

И.Е. Стась, В.А. Брамин

Влияние ВЧ-поля на скорость электродных процессов в присутствии поверхностно-активных органических веществ

Известно, что адсорбция нейтральных органических молекул ароматического ряда приводит к уменьшению тока электрохимической реакции в области потенциалов адсорбции [1]. Это объясняется блокированием поверхности — уменьшением эффективной площади электрода, на которой может протекать реакция [2]. К поверхностно-активным веществам (ПАОВ) относится, например, α -нафтол, хорошо адсорбирующийся на ртути. Максимальная степень заполнения поверхности θ_s наблюдается при потенциале $-0,65$ В, т.е. при потенциале, близком к потенциалу восстановления Cd, и составляет 90% при концентрации α -нафтола, равной $2 \cdot 10^{-3}$ М [3]. Поэтому присутствие в исследуемом растворе α -нафтола должно привести к заметному снижению аналитического сигнала кадмия.

Поиск путей эффективной очистки электродов от адсорбирующихся на них примесей и продуктов электролиза является актуальной задачей, так как способствует повышению эффективности электрохимических процессов и увеличению чувствительности электроаналитических методов. В литературе имеются данные о влиянии физических полей, в частности, ультразвукового, на величину адсорбции молекул ПАОВ. Так, в [4, с. 289] исследовано влияние ультразвукового поля на процесс электроконцентрирования золота на стеклоуглеродном электроде. Показано, что интенсивное ультразвуковое поле способствует удалению с поверхности твердого электрода адсорбированных и выделяющихся в процессе электролиза веществ за счет кавитационных явлений. Ток электровосстановления золота возрастает при этом на два порядка.

В лаборатории электрохимии АГУ на протяжении ряда лет проводились исследования по влиянию высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на параметры электродных процессов. Была установлена зависимость тока электрорастворения ряда металлов (Cd, Pb, Zn, Tl, Mn, Cu и др.) от частоты налагаемого поля f , которая носит полиэкстремальный характер. Положение максимумов на зависимости ток-частота поля, а также относительное увеличение тока

$\rho_i = I_f/I_0$ (где I_f — ток максимума вольтамперной кривой при частоте поля f , а I_0 — ток максимума вольтамперной кривой при отсутствии воздействия поля) определяются природой электроактивной частицы и фонового электролита [5; 6]. Установлены зависимости величины аналитического сигнала от температуры, концентрации и интенсивности перемешивания раствора [7].

Целью данной работы явилось изучение влияния ВЧ-поля на параметры анодных пиков Cd в присутствии α -нафтола.

Измерения проводились на полярографе ПУ-1. В качестве индикаторного использовался ртутный пленочный электрод, в качестве вспомогательного — хлорсеребряный электрод. Удаление кислорода из раствора осуществлялось барботированием газообразного азота. Растворы готовились по стандартной методике из реактивов марки "х.ч." путем последовательного разбавления. Фоновый электролит — 0,5 М KCl. ВЧ-поле налагалось бесконтактным способом (ВЧ-электроды вынесены из объема ячейки) от генератора ВЧ-импульсов ГЗ-19А. Изучен диапазон частот 40-200 МГц, напряженность поля поддерживалась равной 0,8 мВ/см, скорость изменения потенциала — 20 мВ/с. Первоначально регистрировались 3-5 вольтамперных кривых без наложения поля при выбранных условиях, затем на ВЧ-электроды подавалось напряжение от генератора и регистрировались 3-5 вольтамперных кривых при заданной частоте внешнего поля. Затем производилось изменение частоты налагаемого поля на 10 МГц и также регистрировались анодные пики. При частотах, близких к экстремальным для Cd, изменение частоты проводилось с шагом в 1 МГц. Аналогичные опыты проводились с добавками α -нафтола различной концентрации.

Получены зависимости тока пика Cd ($C = 2 \cdot 10^{-6}$ М) от частоты без добавок α -нафтола и в присутствии α -нафтола, концентрация которого составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 1).

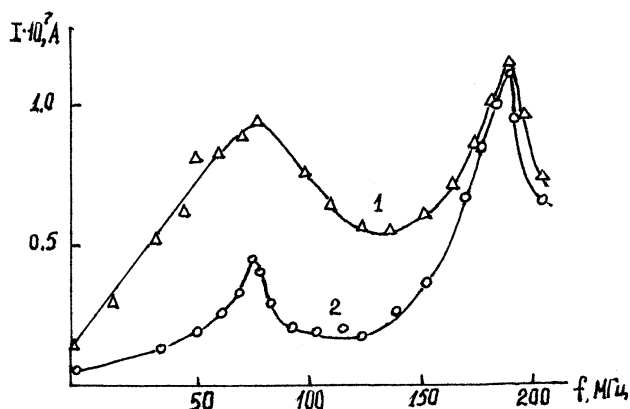


Рис. 1. Зависимость тока анодного пика Cd от частоты ВЧ-поля:
1 — $C_{\alpha-H}=0$;
2 — $C_{\alpha-H}=1 \cdot 10^{-3}$ М

