

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула

Томский политехнический университет

E-mail: microlab@tpu.ru

*Проведена теоретическая оценка систематической погрешности аналитического сигнала определяемого компонента с использованием уравнений, учитывающих влияния сопротивления электрохимической системы и условий его регистрации в методе инверсионной вольтамперометрии. Полученные результаты расчетов учтены при выборе оптимальных условий проведения вольтамперометрического анализа.*

При разработке инверсионно-вольтамперометрических методик выполнения измерений одним из этапов является оценивание метрологических характеристик, то есть показателей точности, правильности и прецизионности метода и результатов измерений. Эти показатели зависят от всех стадий проведения количественного химического анализа, включая и стадии регистрации аналитических сигналов, функционально связанных с концентрацией, то есть с содержанием определяемого компонента в пробе анализируемого объекта. Погрешность регистрации аналитических сигналов определяется не только погрешностями средств измерений, которые на современном этапе развития аналитического приборостроения весьма малы, но и природой определяемых элементов, фоновых электролитов, взаимным влиянием компонентов, задаваемыми режимами регистрации сигналов и другими факторами. Поэтому представляется целесообразным проведение теоретических расчетов по оценке систематической погрешности (показателя правильности) при регистрации аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии, что является целью настоящей работы.

Следует отметить, что при анализе проб различных объектов, включая пищевые продукты и биологические материалы, методом инверсионной вольтамперометрии получаемый электрохимический концентрат на ртутных или ртутно-графитовых электродах содержит два и более определяемых элемента, а также и сопутствующие примеси из органической матрицы, из-за которых возможен эффект изменения емкости двойного электрического слоя в приэлектродном пространстве. Это приводит к изменению емкостной составляющей тока аналитического сигнала и может влиять на общее значение тока элемента, тем самым и внося систематическую погрешность при измерении.

Теоретический подход к оценке влияния взаимодействия компонентов электрохимических концентратов сложного состава при их электроокислении на ртутных и ртутно-графитовых электродах на аналитические характеристики вольтамперограммы и систематическую погрешность предложен в работах [1, 2] и развит в [3].

Используя полученные в [3] уравнения, авторами предложено решение системы дифференциальных уравнений, показывающих изменение величины аналитического сигнала от параметров, учитывающих природу элемента и емкость двойного электрического слоя. Для этого рассмотрена плоская одномерная задача электрорастворения вещества из ртутной пленки в раствор с учетом влияния активного сопротивления ячейки, фарадеевской и емкостной составляющей общего тока в электрохимической системе.

Предложено уравнение баланса потенциалов выразить так:

$$RC \frac{dE_c}{dt} + Ri_\phi + E_c = E,$$

где  $R$  – сопротивление электрохимической системы;  $C$  – емкость двойного электрического слоя;  $i_\phi$  – фарадеевский ток;  $E_c$ ,  $E$  – емкостный и внешний потенциал, соответственно;  $t$  – время протекания электрохимического процесса.

Уравнения диффузии в амальгаме и в растворе:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial C_x}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2},$$

где  $D_A$ ,  $D_x$  и  $C_A$ ,  $C_x$  – коэффициенты диффузии и концентрации вещества в амальгаме и в растворе, соответственно;  $x$  – расстояние от границы раздела фаз.

Считается, что диффузионный слой в растворе ограничен стенкой электрохимической ячейки, поэтому поток вещества через правую границу ячейки отсутствует; граничное условие записывается в виде:

$$-D_x \frac{\partial C_x}{\partial x} = 0 \text{ при } x=x_k; \quad C_x = C_x^0 \text{ при } x=0,$$

где  $x_k$  – конечное расстояние, на котором наблюдается диффузия вещества в растворе;  $C_x^0$  – начальная концентрация вещества в растворе на границе раздела фаз.

Для электрохимической реакции восстановления-окисления вещества получаем:

$$\frac{i_\phi}{ZFS} = -D_x \frac{\partial C_x}{\partial x} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x},$$

где  $Z$  – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;  $F$  – постоянная Фарадея;  $S$  – площадь рабочей поверхности индикаторного электрода.

Величина систематической погрешности оценивалась в безразмерных единицах

$$\delta_c = (I_0 - I_\phi) / I_0,$$

где  $I_0$ ,  $I_\phi$  – общий и фарадеевский ток аналитического сигнала определяемого элемента соответственно.

Проведен теоретический расчет величины систематической погрешности с использованием известных табличных значений констант скоростей электрохимических реакций и коэффициентов диффузии конкретных элементов в зависимости от различных концентраций вещества в растворе и в амальгаме при различных экспериментально задаваемых скоростях изменения потенциала и различных режимах регистрации вольтамперограмм. При расчетах использованы алгоритмы, предложенные в [3].

