{i}{I_1}; \quad x = \alpha_1 (\varphi - \varphi_{n1}), \quad (4)$$

тогда вместо уравнения (3) получим

$$y = e^{-x^2} + K e^{-n^2 (x-b)^2}, \quad (5)$$

где

$$n = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}; \quad b = \alpha_1 (\varphi_{n2} - \varphi_{n1}); \quad (6)$$

$$K = \frac{I_2}{I_1}. \quad (7)$$

При $\alpha_1 = \alpha_2$, $n = 1$.

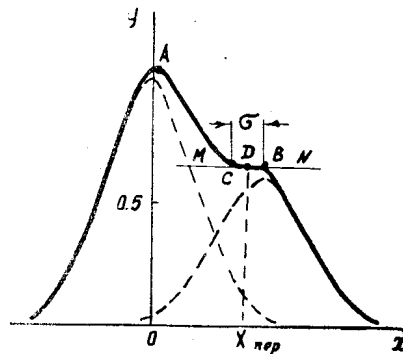


Рис. 2. Взаимовлияние двух симметричных пиков (предельный случай)

Для этого частного случая уравнение (5) примет вид

$$y = e^{-x^2} + Ke^{-(x-b)^2}. \quad (8)$$

График уравнения (8) для $K < 1$ представлен на рис. 1, б.

Из формулы (4) следует, что на графике $x-y$ первый пик (мешающий) расположен в начале координат и его высота равна единице. Второй пик (определяемый) сдвинут вправо на расстояние b вдоль оси x и его высота равна K .

Выражение для разрешающей способности метода АПН при линейно-меняющемся потенциале, согласно [2], для нашего случая имеет вид

$$j = ge^{\frac{1,66 \Delta \varphi_{n 1,2}}{\delta}}, \quad (9)$$

где $j = \frac{I_1}{I_2} = \frac{1}{K}$ — разрешающая способность,

$$P = \frac{I_1}{i} = e^{\frac{1,66 \Delta \varphi_{n 1,2}}{\delta}} \text{ — коэффициент разрешающей способности,}$$

$$g = \frac{i}{I_2} \text{ — погрешность при измерении высоты пика определяемого второго элемента.}$$

Исходя из определения, данного выше, предел разрешающей способности может быть описан следующими математическими соотношениями (рис. 2):

$$\frac{\partial y}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0. \quad (10)$$

Взяв первую и вторую производные от уравнения (8) и приравняв их к нулю, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x} = -x_{\text{пер}} e^{-x_{\text{пер}}^2} - K_{\text{пер}}(x_{\text{пер}} - b) e^{-(x_{\text{пер}} - b)^2} = 0; \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -e^{-x_{\text{пер}}^2} + 2x_{\text{пер}}^2 e^{-x_{\text{пер}}^2} - K_{\text{пер}} e^{-(x_{\text{пер}} - b)^2} + \\ + 2K_{\text{пер}}(x_{\text{пер}} - b)^2 e^{-(x_{\text{пер}} - b)^2} = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Полагаем, что параметр b нами задан, а $x_{\text{пер}}$ и $K_{\text{пер}}$ являются неизвестными. Решая систему уравнений (11), находим

$$x_{\text{пер} 1,2} = \frac{b}{2} \pm \frac{1}{2} (b^2 - 2)^{1/2}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{j_{\text{пред}}} = K_{\text{пер}} = -\frac{x_{\text{пер}}}{x_{\text{пер}} - b} e^{-(2bx_{\text{пер}} - b^2)}, \quad (13)$$

знак (+) в формуле (12) соответствует значениям $K_{\text{пер}} < 1$, а знак (—) — значениям $K_{\text{пер}} > 1$.

Таким образом, выражение (13) позволяет непосредственно рассчитать предел разрешающей способности метода АПН при линейно-меняющемся потенциале.

Зависимость $x_{пер}$, $K_{пер}$, $U_{пер}$ от параметра b представлена на рис. 3.

Рассматриваемая теория является параметрической, так как уравнение пика описывается эмпирической интерполяционной формулой (1), в которой численные значения параметров I , φ_n , δ находятся из опыта.

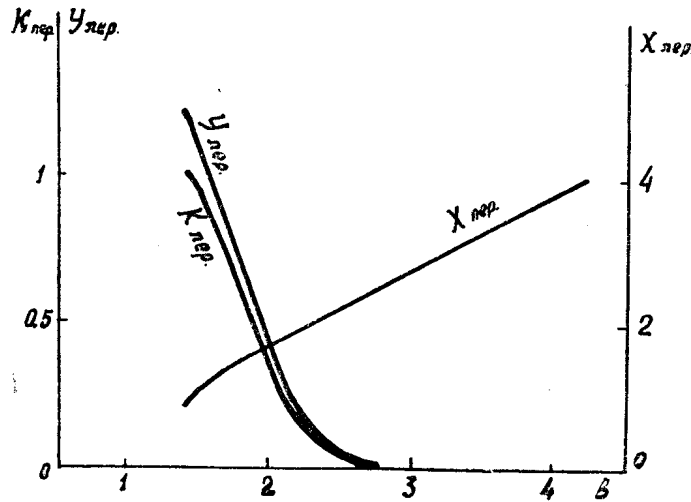


Рис. 3. Зависимость $K_{пер}$, $U_{пер}$, $x_{пер}$ от параметра b

Как видно из уравнения (12) (рис. 3), значение b не может быть меньше двух.

Из (2) следует, что параметр δ в неявном виде входит в (8), (12—13) и зависит от ряда факторов [2].

Если принять, что предел разрешающей способности, представляющий длину горизонтального участка $\sigma = 2(b - x_{пер})$, составляет некоторую величину, которая может быть достаточно надежно зафиксирована на полярограмме, например, 4 мм, а скорость изменения потенциала (ω в/сек) равна 0,066 в/сек, скорость движения ленты самописца — 0,66 мм/сек, то при $\delta = 0,14$ в имеем $j_{пред} = 1,2$, $\Delta\varphi_{n,1,2} = 0,16$ в; а при $\delta = 0,073$ в; $j_{пред} = 200$, $\Delta\varphi_{n,1,2} = 0,88$ в.

Зависимость предела разрешающей способности ($j_{пред}$) и предельной разности потенциалов ($\Delta\varphi_{n,1,2}$) двух пиков от ширины полуширины (δ) представлена на рис. 4.

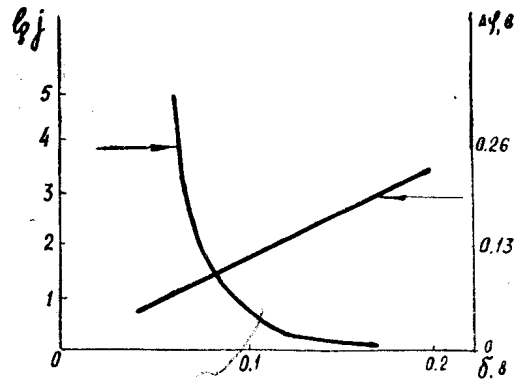


Рис. 4. Зависимость предела разрешающей способности и $\Delta\varphi_{n,1,2}$ от δ

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Городовых. Известия ТПИ, т. 164. Томск, 1967.
2. А. Г. Стромберг, В. Ф. Янкаускас. Известия ТПИ, т. 164, Томск, 1967.
3. В. С. Смородинов, А. Г. Стромберг. Сб. трудов ИРЕА, 5—6, 24, 1963.
4. С. Б. Цфасман. Электронные полярографы. М., Металлургиздат, 1959.