

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОЦЕНКИ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В МЕТОДЕ АПН

А. А. КАПЛИН

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Метод амальгамной полярографии с накоплением [1, 2] является одним из наиболее перспективных при определении следов примесей в материалах высокой чистоты. В работах [3—6] показано, что методом АПН можно определить до 10^{-10} — $10^{-12}\%$ и менее примесей при использовании соответствующих чувствительностей полярографа (10^{-9} — 10^{-12} $\mu\text{A}/\text{мм}$ и менее) и выборе оптимальных условий в стадии накопления, анодного окисления и регистрации зубца. Минимально определяемое с заданной точностью содержание примеси (a , %) при использовании пленочного электрода [6].

$$a \% = \frac{0,1 \alpha_0 \delta \cdot h_c \cdot \gamma}{w \cdot g \gamma_* \cos \beta_c} i_* \quad (1)$$

где h_c — минимальная глубина анодного зубца, мм ; α_0 — электрохимический эквивалент, $\text{г} \cdot \text{а}^{-1} \text{сек}^{-1}$; δ — ширина полузубца, вольт ; w — скорость изменения потенциала, $\text{в}/\text{сек}$; g — навеска, г ; γ — коэффициент формы зубца; $\gamma = 1, 2$; i_* — чувствительность полярографа, $\text{а} \cdot \text{мм}^{-1}$. Степень истощения раствора

$$\gamma = 1 - e^{-B}, \quad (2)$$

$$B = \frac{K_1 \cdot S_* \tau_*}{z F V_*}, \quad (3)$$

где K_1 — константа электролиза, $\text{а} \cdot \text{см} \cdot \text{г}^{-1} \text{ион}^{-1}$; S_* — поверхность электрода, см^2 ; τ_* — время электролиза, сек ; V_* — объем раствора, мл .

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с оценкой точности определения в методе АПН. Истинная ошибка экспериментального определения может быть оценена или сравнением результатов с истинным содержанием примеси в образце, или сравнением анодного тока со значением, рассчитанным по точному уравнению зубца. Пока же данные определений являются результатом обработки нескольких параллельных данных и сравнения с зубцами от добавок стандартных растворов. Предполагается, что условия при определении последних аналогичны условиям при определении примесей. Однако параметры регистрируемого сигнала — высоты или площади зубца — обусловлены суммарным воздействием полезного сигнала (изменения анодного тока при окислении амальгамы анализируемого элемента) и помехами. Поэтому величина высоты зубца носит случайный характер, связанный с флуктуационны-

ми изменениями параметров в стадиях накопления, окисления и регистрации зубца. Точность определения необходимо характеризовать статическими характеристиками параметров всех стадий. Критерием, позволяющим оценить точность определения концентраций, является среднеквадратичная ошибка σ_c . Для оценки ошибок воспользуемся соотношением (1), устанавливающим связь между (а) % и параметрами всех стадий; тогда:

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_n^2 + \sigma_h^2 + \sigma_{ок}^2 + \sigma_p^2}. \quad (4)$$

1. Стадия подготовки пробы, включая химическое отделение основы. Эта стадия, не относящаяся непосредственно к АПН — определению, влияет на суммарную точность анализа. Суммарная ошибка σ_n обусловлена: неравномерным распределением примеси в образце, потерями примеси при обработке пробы или отделении основы, адсорбцией, десорбцией, или гидролизом примеси в фоновом электролите. Ошибки, связанные с этими параметрами, B можно характеризовать случайной ошибкой в измерении навески g .

2. Стадия накопления. Ошибка определения связана с флуктуациями степени истощения (2—3). При $B \leq 0,05$; $\gamma \cong B = \frac{K_1}{ZF} S_* \frac{\tau_*}{V_*}$.

