



УДК 531.717.53:543

Систематические погрешности локально-распределительного анализа растворов методом одночастотной лазерной интерферометрии

Васильева В.И., Малыхин М.Д., Жильцова А.В., Акберова Э.М.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 04.09.2009 г.

Аннотация

Выявлены, классифицированы и оценены систематические погрешности, возникающие при проведении локально-распределительного анализа растворов в гетерогенных системах методом лазерной интерферометрии. Проведен детальный метрологический анализ различного рода поправок, необходимых при градуировке интерферометра и расшифровке интерферограмм. Определены оптимальные условия проведения измерений для минимизации ошибок и устранения их причин.

Ключевые слова: распределительный анализ, лазерная интерферометрия, локальная концентрация, метрология

Systematic errors that appear in local distribution analysis of solutions in heterogeneous systems with the use of laser interferometry technique were revealed, classified and estimated in the work. A detailed metrological analysis was made for different kinds of corrections that are required for the calibration of the interferometer and interpretation of interferograms. Optimum conditions of carrying out of measurements for minimization of errors and elimination of their reasons are defined.

Key words: local distribution analysis, laser interferometry, local concentration, metrology

Введение

По мнению ведущего аналитика России акад. Ю.А. Золотова одной из ближайших перспективных задач в области аналитической химии является развитие локальных (распределительных), непрерывных и неразрушающих методов анализа [1]. Метод лазерной интерферометрии является практически единственным информативным методом измерения концентрационных полей в растворах и газах. Широкое применение он получил в электрохимии мембранных и электродных процессов.

Специфика явлений, происходящих на границе раздела фаз в небольшом пространстве, обуславливает неизбежное наличие различного типа погрешностей. Форма интерференционной полосы надежно воспроизводит концентрационный профиль лишь в том случае, когда можно было пренебречь оптическими ошибками, а также учесть сопутствующие случайные эффекты (изменения температуры и т. д.).

Изучение причин появления ошибок позволяет распознать и устранить их, либо учесть введением соответствующих поправок.

Цель данной работы состояла в изучении возможности минимизации и устранения систематических погрешностей лазерно-интерферометрического локально-распределительного анализа растворов на границе раздела фаз гетерогенных систем.

Методика эксперимента

Принципиальная схема интерферометрической установки типа Маха-Цендера состояла из монохроматического источника излучения, двух отражающих и двух разделяющих световой пучок полупрозрачных зеркал, расположенных в виде прямоугольника или параллелограмма, линз и экрана, на котором регистрировалась интерференционная картина [2]. Один из пучков света проходил через исследуемую секцию оптической ячейки в растворе параллельно поверхности мембраны. Были применены перестраиваемый аргоновый лазер ЛГН-503 с длинами волн 457,9 и 514,5 нм, лазер непрерывного действия на парах кадмия с длиной волны 441,6 нм и гелий – неоновый лазер ЛГН-207В с длиной волны 632,8 нм.

Изменение концентрации ΔC , связанное с изменением показателя преломления раствора Δn , выражалось через относительное смещение интерференционных полос S :

$$S = \frac{\Delta n \cdot l}{\lambda}; \quad S = \gamma \cdot \Delta C \cdot l, \quad (1)$$

где l – толщина оптической ячейки по направлению прохождения света, λ – длина волны монохроматического источника света, γ – коэффициент чувствительности определения, который устанавливался при предварительной градуировке интерферометра. В работе использовались величины смещения интерференционных полос $S = \Delta y / b$, нормированные на расстояние между максимумами оптической плотности двух соседних полос b , так как абсолютные смещения Δy различны для разных плоскостей наблюдения.

Интерференционные полосы являлись концентрационными профилями в масштабе, определяемом коэффициентами чувствительности. Процедуру декодирования интерферограмм иллюстрирует рис.1.