Некоторые результаты расчетов величины систематической погрешности при регистрации аналитического сигнала ( $\delta_c$ ) в зависимости от концентрации элементов в амальгаме на ртутном электроде на примере цинка, свинца и меди представлены на рис. 1 и 2.

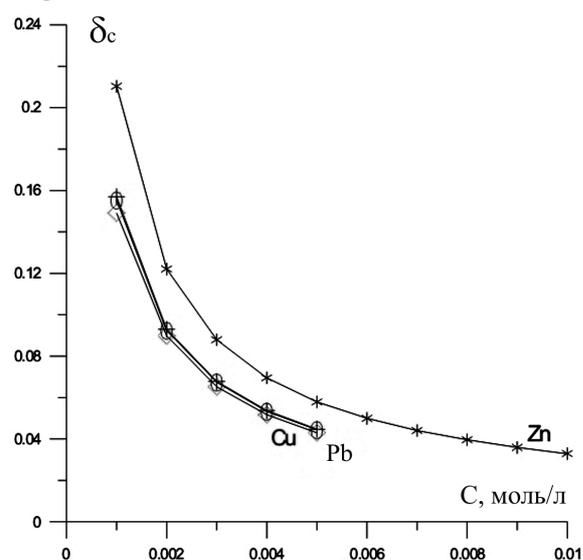


Рис. 1. Зависимость систематической погрешности  $\delta_c$  результатов измерений аналитических сигналов элементов от их концентрации в амальгаме при постоянно-токовом режиме регистрации

При постоянно-токовом режиме (рис. 1) систематическая погрешность измерений аналитических сигналов существенно зависит от концентрации элемента в амальгаме для всех элементов. Значительное увеличение систематической погрешности (с 4 до 20 %) наблюдается при концентрации элемента в амальгаме менее 0,002 моль/л, что соответствует концентрации в растворе менее 0,001 мг/дм<sup>3</sup>. Особенно характерно это проявляется для квазиобратимого процесса электроокисления цинка.

На рис. 2 на примере цинка и свинца представлены данные по определению величины систематической погрешности для режима ступенчатой развертки потенциала в зависимости от ширины импульса.

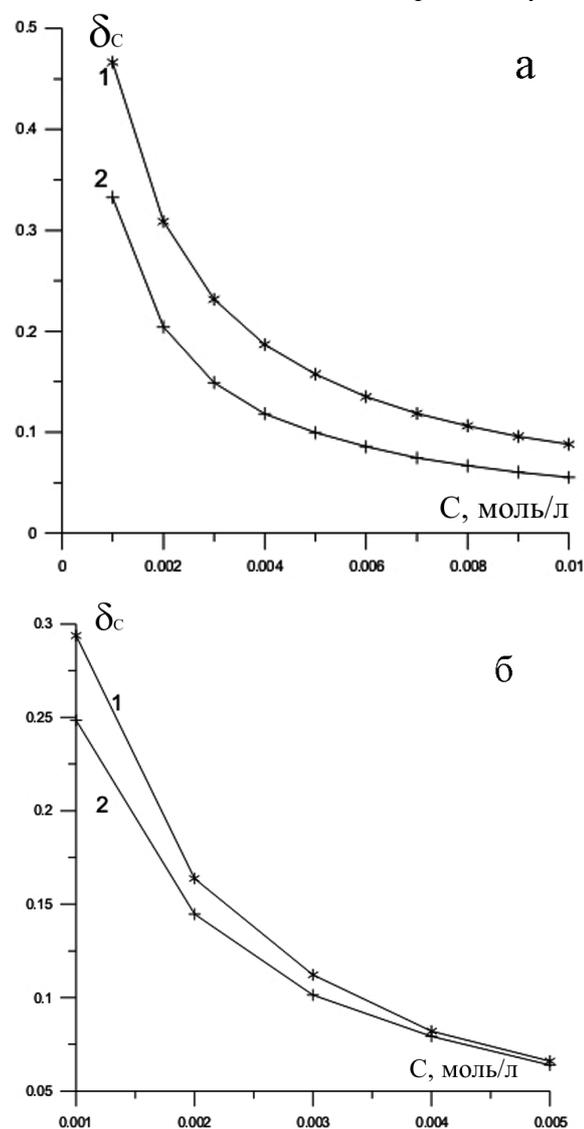


Рис. 2. Зависимость величины систематической погрешности результатов измерений аналитических сигналов цинка (а) и свинца (б) от концентрации элементов в амальгаме при ступенчатом режиме регистрации. Ширина ступени: 1 – 4 мВ; 2 – 2 мВ

