

К ВОПРОСУ О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛЯРОГРАФИИ С ЛИНЕЙНО-МЕНЯЮЩИМСЯ ПОТЕНЦИАЛОМ

В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

При практическом применении полярорафии с линейно-меняющимся потенциалом для количественного определения примесей в сложных объектах наиболее целесообразно получать на одной полярораграмме одновременно несколько пиков. Однако в том случае, если в растворе или амальгаме присутствуют несколько металлов, имеющих близкие потенциалы пиков, на полярораграмме наблюдается взаимное наложение пиков или даже полное их слияние, делающее невозможным точные количественные определения.

Предложенные ранее графические способы учета взаимного влияния пиков [1, 2] трудоемки и не всегда дают точный результат. В связи с этим значительный интерес приобретают поиски путей повышения разрешающей способности полярорафии с линейно-меняющимся потенциалом.

Количественным критерием, позволяющим оценить взаимное влияние двух соседних пиков, может служить величина статической разрешающей способности. Согласно [3] за меру разрешающей способности по глубине пиков принимается наибольшее отношение концентраций двух соседних металлов, при котором их пики еще разделяются с заданной точностью. Аналогично за меру разрешающей способности по потенциалам можно принять наименьшую разность потенциалов между двумя соседними пиками, при которой они еще разделяются.

Рассмотрим с этой точки зрения разрешающую способность полярорафии с линейно-меняющимся потенциалом на плоском и сферическом электродах. Для простоты ограничимся случаем, когда на полярораграмме имеются два пика (катодных или анодных), причем искажается глубина только одного из них. В дальнейшем условимся характеристики пика, глубина которого остается постоянной в присутствии второго пика, обозначать индексом 1, а характеристики пика, глубина которого изменяется в присутствии первого пика, — индексом 2.

Если принять, что токи пиков складываются аддитивно [1], то абсолютная ошибка в определении глубины второго пика будет равна току нисходящей ветви первого пика при потенциале второго пика¹⁾ (рис. 1). Тогда относительная ошибка при измерении второго пика (α) равна:

$$\alpha = \frac{i_{н, 1}(\varphi_{п, 2})}{I_2} \quad (1)$$

¹⁾ Предполагается, что во всех случаях глубина пика измеряется от линии остаточного тока.

где $i_{н,1}(\varphi_{п,2})$ — ток нисходящей ветви первого пика при потенциале второго пика; I_2 — глубина второго пика.

Общее уравнение для глубины обратимого пика на плоском и сферическом электродах можно записать следующим образом [4]:

$$I = \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \omega^{1/2} D^{1/2} S C^0 \psi_{п}(\varepsilon), \quad (2)$$

где I — глубина пика; ω — скорость изменения потенциала; D — коэффициент диффузии; S — поверхность электрода; C^0 — начальная кон-

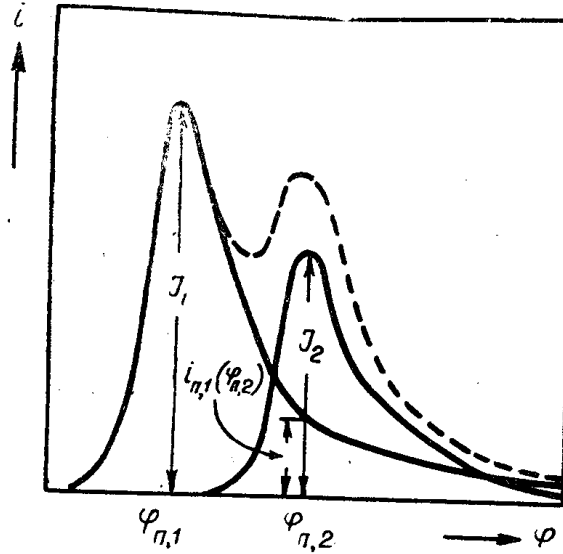


Рис. 1. Взаимное влияние соседних анодных пиков (подробности в тексте).

центрация деполяризатора; z — число электронов; $\psi_{п}(\varepsilon)$ — функция, зависящая от параметра ε , равного $\varepsilon = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{D}{z\omega}}$ (r — радиус электрода).

Вид и величина функции $\psi_{п}(\varepsilon)$ зависят от типа электрода (плоский, сферический), типа электродного процесса (катодный, анодный) и от параметра ε .

Запишем далее уравнения нисходящей ветви пика:

$$i_{н,пл} = zFS C^0 \sqrt{\frac{D\omega}{\pi(\varphi - \varphi^*)}}, \quad (3)$$

$$i_{н.сф.к} = zFSD C^0 \left(\sqrt{\frac{\omega}{\pi D(\varphi - \varphi^*)}} + \frac{1}{r} \right), \quad (4)$$

$$i_{н.сф.ан} = \frac{2zFSD C^0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[- (n\pi)^2 \frac{D}{r^2 \omega} (\varphi - \varphi^*) \right], \quad (5)$$

где φ — потенциал.