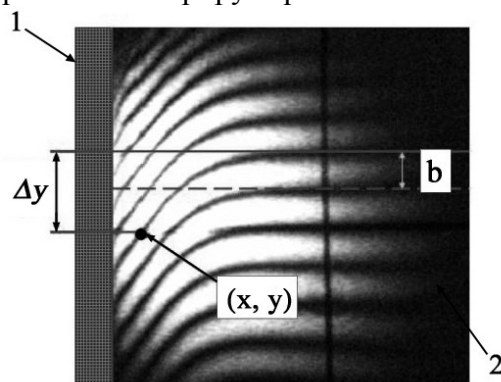


Рис. 1. Интерферограммы раствора на границе с ионообменной мембраной; (x, y) – произвольная точка в растворе, b – расстояние между центрами соседних интерференционных полос, Δy – смещение полосы от первоначального положения, 1 – фаза мембраны, 2 – фаза раствора

Значение локальной концентрации раствора в рассматриваемой точке находили согласно (2)

$$C(x, y) = C_0 - \frac{S(x, y)}{\gamma \cdot l}, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация за пределами области концентрационных изменений. Координаты рассматриваемых произвольных точек находили, предварительно определив масштаб фотографированием эталона длины. В качестве эталона длины использовали оптическую щель шириной $1 \cdot 10^{-3}$ м.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально наблюдаемый порядок интерференции S в произвольной точке изображения (x, y) (рис.1) может значительно отличаться от порядка интерференции в случае идеального интерферометра S_{id} , предполагающего, что все зондирующие лучи представляют собой прямые линии. При отклонении от прямолинейного распространения света коррекцию интерферограмм с целью нахождения порядка интерференции идеального интерферометра проводили с учетом (3)

$$S = S_{id} + \Delta S_r + \Delta S_l + \Delta S_f, \quad (3)$$

где S соответствует экспериментальному смещению интерференционной полосы, ΔS_r представляет собой дополнительное смещение интерференционной полосы, вызванное рефракцией лучей. Дополнительное смещение интерференционной полосы ΔS_l вдоль координаты x по толщине слоя концентрационных изменений δ было вызвано наличием «краевых» эффектов, а последний член выражения (3) соответствовал дополнительному смещению интерференционной полосы при некорректном выборе плоскости фокусировки.

Систематические погрешности локально-распределительного анализа методом лазерной интерферометрии рассмотрены в рамках принятой классификации [3]: 1) систематические погрешности известной природы, значения которых могут быть рассчитаны аргументом и учтены путем введения соответствующей поправки; 2) систематические погрешности известной природы, значения которых неизвестны, но могут быть оценены в ходе химического анализа или при постановке специального эксперимента; 3) систематические погрешности не выясненной природы, значения которых неизвестны. Обычно они именуется систематическими погрешностями первого, второго и третьего типов.

Систематические ошибки I рода. При измерении локальных концентраций в растворе на границе раздела фаз наиболее существенным источником систематических ошибок является рефракция лучей. Рефракция – отклонение луча света в сторону оптически более плотной среды, приводящее к увеличению длины пути луча света в исследуемой области по сравнению с идеальной интерферометрией, предполагающей прямолинейное распространение света [2]. Так как скорость света в диэлектрической среде зависит главным образом от плотности среды, то пройденный светом путь больше в областях, где показатель преломления меньше, и световые лучи отклоняются в сторону оптически более плотной среды. Прохождение лучей через исследуемый раствор на границе с твердой фазой, характеризующийся большими градиентами показателя преломления, может приводить к появлению двух эффектов отклонения световых лучей. Уменьшение концентрации вещества на границе приводит к уменьшению показателя

преломления и возникновению градиента показателя преломления, который вызывает отклонение световых лучей в сторону оптически более плотной среды (рис.2а).

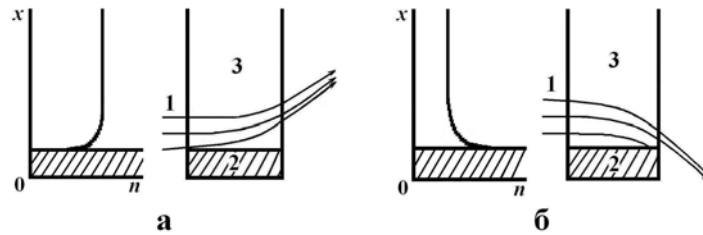


Рис.2. Влияние градиента показателя преломления на распространение света вблизи межфазной границы (1 – луч света, 2 – ионообменная мембрана, 3 – раствор)

Так как градиент показателя преломления имеет наибольшее значение непосредственно у поверхности раздела фаз, то сильнее остальных отклонялся ближайший к поверхности луч. В результате, между поверхностью твердого объекта и концом интерференционных полос оставалась светлая линия, равная величине отклонения луча, так как в этой области лучи не интерферировали.

