

## СРАВНЕНИЕ ДВУХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА АПН

А. Г. СТРОМБЕРГ, М. П. ПОТАПОВ

(Представлена профессором А. Г. Стромбергом)

В опубликованной одним из нас работе [1] предложен метод оценки чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН). С целью получения выражения для минимально-определимой концентрации вещества вводится понятие эффективной ширины полузубца ( $\delta_{эф}$ , вольт):

$$\frac{\delta_{эф}}{\omega} = \frac{q}{I} = \frac{\nu \delta}{\omega}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — скорость изменения потенциала, *вольт/сек*;  $q$  — количество электричества, затраченное в процессе анодного растворения металла из амальгамы (равное площади под анодным зубцом), *кулон*;  $I$  — глубина анодного зубца, *а*;  $\delta$  — ширина полузубца, *вольт*;  $\nu = \delta_{эф}/\delta$  — коэффициент. Для количества электричества  $q$  имеем очевидное соотношение:

$$q = zF \gamma C_1 V, \quad (2)$$

где  $z$  — число электронов, участвующих в анодном процессе на один атом металла;  $F$  — постоянная Фарадея;  $C_1$  — концентрация ионов металла в растворе, *г-ион/см<sup>3</sup>*;  $V$  — объем раствора, *см<sup>3</sup>*;  $\gamma$  — степень истощения раствора.

Из соотношений (1) и (2) получаем искомое выражение для минимально-определимой концентрации

$$C_1' = \frac{\nu \sigma I}{zF\omega \gamma'}. \quad (3)$$

Минимальная глубина зубца определяется из соотношения:

$$I_1 = hi_*, \quad (4)$$

где  $i_*$  — чувствительность полярографа, *а/мм*;  $h$  — минимальная глубина анодного зубца, которую можно измерить с заданной точностью, или например,  $h = 10$  *мм*. Оптимальная поверхность электрода определяется из соотношения

$$hi_* = mS'j \quad \text{или} \quad S' = \frac{hi_*}{mj}, \quad (5)$$

где  $j$  — плотность остаточного тока, *а/см<sup>2</sup>*;  $m$  — коэффициент, показывающий во сколько раз глубина анодного зубца должна быть больше

остаточного тока, чтобы зубец мог быть измерен с заданной точностью (например, 10 %).

Другие условия опыта, необходимые для получения требуемой глубины анодного зубца  $I'$  при данной оптимальной поверхности  $S'$  электрода определяются из соотношения (2):

$$b' = \frac{K_1}{zF} S' \frac{t}{V}, \quad (6)$$

где  $K_1$  — константа электролиза,  $a \cdot \text{см}/z\text{-ион}$ ;  $t$  — время предварительного электролиза;  $b$  — безразмерный параметр, который связан со степенью истощения  $\gamma$  соотношением [2]:

$$\gamma = 1 - e^{-b} \quad (7)$$

В работе [1] принято  $\gamma = \gamma' = 0,95$  (практически полное истощение раствора) и соответственно  $b = b' = 3$ . Из формулы (3) с учетом соотношений (4)–(7) можно оценить минимально-определимую концентрацию ионов в растворе и условия, которые требуется выполнить для этого.

В более ранних работах [2,3] нами выведено выражение для зависимости глубины анодного зубца от радиуса ртутной капли ( $r$ ) и других факторов, исходя из выражения

$$I = K_2 S C_2, \quad (8)$$

где  $K_2$  — константа анодного зубца, которая считается в указанной работе [2] не зависящей от радиуса ртутной капли <sup>1)</sup>;  $C_2$  — концентрация атомов металла в ртути,  $z\text{-ион}/\text{см}^3$ .

Учитывая очевидное соотношение

$$\gamma C_1 V = C_2 v, \quad (9)$$

получим искомое выражение для тока ( $S/v = 3/r$ ):

$$I = 3K_2 V C_1 \frac{\gamma}{r}. \quad (10)$$

Решая задачу на максимум функции  $I$  в формуле (10) с учетом зависимости  $\gamma$  от  $r$  по формуле (6)–(7), получим, что максимальное значение глубины анодного зубца достигается при радиусе ртутной капли  $r$ , соответствующее значение безразмерного параметра  $b'' = 1,25$ , т. е.

$$b'' = \frac{K_1}{zF} S'' \frac{t}{V} = 1,25. \quad (11)$$

Отсюда минимально-определяемая концентрация из формулы (10) дается выражением:

$$C_1'' = \frac{I''}{3K_2 V} \frac{r''}{\gamma''}, \quad (12)$$

где  $\gamma'' = 0,71$  при  $b'' = 1,25$  согласно формуле (7); значения  $I''$  и  $r''$  определяются из соотношений (4) и (5), а другие условия опыта ( $K_1, t_1, V$ ) должны быть выбраны таким образом, чтобы удовлетворялось условие (11).