Следовательно, при условии взаимной независимости параметров

$$\sigma_n = \sigma_\gamma = \sqrt{\sigma_K^2 + \sigma_S^2 + \sigma_V^2 + \sigma_\tau^2}. \quad (5)$$

Константа K является функцией способа перемешивания, формы электродов и электролизера и коэффициента диффузии ионов в растворе ($D_{и}^0$, см²/сек). Влияние последних факторов при термостатировании ячейки и постоянном положении электродов незначительно. Основная ошибка вносится неравномерным характером перемешивания раствора; как систематическая эта ошибка может быть учтена пока только для вращающегося дискового электрода. Флуктуация величины активной поверхности электрода может быть связана с адсорбцией и десорбцией ПАВ, выделением и прилипанием пузырьков водорода, образованием труднорастворимых пленок на поверхности электрода. Изменение объема раствора возможно из-за разбрызгивания и испарения. Если $B \geq 3$ $\gamma = 1$ и σ_γ не зависит от изменения параметров стадии накопления при условии $(B + \Delta B) \geq 3$ ($\alpha = 0,997$). При значениях $0,05 < B < 3$ величина σ_γ сложным образом зависит от параметра B . Эта зависимость усложняется при наличии корреляционной связи между отдельными параметрами. Например, при перемешивании раствора барботажем азота

$K_1 = K_1^0 + \frac{A}{V}$ [6]. При $K_1 > \frac{A}{V}$ ($V > (10 \div 15 \text{ мл})$) K_1 не зависит от

объема раствора; при $V < (0,5 \div 1 \text{ мл})$ σ_K зависит от V , что должно учитываться корреляционными коэффициентами.

3. Стадии анодного окисления и регистрации зубца. Флуктуации параметров этих стадий (δ ; β ; i_k) обуславливают точность измерения величины h_c и ее составляющей $h_{изм}$. Под $h_{изм}$ понимается такая минимальная высота зубца, которую можно измерить с помощью измерителя с систематической ошибкой, не превышающей ошибку последнего (например, линейка, микроскоп). Рассмотрим два случая:

а) При измерении высоты зубца нет фиксированной точки отсчета. За $h_{изм}$ принимается глубина зубца, угол основания которого равен 90°. Тогда $h_{изм} = \sqrt{\delta_1 \delta_2}$, где δ_1 и δ_2 есть ширина основания кинетической и диффузионной ветвей зубца. При $h' < h_{изм}$ исчезает фиксированная точка отсчета высоты. Обычно $h_{изм} = 5 \div 10 \text{ мм}$.

б) Потенциал пика зубца фиксируется, например, остановкой барабана на полярографах $LP-55$, $LP-60$. h' может быть значительно меньше $h_{изм} = \sqrt{\delta_1 \delta_2}$. Необходимо учитывать, что при малых величинах зубцов (например 1 мм, измерение на микроскопе МИМ-7) сказывается инерционность прибора и возникает вероятность случайной приборной ошибки σ_i .

На величину $h_{изм}$ влияет ширина полузубца δ . Флуктуации δ могут быть обусловлены изменением степени обратимости, радиуса капли, коэффициента диффузии атомов в амальгаме, образованием пленки на поверхности электрода. Увеличение δ приводит к уменьшению $h_{изм}$. Для устранения ошибки, связанной с σ_δ , можно использовать интегрирующую приставку Ю. А. Иванова [7].

Ошибка определения возрастает при наличии помех в стадии регистрации зубца. Приняв точность определения в отсутствие помех за заданную, рассмотрим влияние помех на чувствительность определения.

В методе АПН можно различать помехи 1-го и 2-го рода. К первым относятся такие, амплитуда которых в области потенциалов, равной ширине основания зубца, изменяется по линейному или близкому к линейному закону. Период флуктуации таких помех значительно превышает время регистрации зубца. Величину помехи 1-го рода можно характеризовать производной остаточного тока по потенциалу или углом наклона β линии остаточного тока к горизонтали. Величина β и ее флуктуации обусловлены разрядом ионов кислорода, примесей металлов, восстанавливающихся на электроде без образования амальгамы, емкостным током и т. д. В стадии регистрации зубца увеличение β приводит к снижению точности измерения $h_{изм}$ из-за возрастающего влияния инерционности прибора при увеличении $\frac{di_{ост}}{d\varphi}$ и исчезновения фиксированной точки отсчета. Точность измерения остается прежней при увеличении $h_{изм}$ на величину $1/\cos\beta_c$, где $\beta_c (0,997) = \beta_c + \Delta\beta$. Помехи 1-го рода являются принципиально устранимыми. Помехи 2-го рода представляют импульсы, ширина спектра частот которых меньше ширины спектра зубца. В отличие от помех 1-го рода за время регистрации зубца происходит одно или многократное возрастание помехи и ее уменьшение до нуля. Можно выделить следующие группы помех 2-го рода.