Другой возможностью является увеличение показателя преломления раствора с увеличением концентрации по мере приближения к межфазной поверхности. В этом случае световые лучи отклоняются в сторону твердой фазы и отражаются от нее (рис.2б), что вызывало удлинение интерференционных полос и кажущееся сужение ширины твердого объекта. В результате этого изображение пограничного слоя непосредственно вблизи раздела фаз было размыто.

Таким образом, в зависимости от знака градиента показателя преломления на межфазной границе наблюдался эффект «миража», вызванный отклонением световых лучей в сторону оптически более плотной среды и проявлявшийся в удлинении или уменьшении длины интерференционной полосы [2, 4]. Величина дополнительного смещения интерференционной полосы, вызванная рефракцией лучей, может быть рассчитана *a priori* и учтена путем введения соответствующей поправки ΔS_r

$$\Delta S_r = \frac{n_0 \lambda l}{12b^2}, \quad (4)$$

где n_0 – величина показателя преломления исходного однородного раствора, λ – длина волны монохроматического источника света, b – ширина интерференционной полосы. При этом знак поправки зависит от направления градиента показателя преломления.

Установлено, что пренебречь отклонением световых лучей можно, если на границе раздела фаз выполняется условие [2, 5]

$$R \equiv \frac{(n')^2 \cdot l^3}{n_0 \cdot \lambda} < 0,3, \quad (5)$$

где n' – градиент показателя преломления. Условие (5) получено при допущении, что дополнительная длина пути света меньше величины $0,1\lambda$.

Применение локально-интерферометрического метода для локально-распределительного анализа раствора на границе с ионообменной мембраной при электродиализе показало, что рефракция световых лучей имеет заметную величину при значительной степени деионизации раствора высокой исходной концентрации. Согласно (5) измерение концентрационного распределения хлорида натрия при

электродиализе в широком диапазоне плотностей токов необходимо проводить в растворах концентраций, не превышающих $3,3 \cdot 10^{-2}$ М при максимальной скорости потока $7,0 \cdot 10^{-4}$ м/с и длине исследуемой области $1,8 \cdot 10^{-2}$ м. Теоретическая оценка степени влияния рефракции показала, что уменьшение исходной концентрации до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М позволяло увеличить интервал скоростей подачи раствора хлорида натрия до $2,5 \cdot 10^{-2}$ м/с. При электродиализе растворов уксусной кислоты отсутствие ошибок, связанных с рефракцией световых лучей, наблюдалось в интервале концентраций до $8,9 \cdot 10^{-2}$ М. Таким образом, в каждом конкретном случае на основе предварительной оценки максимальной величины градиента концентрации необходимо проводить выбор интервалов концентраций и скоростей подачи растворов, для которых профиль интерференционной полосы достоверно соответствует профилю концентрации.

Систематические ошибки II рода. Основным источником систематических ошибок второго рода являются инструментальные погрешности, связанные с неточной фокусировкой интерферометра. Для получения четких и неискаженных изображений плоскость фокусировки располагают в середине измерительной ячейки. В этом случае погрешность смещения световых лучей незначительна при условии близости траектории лучей к параболической форме [4]. При этом изображение интерференционных полос в области, примыкающей к межфазной поверхности, и на внешней границе концентрационных изменений не имеют погрешностей смещения. Когда плоскость фокусировки расположена в начале или в конце ячейки, то происходит искажение изображения. Постановка специального эксперимента показала, что дополнительное смещение интерференционной полосы составляло величину до 0.25 от его истинного значения. При точной фокусировке интерферометра погрешность смещения обычно составляла менее $10^{-2} \cdot \delta$ (δ - величина области изменения концентрации), что позволяло измерять величины локальных концентраций на расстояниях порядка единиц микрометров от межфазной поверхности.

Особенности конструкции оптической ячейки вызывали наличие ещё двух систематических ошибок второго рода. Первая ошибка была обусловлена «краевыми» эффектами, возникающими из-за того, что ионообменная мембрана крепилась клеем на каркас из органического стекла, и образовывались участки, не проводившие электрический ток и не участвовавшие в массопереносе. В результате возникала переходная область, где обессоленный раствор стремился разбавить раствор исходной концентрации (рис. 3). Появление дополнительной области Δl , в которой происходило изменение поля показателя преломления, вызывало дополнительную разность оптических путей световых лучей.