Представляет интерес сопоставить две оценки минимально-определимой концентрации, даваемой формулами (3) и (12), и выяснить, насколько согласуются между собой результаты этих двух оценок.

Прежде всего покажем, что формулы (3) и (12) по существу являются тождественными. Для этого выразим ширину полузубца  $\delta$  в форму-

<sup>1)</sup> Позднее нами показано [3], что это предположение является приближенным.

ле (3) через другие величины. Концентрация атомов металла в ртутной капле дается очевидным соотношением:

$$C_2 = \frac{q}{zFv}. \quad (13)$$

Из формул (1), (8) и (13) получим:

$$\delta = \left( \frac{zF}{3K_2} \frac{w}{V} \right) r. \quad (14)$$

Подстановка формулы (14) в (3) дает для  $C_1'$  выражение

$$C_1' = \frac{I}{3K_2 V} \frac{r'}{\gamma'}, \quad (15)$$

тождественное с формулой (12). Сравним значения  $C_1'$  и  $C_1''$  при одинаковой глубине ( $h$ , мм) анодного зубца ( $I' = I''$ ) и при постоянстве других условий ( $K_1$ ,  $t_1$ ,  $V$ ) кроме  $r$ ,  $S$ ,  $v$  и  $\gamma$ ,  $b$ .

Из (12) и (15) получаем

$$\frac{C_1'}{C_1''} = \frac{r'}{r''} \frac{\gamma''}{\gamma'} = 1,16. \quad (16)$$

Из формул (6) ( $b' = 3$ ) и (11) ( $b'' = 1,25$ ) при постоянстве  $K$ ,  $t$ ,  $V$  следует:

$$\frac{r'}{r''} = \left( \frac{S'}{S''} \right)^{1/2} = \left( \frac{b'}{b''} \right)^{1/2} = 1,55. \quad (17)$$

Отношение  $\gamma''/\gamma' = 0,71/0,95 = 0,75$ . Отсюда и получаем для  $C_1'/C_1''$  указанное выше значение 1,16. Таким образом, мы приходим к интересному выводу. При проведении электролиза до неполного истощения раствора ( $b'' = 1,25$ ;  $\gamma'' = 0,71$ ) удастся замерять немного меньшие концентрации (на 16%), чем при полном истощении раствора при постоянстве других условий ( $I$ ,  $K_1$ ,  $t$ ,  $V$ ), кроме размера ртутной капли. Хотя эта разница невелика и не имеет большого практического значения, но из теоретических соображений интересно выяснить более детально причину этого явления.

Из соотношения (9) получим при двух рассматриваемых степенях истощения (0,71 и 0,95) и  $V = \text{const}$ :

$$\frac{C_1'}{C_1''} = \frac{C_2'}{C_2''} \cdot \frac{v'}{v''} \cdot \frac{\gamma''}{\gamma'}. \quad (18)$$

Таким образом, изменение минимально-определяемого содержания элемента в растворе с изменением радиуса ртутной капли связано с изменением степени концентрирования металла в капле, с изменением объема капли ( $v'/v'' = (b'/b'')^{3/2} = 3,73$ ) и с изменением степени истощения раствора ( $\gamma''/\gamma' = 0,75$ ).

Из формулы (8) получим (при  $I' = I''$ )  $C_2'/C_2'' = S''/S' = b''/b' = 0,42$ . Таким образом, численная оценка соотношения (18) дает:

$$C_1'/C_1'' = 0,417 \cdot 3,72 \cdot 0,75 = 1,16$$

в согласии с соотношением (16).

Из приведенных выше выражений можно получить ряд полезных в расчетах по методу АПН соотношений. Из формулы (6) получаем значение отношения объема раствора к объему ртутной капли, кото-

рое должно иметь место, чтобы при данных условиях ( $K_1, t, r$ ) достигнуть требуемого значения степени истощения ( $b = -2,3 \lg(1 - \gamma)$ );

$$\frac{V}{v} = \frac{3K_1 t}{zFr} \cdot \frac{1}{b} \quad (19)$$

Из формул (9) и (19) получаем выражение для степени концентрирования:

$$\frac{C_2}{C_1} = \gamma \left( \frac{V}{v} \right) = \frac{3K_1 t}{zFr} \frac{\gamma}{b} \quad (20)$$