Проведенные расчеты и полученные зависимости показывают, что систематическая погрешность результатов измерений аналитических сигналов элементов зависит в первую очередь от концентрации элементов в амальгаме и, соответственно, в растворе анализируемой пробы. Показано, что в области очень малых концентраций элемента это приводит к изменению характеристик градуировочного графика, поэтому вносит систематическую погрешность в оценку концентрации элемента. При наличии такой систематической погрешности, зависящей от концентрации элемента, затруднено, а в ряде случаев неприемлемо, применение

ние такого широко распространенного метода оценки концентрации, как метод добавок аттестованного или стандартного раствора.

С другой стороны, зная основные параметры электродного процесса, можно оценивать величину систематической погрешности при определении компонента, которая зависит от изменения емкости двойного электрического слоя, и тем самым оптимизировать режимы регистрации аналитических сигналов элементов, что наглядно иллюстрируется приведенными зависимостями. На основа-

нии таких оценок можно обосновать выбор условий или полностью исключаящих погрешность, или ограничивающих ее приемлемой в условиях опыта, величиной.

В конечном счете, эти оценки приводят к обоснованию способа и условий определения элементов, поскольку являются теоретической основой для решения одного из основных вопросов при разработке методик инверсионно-вольтамперометрического анализа проб с целью определения концентрации элементов в анализируемом объекте.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплин А.А., Климачев Г.В. Теория вольтамперограмм окисления сложных амальгам // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 1. – С. 53–56.
2. Каплин А.А., Климачев Г.В., Слепченко Г.Б., Свинцова Л.Д. Метод расчета предельно допустимых соотношений определяемых и мешающих элементов в инверсионной вольтамперометрии и его реализация на примере анализа микропроб кристаллов Cd, Hg, Te-In // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 6. – С. 980–985.
3. Слепченко Г.Б. Вольтамперометрический анализ для контроля качества и безопасности пищевых продуктов и биологических материалов: Дис. ... докт. хим. наук. – Томск, 2004. – 319 с.

Поступила 04.03.2008 г.

УДК 543.08

### РАЗВИТИЕ МЕТОДА ДЕЛЕНИЯ СИГНАЛОВ (SRRM) ДЛЯ РАЗРЕШЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ПИКОВ

С.В. Романенко, Н.С. Шеховцова, Д.М. Карачаков

Томский политехнический университет  
E-mail: svr@tpu.ru

*Исследован ранее предложенный метод математического разрешения сложных сигналов – SRRM, выявлены его ограничения, связанные с возможным дрейфом параметров разделяющего сигнала. Предложен новый критерий, позволяющий проводить оптимизацию параметров разделяющего сигнала градиентным методом. Продемонстрирована применимость этого метода при разрешении сложных модельных и экспериментальных пиков.*

Одной из важнейших проблем аналитической химии является проблема повышения разрешающей способности. Существует ряд методов математического разрешения сложных сигналов, которые основаны на использовании одного из следующих подходов: «hard modelling» и «soft modelling» [1]. К группе методов «hard modelling» относится один из наиболее распространенных методов математического разрешения перекрывающихся пиков – подгонка кривых [2–6]. Он заключается в моделировании сложного сигнала как суммы нескольких модельных пиков. Совпадения экспериментального контура с этой моделью добиваются применением методов оптимизации, где оптимизируемыми переменными служат параметры модели, а критерием оптимизации является минимум отклонения модели от реального контура, причем минимизироваться могут различные величины. Метод подгонки кривых для разрешения перекрывающихся пиков успешно применяется во многих методах аналитической химии: хроматографии [2–4], спек-

троскопии [5], вольтамперометрии [6]. Однако данный метод имеет ограничение, заключающееся в том, что при увеличении количества простых пиков в сложном сигнале, увеличивается число оптимизируемых параметров, что значительно увеличивает объем вычислений и усложняет разрешение.

Одним из новых перспективных методов математического разрешения сложных сигналов является метод SRRM (Signal Ratio Resolution Method) [7–9], обладающий рядом преимуществ, в частности: алгоритмическая простота реализации, универсальность (может применяться во многих методах аналитической химии для разрешения сигналов), возможность определения концентраций веществ многокомпонентной смеси, находящихся в большом недостатке по сравнению с другими компонентами смеси.

Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала, которое осуществляется с помощью разделяющего сигнала. При этом становится