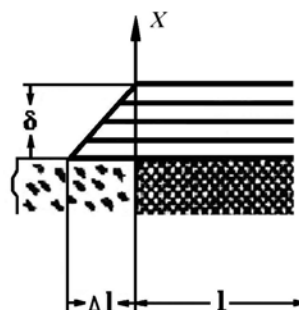


Рис.3. Краевые эффекты: x – расстояние от поверхности мембраны; δ – толщина области концентрационных изменений; Δl – длина переходной области раствора; l – длина исследуемой области

Дополнительную разность оптических путей $\lambda \cdot \Delta S_l$ на расстоянии x от поверхности мембраны, обусловленную «краевыми эффектами» на двух краях мембраны, для идеального интерферометра можно рассчитать с учетом формулы (1)

$$\Delta S_l \cdot \lambda = 2[n_0 - n(x)] \cdot \Delta l \left(1 - \frac{x}{\delta}\right). \quad (6)$$

Поскольку из интерферограммы было известно

$$n(x) = n_0 - \frac{S(x) \cdot \lambda}{l}, \quad (7)$$

то поправка к оптическому пути равна

$$\Delta S_l = 2S \frac{\Delta l}{l} \left(1 - \frac{x}{\delta}\right), \quad (8)$$

где l – длина исследуемой области, x – расстояние от поверхности мембраны, δ – толщина области концентрационных изменений, S – смещение полосы, рассчитанное по интерференционной картине, Δl – длина переходной области раствора, которую необходимо предварительно измерить или оценить (например, принять $\Delta l = \delta$).

Если исследуемая межфазная поверхность была установлена относительно пучка света не параллельно, то имели место значительные измерительные погрешности, вызванные угловыми отклонениями [4]. На рис. 4 показаны некоторые возможные варианты расположения исследуемой границы по отношению к лучу источника излучения.

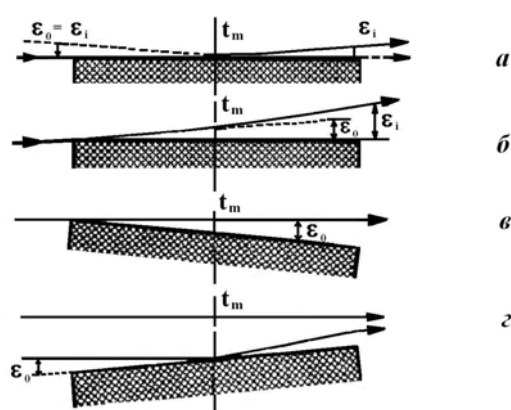


Рис.4. Варианты установки мембраны относительно параллельного пучка света: ϵ_0 – угол на входе в рабочую область; ϵ_l – угол на выходе из рабочей части; t_m – плоскость фокусировки

Обычно угол на входе в систему $\epsilon_0 \sim 0$, а угол отклонения поверхности относительно оптической оси не должен превышать величину $\text{tg} \epsilon_l < 10^{-3}$, где ϵ_l – угол выхода измерительного луча из рабочей части. Величину $\text{tg} \epsilon_l$ можно определить непосредственно из интерферограмм по ширине интерференционных полос b

$$\text{tg} \epsilon_l = \frac{\lambda}{b}. \quad (9)$$

Установку правильного углового положения осуществляли по наблюдению увеличенной интерференционной картины, образовавшейся вследствие дифракционной интерференции Френеля (рис. 4в) и (или) интерференции между отраженными от поверхности лучами (рис. 4г). Луч сравнения при этом перекрывался, а ориентация мембраны регулировалась до появления светлой линии

и нахождения положения, при котором она сливалась с контуром мембраны [4]. Тщательная регулировка по этому методу обеспечивала точность установки $\varepsilon_0 < 5 \cdot 10^{-4}$.

Систематические ошибки III типа, то есть погрешности не выясненной природы и значения которых неизвестны, могли быть связаны с оптической неоднородностью материала ячейки, шероховатостью мембранной поверхности и другими причинами.

Анализ литературы и проведенные экспериментальные исследования позволили систематизировать и выделить следующие типы и способы корректировки систематических ошибок, встречающихся при проведении локально – распределительного анализа растворов методом лазерной интерферометрии (табл. 1, 2).