а) Помехи, обусловленные стадией окисления: выделением водорода, изменением активной поверхности при регистрации зубца. Сюда же относятся зубцы от загрязнений фонового электролита и электролизера определяемым или соседним с определяемым элементом. Помехой 2-го рода являются токи одного из зубцов, при его частичном наложении на другой.

б) Аппаратурные помехи: вибрация аппаратуры, электрические помехи от соседних работающих приборов и сети, помехи от плохих контактов, нарушение контакта между движком задающего потенциометра и реохордом при окислении последнего, особенно в химлабораториях, помехи от неравномерного износа реохорда и т. д. Помехи, перечисленные в (а, б), являются принципиально устранимыми: очистка раствора от загрязнений, повышение разрешающей способности, заземление прибора.

в) Полностью неустраняемые флуктуационные помехи: тепловые шумы, шумы дробового эффекта, магнитных флуктуаций. Граница таких шумов лежит при 10^{-15} — 10^{-16} а, что на 3—4 порядка ниже величин токов, используемых в методе АПН. Помехи 2-го рода можно характеризовать пиковыми значениями амплитуд h_n . Рассмотрим варианты оценки влияния помех 2-го рода.

1. В области потенциалов, равной основанию зубца, регистрируется один импульс помехи с пиковой амплитудой h_n , совпадающей с потенциалом анодного зубца: зубцы анализируемого элемента в холостой пробе, частичное наложение токов соседних элементов, комбинация зубцов анализируемой примеси и стандартного раствора:

а) $\sigma_n = 0$; $\sigma_c = 0$.

Условие измерения минимального зубца с заданной точностью:

$$h_c = h_{c+n} - h_n = h_{изм}, \quad (8)$$

где h_{c+n} — суммарная высота зубца от сигнала и помехи.

б) $\sigma_n = 0$; $\sigma_c \neq 0$.

$$h_{i,c}(0,997) = h_{изм} + \Delta h_{изм}; \quad h_c = h_{c+n} - h_n;$$

$$h_c = h_{изм} + \Delta h_{изм} \quad (9); \quad \pm \Delta h_c = \frac{\sigma_c \cdot t_k}{\sqrt{n}} [8],$$

где n — число измерений; t_k — коэффициент Стьюдента.

в) $\sigma_n \neq 0$; $\sigma_c \neq 0$.

Флуктуации сигнала и помехи противоположного знака:

$$h_{i,c}(0,997) = h_{изм} \pm \Delta h_{изм}; \quad h_{i,n}(0,997) = h_{i,n} \pm \Delta h_n; \quad (10)$$

$$h_c(0,997) = h_{изм} + \Delta h_{изм} - \Delta h_n. \quad (11)$$

г) $\sigma_c \neq 0$; $\sigma_n \neq 0$.

Флуктуации сигнала и помехи одинаковы по знаку:

$$h_c = h_{изм} + \Delta h_{изм} + \Delta h_n. \quad (12)$$

Соотношения (8; 9; 11; 12) соответствуют предельным значениям высоты зубца, измеряемой с заданной точностью, причем ошибка $\Delta h_{изм}$ определяется точностью измерителя. Соответствующая h_c концентрация a , % является пределом аналитического обнаружения с заданной точностью. Величина h_c входит в выражение (1).

$h_c = \frac{h_{изм}}{1+k_0}$, где k_0 — величина максимальной ошибки ($\alpha = 0,997$) для данного способа перемешивания.