Потенциал начала отсчета нисходящей ветви пика очень близок к потенциалу пика, например, для катодных пиков на плоском

электроде $\varphi^* - \varphi = 0,013$ в, и поэтому, не делая большой ошибки, можно принять

$$\varphi^* \cong \varphi_n. \quad (6)$$

Подставляя уравнения (2)–(5) в уравнение (1) и полагая $z_1 = z_2$ и $D_1 = D_2$, получим соотношения для расчета статической разрешающей способности на плоском и сферическом электродах:

$$\alpha = \frac{1}{\varphi_{n,2}} \sqrt{\frac{RT}{\pi z F \Delta \varphi}} \frac{C_1^0}{C_2^0}, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{1}{\varphi_{n,2}} \sqrt{\frac{RT}{F}} \frac{C_1^0}{C_2^0} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi z \Delta \varphi}} + \varepsilon \right), \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{2\varepsilon}{\varphi_{n,2}} \sqrt{\frac{RT}{F}} \frac{C_1^0}{C_2^0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp [-(n\pi)^2 \varepsilon^2 z \Delta \varphi], \quad (9)$$

где $\Delta \varphi = |\varphi_{n,2} - \varphi_{n,1}|$ — разность потенциалов между потенциалами двух соседних пиков.

Уравнения (7) и (8) относятся к катодным пикам на плоском и сферическом электродах соответственно, а уравнение (9) к анодным пикам, полученным при электроокислении металла из стац. р. к. э.

Поскольку отношение концентраций двух металлов равно отношению глубин соответствующих им пиков, т. е.

$$\frac{C_1^0}{C_2^0} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (10)$$

то уравнения (7)–(9) позволяют непосредственно рассчитывать отношения глубин двух соседних пиков, при которых глубину второго пика можно измерить с заданной точностью α . Результаты расчетов статической разрешающей способности для $\alpha = 0,1$ приведены на рис. 2.

Обсуждение результатов

Как видно из уравнения (7), разрешающая способность на плоском электроде зависит только от разности потенциалов между потенциалами пиков (а также от числа электронов z), так как для случая линейной полубесконечной диффузии функция φ_n постоянна и не зависит от условий эксперимента¹⁾. Разрешающая способность для катодных и анодных пиков на стац. р. к. э. помимо $\Delta \varphi$ и z зависит еще от величины параметра ε . Величина $\Delta \varphi$ одинаково влияет на разрешающую способность на плоском и сферическом электродах: при заданной точности измерений $\alpha = \text{const}$ и неизменности параметра ε статическая разрешающая способность по глубине пиков увеличивается при увеличении разности потенциалов между потенциалами пи-

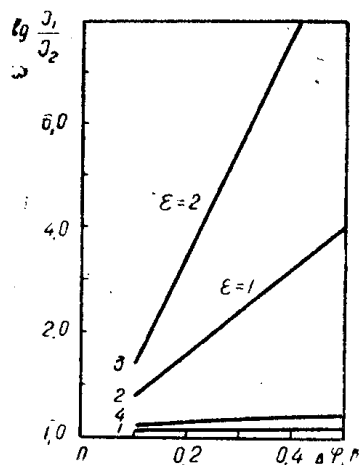


Рис. 2. Зависимость разрешающей способности для катодных (кривая 1) и анодных (кривые 2 и 3) пиков от величины $\Delta \varphi$ и параметра ε . Кривая 4 — разрешающая способность для катодных пиков на плоском электроде.

ков (рис. 2). Влияние параметра ε оказывается более сложным, так как от его величины зависят функции φ_n , входящие в уравнения

¹⁾ По данным [5] плоского электрода $\varphi_n = 0,4463$.

(8) и (9). При заданной точности измерений $\alpha = \text{const}$ и постоянной разности между потенциалами пиков $\Delta\varphi = \text{const}$ влияние параметра ϵ на разрешающую способность для катодных и анодных пиков на стац. р. к. э. прямо противоположно; с ростом ϵ разрешающая способность для катодных пиков уменьшается, а для анодных пиков растет (рис. 2).

Следует отметить, что разрешающая способность для катодных пиков на плоском и сферическом электроде очень низка. Так, для плоского электрода даже при $\Delta\varphi = 0,5\text{ в}$ и $\alpha = 0,1$ разрешающая способность для двухвалентных металлов составляет всего $I_1/I_2 = 0,5$, а для сферического электрода еще меньше. Поэтому в катодной полярографии с линейно-меняющимся потенциалом во всех случаях необходимо учитывать взаимное влияние пиков и вносить соответствующие поправки в результаты измерений.

Разрешающая способность метода АПН (анодные пики электроокисления металла из стац. р. к. э.) выше разрешающей способности катодной полярографии и, как это видно из рис. 2, сильно зависит от величины параметра ϵ . Так, например, для $r = 4 \cdot 10^{-2}\text{ см}$, $D = 1,6 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{сек}$, $z = 2$, $\alpha = 0,1$ и $\Delta\varphi = 0,2\text{ в}$ разрешающая способность метода АПН при $\omega = 300\text{ мв/мин}$ ($\epsilon = 1$) составляет 34, а при 75 мв/мин ($\epsilon = 2$) уже около 2770. Таким образом, в целях повышения разрешающей способности АПН необходимо работать при больших ϵ , т. е. использовать малые радиусы и малые скорости изменения потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн. Докторская диссертация, ГЕОХИ, М., 1962.
2. В. С. Смородинов, А. Г. Сгромберг. Сб. трудов ИРЕА, 5—6, 24, 1963.
3. С. Б. Цфасман. Электронные полярографы, Металлургиздат, М., 1959.
4. В. Е. Городовых. Кандидатская диссертация, Томск, 1964.
5. R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964).