Таблица 1. Причины и способы корректировки систематических ошибок I типа интерферометрического локально – распределительного анализа растворов

Причина ошибок	Выявление ошибки и способ корректировки	Источники литературы
Рефракция лучей (искажение траектории лучей света в области с градиентом показателя преломления)	1. Критерий оценки степени влияния рефракции лучей $R = \frac{n'^2 \cdot l^3}{n_0 \cdot \lambda}$	[2]
	Если $R > 0,3$ рефракцией лучей пренебречь нельзя.	[2, 4-16]
	2. Расчет дополнительной длины пути лучей света в области с градиентом показателя преломления $\Delta P = \frac{n'^2 \cdot l^3}{3n_0}$	
	и соответствующего дополнительного смещения интерференционной полосы $\Delta S_r = \frac{n'^2 \cdot l^3}{3 \cdot n_0 \cdot \lambda}$	[4, 9, 17]
	3. Расчет дополнительного смещения интерференционной полосы на границе раздела фаз при отклонении луча по параболической траектории $\Delta S_l = -\frac{n_0 \cdot \lambda \cdot l}{12 \cdot b^2}$	

Анализ выражений для корректировочных формул, приведенных в табл.1, 2 позволил выявить оптимальные параметры аппаратного оформления и условия проведения процесса электролиза для уменьшения величины систематических погрешностей. Например, если вместо гелий-неонового лазера с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм использовать эксимерный газовый лазер на парах фтора с длиной волны $\lambda = 157,0$ нм, то ошибка, вызванная рефракцией лучей, может быть уменьшена в четыре раза.

Таблица 2. Причины и способы корректировки систематических ошибок II типа интерферометрического локально – распределительного анализа растворов

Причина ошибок	Выявление ошибки и способ корректировки	Источники литературы
1. Неточность фокусировки (влияние положения плоскости фокусировки на смещение и контраст интерференционной картины)	<p>Оптимальное расположение плоскости фокусировки в центре исследуемой системы.</p> <p>Расчет дополнительного смещения интерференционной полосы при сдвиге плоскости фокусировки в сторону входного сечения</p> $\Delta S_f \lambda = nl \left[1 + \left(\frac{dx}{dl} \right)_i^2 \right]^{1/2} - n \left[1 + \left(\frac{dx}{dl} \right)^2 \right]^{1/2} dl,$ <p>при сдвиге плоскости фокусировки в сторону выходного сечения</p> $\Delta S_f \lambda = nl - n \left[1 + \left(\frac{dx}{dl} \right)^2 \right]^{1/2} dl.$	[5, 9, 12, 14-17]
2. Краевые эффекты (отклонение лучей света в поле градиента показателя преломления на внешних границах исследуемой области)	<p>Расчет дополнительного смещения интерференционной полосы при линейной границе пограничного слоя в области дополнительной длины Δl</p> $\Delta S_l = 2S \cdot \frac{\Delta l}{l} \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta} \right).$	[4]
3. Угловые отклонения (непараллельное расположение межфазной поверхности относительно светового луча).	<p>Точность установки поверхности относительно оптической оси должна быть сравнима с величиной</p> $\text{tg } \varepsilon_t = \lambda/b < 10^{-3}.$	[4]

Подобрать оптимальные размеры исследуемой области раствора позволил совместный анализ величины ошибок, зависящих от геометрии системы. С увеличением размеров исследуемой области относительная ошибка, вызванная рефракцией лучей возрастала, а ошибка, обусловленная «краевыми» эффектами, стремилась к минимальному значению (рис. 5). Области минимальных значений ошибок, обусловленных совместным влиянием рефракции лучей и «краевыми» эффектами, соответствуют размеры ячейки по направлению распространения лучей света $(1,5-2,0) \cdot 10^{-2}$ м.

На рис.6 представлен пример корректировки концентрационных профилей у поверхности катионообменной мембраны при электродиализе раствора хлорида натрия. Пунктирной линией обозначено концентрационное распределение, полученное декодированием интерферограмм без учета возможных ошибок метода, а сплошной линией – концентрационные профили после корректировки.