г) Помехи 2-го рода в пределах ширины основания с произвольным по потенциалу расположением пикового значения амплитуды ($h_n = \text{const}$). Ошибка определения носит случайный характер; h_{c+n} меняется так, что $h_c \leq h_{c+n} \leq h_c + h_n$. Для измерения высоты зубца с заданной точностью должно быть выполнено условие: $h_n = n_0 \cdot h_m \cdot m$ откуда $m = \frac{1}{n_0}$ (14). Под n_0 понимается заданная ошибка от величины $\Delta h_{изм}$. Например, $h_n = 10 \text{ мМ}$; $h_{изм} = 10 \pm 2\%$. Для измерения h_c с ошибкой $\pm 2,5\%$ ($n_0 = 0,005$) пороговое отношение $m = 200$. Следовательно, на данной чувствительности полярографа сигнал должен в 200 раз превышать помеху для измерения зубца с заданной точностью. Соответственно ухудшается чувствительность определения (1). Для предела обнаружения при такого рода помехах можно использовать соотношение [9]:

$$m = \arg \Phi \left(1 - \frac{1 - \alpha}{n - 1} \right), \quad (15)$$

где α — доверительная вероятность; n — число измерений. Наиболее сложным является случай регистрации флуктуирующего анодного зубца на фоне флуктуационных помех случайной амплитуды и фазы.

Наряду с описанными выше, значительную случайную ошибку в результат вносит различная глубина зубца от одних и тех же добавок стандартного раствора. Для устранения этих ошибок предлагается способ расчета концентрации в растворе без введения стандартных добавок. В анализируемом растворе регистрируются анодные зубцы h_1 и h_2 при различном времени электролиза τ_1 и τ_2 , объеме раствора (V_1 и V_2) [10]. В первом случае из соотношения

$$K_1 = \frac{ZF \lg(h_1/h_2)}{0,43 \cdot S (\tau_2 - \tau_1)} \quad (16)$$

оценивается K_1 , рассчитывается $\gamma = 1 - e^{-B}$. Содержание примеси

$$a\% = \frac{0,1\alpha q}{\gamma g}, \quad (17)$$

где q — площадь под анодным зубцом, кулон. При $B > 3$ с точностью до 5% в соотношении (17) $\gamma = 0,95$. Расчет упрощается при известной для данного способа перемешивания K_1 .

Рассмотрим систематические ошибки при АПН-определениях, входящие в задаваемую общую ошибку определения. В соответствии с соотношением (1)

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta h_c}{h_c} + \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta i}{i} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} + \frac{\Delta \beta}{\beta}. \quad (18)$$

1. Величина $\frac{\Delta h_c}{h_c}$ обусловлена величиной $\frac{\Delta h_{изм}}{h_{изм}}$. При $h_{изм} = 10$ мм и измерении линейкой ошибка составляет $\pm 2\%$.

2. Ошибка в определении веса образца при точности аналитических весов до $10^{-4} - 10^{-5}$ г и навесках 0,1 — 1 г незначительна.

3. Систематическая ошибка регистрирующего прибора определяется классом точности прибора; у полярографа 7-77-4Б — 2,5. Следовательно, $\frac{\Delta i}{i}$ составляет $\pm 2,5\%$.

4. Величина $\frac{\Delta \gamma}{\gamma}$ определяется величиной параметра B . При $\gamma \leq 0,05$

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \cong \frac{\Delta B}{B} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta \tau}{\tau} + \frac{\Delta S}{S}. \quad (19)$$

Если $K_1 = 1000Z$ а·см·г·ион $^{-1}$; $S = 2 \cdot 10^{-2}$ см 2 , то $V \geq 1$ мл; $\tau \geq 250$ сек.

При $V \geq 1$ мл $\frac{\Delta V}{V} = \pm 1\%$; при $\tau \geq 250$ сек. $\frac{\Delta \tau}{\tau} = \pm 0,01\%$. На смен-

ных каплях ошибка может быть обусловлена ошибкой в отсчете тока $\frac{\Delta i_p}{i_p}$ и времени формирования капли (t): $\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta i_p}{i_p} + \frac{\Delta t}{t}$. Класс точ-

ности выпрямителя для наращивания электрода 1,5. $t = 30 - 60$ сек. $\frac{\Delta S}{S} = 1,5\%$. При неполном выходе ртути по току величина $\frac{\Delta S}{S}$ может

быть учтена измерением размера электрода под микроскопом. Если повторные измерения проводятся в одном и том же растворе и на одной капле, $\frac{\Delta S}{S}$ и $\frac{\Delta V}{V}$ равны нулю.