Из формулы (10) получаем выражение для углового коэффициента градуировочного графика, характеризующего относительную чувствительность определения элементов:

$$\frac{I}{C_1} = K_2 S \left( \frac{V}{v} \right)_{\gamma} = \frac{3K_2 V \gamma}{r} \quad (21)$$

В заключение сделаем численную оценку чувствительности метода АПН при работе на висячей ртутной капле в условиях максимального значения глубины анодного зубца ( $\gamma'' = 0,71$ ;  $b'' = 1,25$ ). Примем радиус ртутной капли  $r = 0,05$  см. Оценим, в какой мере такая поверхность электрода ( $S = 4\pi r^2 = 3,14 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>) соответствует оптимальной. Пусть плотность остаточного тока в 3 раза превышает емкостной ток, т. е.  $j = 3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-7} = 4,2 \cdot 10^{-7}$  а/см<sup>2</sup> (при емкости двойного слоя на электроде  $20 \cdot 10^{-6}$  фарад/см<sup>2</sup> и скорости изменения потенциала  $7 \cdot 10^{-3}$  в/сек емкостной ток равен  $20 \cdot 10^{-6} \cdot 7 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> =  $1,4 \cdot 10^{-7}$  а/см<sup>2</sup>).

Оценим численное значение коэффициента  $m$  в формуле (5), считая чувствительность полярографа  $i_* = 10^{-9}$  а/мм и минимальную глубину зубцов  $h = 10$  мм:

$$m = \frac{hi_*}{Sj} \simeq 0,8.$$

Наши опыты показывают, что даже при меньших значениях коэффициента  $m$  удается при  $h = 10$  мм получить достаточно воспроизводимые зубцы. Поэтому принятый размер электрода ( $r = 0,05$  см) является приблизительно оптимальным при рассматриваемых условиях ( $h, i_*, j$ ). Примем  $K_1 = 5 \cdot 10^3$  а·см/г-ион;  $z = 2$ ;  $t = 30 = 1800$  сек и оценим оптимальное значение объема  $V$  по формуле (11) при  $b = 1,25$ :

$$V = \frac{K_1 St}{1,25zF} = 1,46 \text{ мл.}$$

Теперь мы имеем все необходимые данные для оценки по формуле (12) минимально-определимой концентрации ионов металла в растворе ( $K_2 \simeq 100$  а·см/г-атом) в рассматриваемых условиях ( $\gamma = 0,71$ )

$$C_1 = \frac{I_2 r}{3K_2 V \gamma} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ г-ион/мл} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/мл},$$

что соответствует содержанию  $10^{-4}$  мка/мл (для ат. веса 100) и около  $2 \cdot 10^{-8}$  % примеси в материале (при навеске 1 г).

Если бы мы захотели за счет увеличения размера ртутной капли получить при постоянстве других условий степень истощения  $\gamma = 0,95$ , то пришлось бы использовать ртутную каплю размером  $r'' = r'$  ( $b''/b' = 0,078$  см, причем минимально-определимая концентрация была бы больше в 1,16 раз, т. е.  $C_1 = 1,85 \cdot 10^{-9}$  г-ион/л.

Оценим далее соотношения в формулах (19) — (21) (при  $\gamma = 0,71$ ):  $V/v = 5600$ ;  $C_2/C_1 = 4000$ ;  $I/C_1 = 6,3 \text{ а} \cdot \text{л/г-ион}$ . Таким образом, в рассматриваемых условиях на обычной висячей ртутной капле можно из объема 1,5 мл при времени электролиза 30 мин достигнуть концентрирования металла в 4000 раз и определить  $10^{-4} \text{ мкг/мл}$  ( $10^{-8} \%$ ) вещества в растворе. Такой чувствительностью для большого числа элементов не обладает ни один из известных нам физико-химических методов, кроме нейтронного радиоактивационного и масс-спектропического методов.

### Выводы

1. Показано, что оценка чувствительности метода АПН в условиях практически полного истощения раствора и при истощении раствора, соответствующего максимальной глубине анодного зубца, в зависимости от радиуса ртутной капли дает практически совпадающие результаты в обоих случаях.

2. Проведенные численные расчеты показывают, что чувствительность определения  $10^{-4} \text{ мкг/мл}$  (0,1 нанограмма/мл) вполне достижима в условиях обычной работы по методу АПН, если для работы выбраны оптимальные значения поверхности электрода и объема раствора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Завод. лаборатория, XX, 10, 1175, 1965.
2. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
3. А. Г. Стромберг. Завод. лаборатория, 29, 387, 1963.