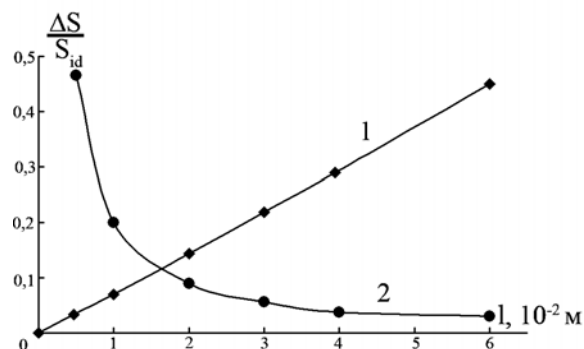


Рис. 5. Зависимости погрешности смещения интерференционной полосы, обусловленные рефракцией лучей (1) и «краевыми» эффектами (2) в растворе у поверхности мембраны МК-40, от длины исследуемой области l при $C_0(\text{NaCl})=10^{-2}\text{M}$, плотности тока $6,6 \text{ A/m}^2$, координате по направлению подачи раствора $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

Величины критерия рефракции (5) увеличивались с ростом тока и составляли 0,23, 0,55, 1,46 соответственно для плотности тока $3,9 \text{ A/m}^2$, $6,6 \text{ A/m}^2$, $11,9 \text{ A/m}^2$. При плотностях тока, не превышающих 0,75 от предельной величины i_{lim} , концентрационный профиль не требовал корректировки. При плотности тока $11,9 \text{ A/m}^2$ ($1,5i_{lim}$) расшифровка интерферограммы дала отрицательные значения локальной поверхностной концентрации $C_s = -1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, а ее значение после корректировки составляло $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Следует отметить, что наблюдаемое при этом токе значительное смещение интерференционной полосы могло быть также вызвано тепловыми эффектами на межфазной границе, величину которых необходимо предварительно экспериментально или теоретически оценивать.

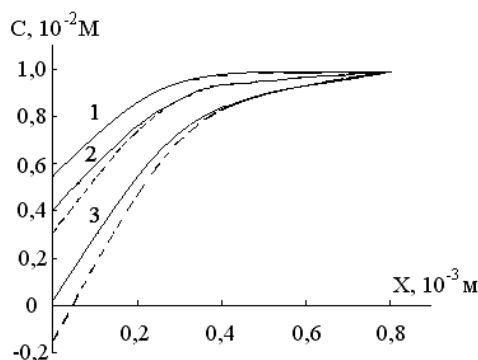


Рис.6. Концентрационные профили раствора хлорида натрия $C_0(\text{NaCl})=10^{-2} \text{ M}$ у поверхности катионообменной мембраны МК-40 при плотностях тока 1 – $3,9 \text{ A/m}^2$ ($0,6i_{lim}$); 2 – $6,6 \text{ A/m}^2$ (i_{lim}); 3 – $11,9 \text{ A/m}^2$ ($1,5i_{lim}$); скорости подачи раствора $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, координате по направлению подачи раствора $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

Минимально определяемая разность концентраций. При расшифровке сфотографированной интерференционной картины погрешность, с которой может быть определено смещение интерференционной полосы, обычно оценивается в 10^{-1} полосы [2]. Изменение концентрации компонентов, соответствовавшее такому смещению полосы, принималось как минимально определяемое значение. Для хлорида натрия изменение концентрации, соответствующее минимальному смещению полосы при $\lambda = 632,8 \text{ нм}$, составило величину $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. При увеличении чувствительности аналитического отклика с уменьшением длины волны источника света минимально определяемая разность концентрации хлорида натрия составляла $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ для длин волн 520,0 и 488,0 нм. Изменение температуры,

соответствующее этой погрешности смещения полосы, составило $\Delta t = 0,03^\circ\text{C}$ ($\lambda = 632,8$ нм). В тех случаях, когда необходима более высокая точность измерений, применяются электронные фотоизмерительные методы, позволяющие регистрировать изменение сдвига интерференционной полосы с точностью 10^{-3} полосы.

Дальнейшее совершенствование методики локального анализа растворов возможно при использовании таких лазеров и систем регистрации интерференционной картины, которые позволили бы получать генерацию и определять порядок интерференции в различных областях спектра.