В отсутствие α -нафтола наблюдается увеличение тока пика во всем диапазоне частот 40-200 МГц (рис. 1, кривая 1). Максимумы тока наблюдаются при частотах 88 и 186 МГц, увеличение тока при этих частотах составляет 4,7 и 6,2 раза, соответственно. Введение в раствор добавки α -нафтола вызывает снижение тока пика в 2,2 раза (рис. 2а). Наложение на электрохимическую ячейку ВЧ-поля приводит к росту тока электроокисления кадмия. Начиная с $f=70$ МГц, регистрируемый ток пика Cd превышает ток, наблюдаемый до введения органической добавки (рис. 1, кривая 2). Зависимость тока пика от частоты в присутствии α -нафтола сохраняется. Максимумы тока наблюдаются при тех же частотах — 88 и 186 МГц, но в диапазоне 40-160 МГц ток пика значительно меньше, чем в аналогичных условиях при $C_{\alpha-H}=0$, что не позволяет однозначно ответить на вопрос, с чем связано ускорение электродного процесса в ВЧ-поле. Возможными вариантами являются возрастание коэффициента диффузии иона Cd (II) или десорбция α -нафтола с поверхности ртутного электрода. Лишь при $f=170-190$ МГц ток пика Cd при $C_{\alpha-H}=0$ и при $C_{\alpha-H}=1 \cdot 10^{-3}$ М становятся равными, что возможно лишь в случае полной десорбции α -нафтола с поверхности электрода (рис. 2б, в).

В пользу предположения о десорбирующем воздействии ВЧ-поля свидетельствует также факт зависимости степени увеличения предельного тока от концентрации α -нафтола.

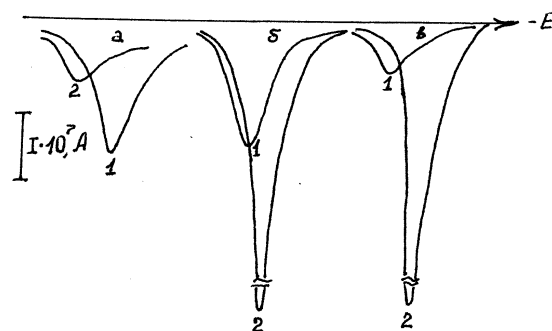


Рис. 2. Вольтамперограммы Cd в присутствии α -нафтола:

- а) 1 — $C_{\alpha-H} = 0$, $f = 0$; 2 — $C_{\alpha-H} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $f = 0$;
б) 1 — $C_{\alpha-H} = 0$, $f = 0$; 2 — $C_{\alpha-H} = 0$, $f = 186$ МГц;
в) 1 — $C_{\alpha-H} = 10^{-3}$ М, $f = 0$; 2 — $C_{\alpha-H} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $f = 186$ МГц

На рисунке 3 представлена зависимость относительного увеличения тока катодного пика кадмия ($C=1 \cdot 10^{-4}$ М) от концентрации α -нафтола при двух частотах 90 и 151 МГц. При увеличении концентрации α -нафтола с $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ М ρ_1 уменьшается с 7,9 до 5,1 ($f=90$ МГц) и с 6,0 до 4,2 ($f=151$ МГц).

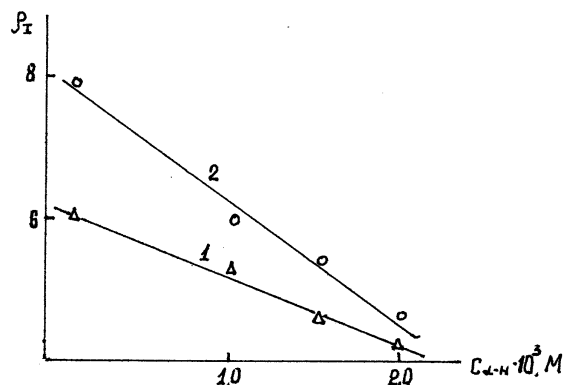


Рис. 3. Зависимость относительного увеличения тока катодного пика Cd от концентрации α -нафтола:
1 — $f = 90$ МГц; 2 — $f = 151$ МГц
($C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-4}$ М)

Увеличение $C_{\alpha-H}$ приводит к уменьшению доли свободной поверхности электрода ($1 - \theta_s$). Следствием этого становится уменьшение тока пика Cd. Если при наложении ВЧ-поля не происходит десорбции молекул ПАОВ с поверхности ртути, то, несмотря на то, что абсолютное значение тока уменьшается, величина ρ_1 должна оставаться постоянной, так как значения коэффициентов диффузии ионов в