5. Ошибка $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ не зависит от параметров накопления при условии $(B + \Delta B) \leq 3$. При промежуточных значениях $0,05 < B < 3$ суммарная ошибка $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ сложным образом зависит от B . Ошибка в измерении β и h_n определяется точностью измерителей (линейки и транспорта). Таким образом, при работе в одном и том же растворе на одной и той же капле при полном истощении раствора суммарная систематическая ошибка составляет $\pm (4 \div 5) \%$ и обусловлена в основном точностью измерения зубца и классом точности полярографа. Систематического изучения влияния случайных и систематических ошибок, зависящих от параметров стадий, в методе АПН пока не проводилось. Обычно оценивается суммарная ошибка (воспроизводимость σ_n) всех стадий без учета влияния помех 1-го и 2-го рода. Величина σ_n известна для данного способа перемешивания и данной методики работы. Следовательно,

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_n^2 + \sigma_\beta^2 + \sigma_{\pi}^2}. \quad (20)$$

Ниже приведены варианты аналитических задач и предлагаемые нами возможные схемы выбора оптимальных условий.

1. Определение концентрации $a\%$ данного элемента с ошибкой определения $\pm \Delta a$ ($\alpha = 0,997$) при п-параллельных измерениях. По величине Δa (за вычетом систематической ошибки) п, t_k находим σ_c (10) и, приняв $h_n = 0$, при известной σ_n , оцениваем σ_β . Из соотношения (1), зная h_c (8—9, 11—12) при $1/\cos\beta = 1$, рассчитываем $i_x = A \cdot \gamma_x$ (21). Приняв $\gamma_x = 0,05$, находим $i_{x\max}$ на произвольной поверхности S_i ; на чувствительности полярографа i_x ; $1/2 i_x$ и $2 i_x$ оцениваем $\sigma_{i\beta}$ при п-измерениях и β_i . По зависимости $\sigma_{\beta i} - \beta$ и известной σ_β определяем β . Из соотношения $S_x = S_1 \cdot \frac{\lg \beta_x}{\lg \beta_i}$ определим S_x , а затем τ_x и V_x при данном способе перемешивания. Если i_x ниже предела чувствительности полярографа, увеличиваем i_x и соответственно γ_x . При наличии помех 2-го рода величина зубца h_c рассчитывается по пороговому отношению m (14); ухудшение чувствительности может быть компенсировано увеличением γ и уменьшением S_x , если $h_n = f(S)$.

2. Оценка максимальной чувствительности определения с заданной точностью. Расчет аналогичен п. 1. Величина $\gamma_x = 0,95$.

3. Задан нижний предел содержания примеси в образце ($a, \%$). Разработать условия контроля продукции при ошибке определения $\pm \Delta a_x$ (0,997). Расчет чувствительности методики a_x определяется соотношением

$$a_x + \Delta a_x = a \quad (22)$$

и

$$a_{x,i}(0,997) = a_x \pm \Delta a_x; \quad n_1 = \pm \frac{\Delta a_x}{a_x}.$$

$$\text{Следовательно, } a_x = \frac{a}{1 + n_1}. \quad (23)$$

Далее расчет проводится в соответствии с пунктом 1.

Варианты расчета оптимальных параметров использованы нами при разработке методик определения 10^{-8} — $10^{-6}\%$ примесей в индии высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Завод. лабор., 27, 3, 1961.
 2. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Завод. лабор., 30, 261, 1964.
 3. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, т. 128, 1965.
 4. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., т. XXXI, 10, 1965.
 5. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин, ЖАХ, 10, 1965.
 6. А. А. Каплин, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ (в печати).
 7. Ю. А. Иванов. Завод. лабор., (в печати).
 8. А. Н. Зайдель. Элементарные оценки ошибок измерений. Наука, М., 1965.
 9. Сб. Теория приема сигналов на фоне флуктуационных помех. М., 1962.
 10. А. Г. Стромберг, В. И. Кулешов, ЖАХ (в печати).
-