Геометрическая разрешающая способность. Точность локального анализа определяется не только погрешностями измерений величины смещения интерференционной полосы, но и правильным отнесением ее к определенной точке объекта (локализацией). Характеристическим показателем любого локально-распределительного анализа является геометрическая разрешающая способность, которая указывает, сколько однозначно различающихся ступеней содержит область регистрации [18]. При лазерно-интерферометрическом распределительном анализе в качестве независимых переменных выступают две пространственные координаты. В связи с этим для характеристики способности различать концентрации близко расположенных участков образца использовали поверхностную разрешающую способность A_F

$$A_F = \frac{F}{\Delta F}, \quad (10)$$

где ΔF – исследуемый элемент площади, который относили к $F = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Расчет по (10) с учётом масштаба увеличенных интерференционных картин показал, что геометрические пределы разрешения по пространственным координатам Δx и Δy находились в области $(1 - 5) \cdot 10^{-6}$ м, что соответствовало поверхностной разрешающей способности метода порядка $10^4 - 10^5$. Таким образом, лазерная интерферометрия представляет собой исключительно эффективный метод локально-распределительного анализа, пределы разрешения которого соизмеримы с такими методами локального анализа, как лазерный микроспектральный анализ ($10^4 - 10^6$), автордиография ($10^6 - 10^8$) и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р_центр_а.

Список литературы

1. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: день сегодняшний // ЖАХ. 2007. Т.62. №10. С. 1014-1020.
2. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. М.: Мир. 1982. 502с.
3. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия. 168 с.
4. Хауф В., Григуль У. Оптические методы в теплопередаче. М.: Мир. 1973. 240с.
5. Clifton M., Sanchez V. Optical errors encountered in using holographic interferometry to observe liquid boundary layers in electrochemical cells // Electrochim. Acta. 1979. Vol.24. №4. P. 445-450.
6. Иванова С.Н., Овчинников И.Г., Певницкая М.В. Исследование массопереноса через границу ионообменная мембрана-раствор. Применение лазерной интерферометрии для изучения границы ионообменная мембрана-раствор при

высоких плотностях тока // Электрохимия в решении проблем экологии. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1990. С.92-96.

7. Awakura Y., Kondo Y. Concentration profile of CuSO_4 in the cathodic diffusion layer // J. Electrochem. Soc. 1976. V.123. №8 P. 1184-1192.

8. Fukunaka Y., Denpo K., Iwata M., Maruoka K., Kondo Y. Concentration profile of Cu^{2+} ion near a plane vertical cathode in electrolytes containing CuSO_4 and excess of H_2SO_4 as a supporting electrolyte // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol.130. №2. P. 2492-2500.

9. Kahl G.D., Mylin D.C. Refractive deviation errors of interferograms // J. Opt. Soc. Am. 1965. Vol.55. P. 364-372.

10. Mahlab D., Yosef B., Belfort G. Interferometric measurement of concentration polarization profile for dissolved species in unstirred batch hyper filtration (reverse osmosis) // Chem.eng.commun. 1980. V.6. P.225-243.

11. Matysik J., Chmiel J., Cieszyk-Chmiel A. Particular concentration profiles at the electrode with respect to interferometric investigations // J. Electroanal. Chem. 1985. V.195. №1. P.39-50.

12. McLarnon F.R., Muller R.H., Tobias C.W. Light – deflection errors in the interferometry of electrochemical mass transfer boundary layer // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol.122. P. 59-64.

13. Min S., Duda J.L., Notter R.H. An interferometric technique for the study of steady state membrane transport // AJChE Journal. 1976. Vol.22. №1. P.175-182.

14. Muller R. H. Double beam interferometry for electrochemical studies // Advances in Electrochemistry and Elektrochemical Engineering. 1973. Vol.9. P. 281-361.

15. Sanchez V., Clifton M, Alvarez R. Utilizacion de la interferometria holografica en el campo de los fenomenos de transporte. II Aplicaciones practicas // Afinidad. 1985. Vol.42. № 397. P.251-259.

16. Srinivasan V.S. Holography and holographic interferometry in electrochemistry // Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering. 1973. Vol.9. P. 369-422.

17. Denpo K., Okumura O., Fukunaka Y., Kondo Y. Measurement of concentration profiles of Cu^{2+} ion and H^+ ion near a plane vertical cathode by two-wavelength holographic interferometry // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol.132. № 5. P.1145-1050.

18. Данцер К., Тан Д., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор. М.: Химия. 1981. 278 с.

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

Малыхин Михаил Дмитриевич – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

Жильцова Анна Владимировна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Акберова Эльмара Маликовна – магистрант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Vasil'eva Vera I. - Dr. Sci. Chem., associate professor of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Malykhyn Mikhail D. – competitor for science degree of Dr. Sci. Chem. of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Zhiltsova Anna V. – student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Akberova Elmara M. – competitor for science degree of Master Sci. Chem. of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: elmara_09@inbox.ru