ионов в растворе должны зависеть только от частоты ВЧ-поля, а присутствие адсорбированных молекул ПАОВ не может привести к изменению их величины. Зависимость же ρ_1 от $C_{\alpha-H}$ свидетельствует о влиянии электромагнитного поля на величину адсорбции молекул ПАОВ. Уменьшение ρ_1 с ростом концентрации α -нафтола можно объяснить, по-видимому, тем, что большим значениям концентрации α -нафтола соответствуют большие значения степени заполнения поверхности θ_s . Количество же энергии электромагнитного поля, поглощаемой системой и способной расходоваться на отрыв адсорбированных молекул от поверхности электрода, одинаково при данной частоте поля. Следовательно, поле заданной частоты может десорбировать лишь определенное количество молекул ПАОВ, что составит уменьшающуюся долю молекул от общего числа адсорбированных молекул по мере увеличения θ_s .

Воздействие на электрохимическую систему ВЧ-поля приводит не только к увеличению тока пика изучаемого элемента, но и к сдвигу потенциала пика в положительную сторону. На рисунке 4 представлена зависимость потенциала анодного пика Cd ($C=2 \cdot 10^{-6}$ М) в присутствии α -нафтола ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М) от частоты ВЧ-поля.

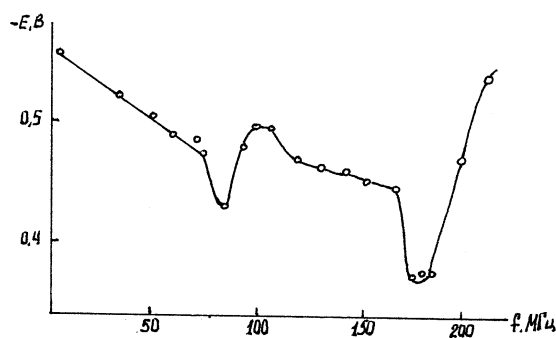


Рис. 4. Зависимость потенциала анодного пика Cd от частоты ВЧ-поля в присутствии α -нафтола

Максимальное смещение потенциалов пиков происходит при тех же частотах, что и увеличение тока (88 и 186 МГц). Разность потенциалов пиков $E_f - E_0$ (E_f — потенциал пика при частоте налагаемого поля f ; E_0 — потенциал пика в отсутствие поля) довольно значительна и составляет 120 и 185 мВ при экстремальных частотах. Поэтому уменьшение степени ингибирования электродного процесса может быть связано со смещением потенциала пика в сторону более положительных значений, где степень заполнения поверхности молекулами α -нафтола меньше, чем при $E = (-0,5 - 0,6)$ В.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать однозначный вывод о снижении ингибирующего воздействия ПАОВ на скорость электродной реакции при воздействии на электрохимическую систему высокочастотного электромагнитного поля. Однако пока неясным остается механизм этого явления. Прежде всего это связано с наложением объемных (увеличение коэффициентов диффузии) и двойнослойных (изменение величины адсорбции ПАОВ) эффектов. Дополнительное осложнение вносит смещение потенциалов пиков в ВЧ-поле, но эту трудность можно преодолеть, изучив влияние на ток пика Cd таких ПАОВ, которые хорошо адсорбируются в области потенциалов $-0,4 - 0,45$ В. Для разделения же объемных и двойнослойных эффектов необходимо изучить зависимость величины адсорбции органических молекул от потенциала электрода при различных частотах ВЧ-поля и отсутствии электродной реакции. Тем не менее проведенные исследования показали принципиальную возможность ускорения электродных процессов и увеличения чувствительности электроаналитических методов в присутствии

ПАОВ в результате воздействия на систему ВЧ-поля.

Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., 1978.
2. Электродные процессы и адсорбция. Казань, 1978.
3. Мурашевич Е.В., Афанасьева Л.Ф., Бахтияров Н.Т. Раздельная и совместная адсорбция α -нафтола и тетраэтиламмония на ртутном электроде // Электрохимия. 1986. Т. 22. Вып. 10.
4. Молдиярова Н.А., Умарова К.Р. О повышении чувствительности определения золота методом инверсионной вольтамперометрии на твердых электродах // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по полярографии. Ч. 2. Усть-Каменогорск, 1987.
5. Брамин В.А., Стась И.Е., Каплин А.А. О влиянии внешних полей на параметры электрохимических процессов. Деп. ОНИИТЭХИМ (1987), № 458-хп-87.
6. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. Вып. 4.
7. Стась И.Е., Брамин В.А., Каплин А.А. Применение ВЧ-поля в инверсионно-вольтамперометрическом анализе // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1988.

