

Т.А. Бондарь, Б.П. Шипунов

Эффект лазерно-индуцированной десорбции в инверсионной вольтамперометрии

Действие лазерного излучения на поверхность твердого тела порождает различные физические процессы, которые находят как научное, так и техническое применение. К ним относятся лазерный отжиг полупроводников, фотостимулированные поверхностные химические реакции, избирательное лазерностимулированное испарение компонентов соединений [1]. В применении к биологическим системам лазерная технология представляет большой практический интерес для медицины, повышения эффективности сельскохозяйственного производства и защиты окружающей среды. Лазерная биотехнология может быть также разделена на три главных направления: лазерная хирургия биотканей, клеток и биомолекул, лазерная терапия и фотобиохимия и, наконец, лазерная микро- и макродиагностика. В основе каждого из этих направлений лежат разнообразные эффекты взаимодействия лазерного излучения с биообъектом на микро- и макроуровнях, определяемые свойствами лазерного излучения и структурой биообъекта. Характер взаимодействия зависит от интенсивности лазерного излучения. Наибольший интерес для медицины представляют области очень малых и очень больших интенсивностей [2]. Прежде чем обосновать особенности влияния лазерного излучения на биологические объекты и те новые возможности, которые оно дает в фотобиологии и фотомедицине, необходимо изучить химические аспекты явления.

При взаимодействии лазерного излучения с поверхностью твердого тела, на которой находятся адсорбированные частицы, наблюдается фотодесор-

бция. В большинстве случаев десорбция объясняется тепловым действием излучения.

В ряде работ были исследованы основные закономерности адсорбции некоторых веществ и их влияние на электрохимическое поведение металлов. Были получены адсорбционные характеристики алканолов на полированном кадмиевом поликристаллическом электроде, свидетельствующие о существенном снижении кажущейся энергии адсорбции спиртов за счет роста гидрофильности кадмиевого электрода по сравнению с ртутным капацим электродом [3]. Были получены зависимости параметров адсорбции алифатических спиртов от температуры. Есть данные о линейной зависимости термодинамических характеристик адсорбции от числа метильных групп в спиртах.

Изучение влияния солей тетраметиламмония и тетрабутиламмония (ТМА и ТБА) на скорость реакций электровосстановления катионов Zn^{2+} и Cr^{3+} показало [4, 5], что эти соли ингибируют указанные процессы. В работе [6] рассмотрено влияние фторсодержащих поверхностно активных веществ (ФПАВ) на электрохимическое поведение свинца в растворе серной кислоты. Совокупность полученных данных показывает, что ФПАВ (особенно катионного типа) обладают ярко выраженной адсорбционной активностью на свинце. Рассмотрено влияние ПАВ на реакцию электровосстановления катионов Pb^{2+} [7]. Добавление изобутилового спирта приводит к снижению предельного диффузионного тока. Такой же эффект наблюдался для реакции электровосстановления катионов Cr^{3+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} [8].

Таблица 1

Зависимость величины аналитического сигнала от pH фонового раствора

pH раствора	$C_{\text{неч.}}(Pb^{2+}) \cdot 10^6$, моль/л	Аналитический сигнал, $I_{\text{неч.}} \cdot 10^3$, м	Объем добавленного бутанола, $V(C_4H_9OH) \cdot 10^3$, л	Алс бул
0.95	1.9	35.0	4	
1.25	1.9	28.5	12	
2.10	1.9	33.0	5	
3.35	1.9	32.0	5	

Полевая десорбция вещества в виде ионов в электростатическом поле напряженностью $\approx 10^8$ В·см⁻¹ впервые наблюдалась Мюллером. Еще в ранних экспериментах было обнаружено, что скорость полевой десорбции может быть увеличена действием света. В этих работах стимуляция десорбции объяснялась нагревом поверхности излучением [9].

Таким образом выяс-

Таблица 2

нено, что присутствие некоторых веществ в растворе при электрохимических процессах вследствие адсорбции оказывает ингибирующий эффект. Также существуют данные о нетемпературной десорбции веществ с поверхности электрода под действием лазерного излучения [10,11,12].

Учитывая ингибирующий эффект ПАВ на электрохимические процессы растворения металлов, в нашей работе в качестве адсорбирующегося на электроде вещества мы выбрали бутиловый спирт. Без добавления специфически адсорбирующегося вещества типа бутилового спирта действие лазерного излучения на величину аналитического сигнала практически не наблюдалось.

Измерения проводились на отечественном полярографе ПУ-1, для регистрации процесса электрорастворения использовался самописец ENDIM 622.01. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, заполненный фоновым раствором, в качестве рабочего – торцевой ртутный пленочный электрод на серебряной подложке. В работе использовалась кювета из оптического стекла с крышечкой из фторопласта с отверстиями для электродов и азотподводящего капилляра. Для облучения электрода использовался лазер ЛГ-75. Изучались растворы 0.1 М КСl с рН от 0,95 до 3,35.

Каждый раз при смене раствора на рабочий электрод осаждалась новая ртуть толщиной 10 мкм; электрод сравнения (ХСЭ) заполнялся фоновым раствором. В течение 10 минут для удаления раство-

Зависимость величины аналитического сигнала от времени действия лазера

Время действия лазера t, мин		0.0	4.5	27.0	49.5	72.0
		Аналитический сигнал, h*10				
рН раствора	0.95	17.0	17.0	22.0	29.0	29.0
	1.25	8.0	8.0	9.0	11.0	11.5
	2.10	17.5	18.0	20.0	20.0	20.0
	3.35	17.0	19.0	26.0	26.0	26.0

ренного кислорода и перемешивания через раствор пропускался газообразный азот. Процесс электронакопления проводился без перемешивания, длительность процесса – 120 секунд. Кривая анодного растворения регистрировалась при линейно меняющемся потенциале со скоростью 50 мВ/с на самописце в координатах I-E(t). Перед каждым последующим измерением раствор в течение 2 минут продувался газообразным азотом. Фон считался пригодным для дальнейшей работы, если на нем отсутствовали пики растворения металлов. После регистрации фоновой линии делалась добавка раствора свинца до получения концентрации $1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л. После получения воспроизводимого сигнала делалась добавка бутилового спирта до уменьшения высоты пика примерно в два раза, при этом

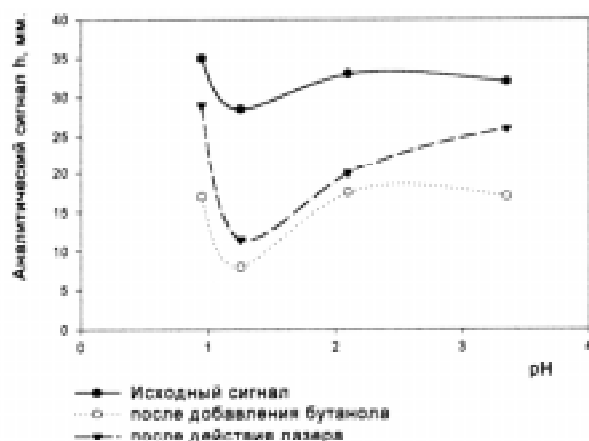


Рис. 1. Зависимость величины аналитического сигнала от рН фоновых растворов

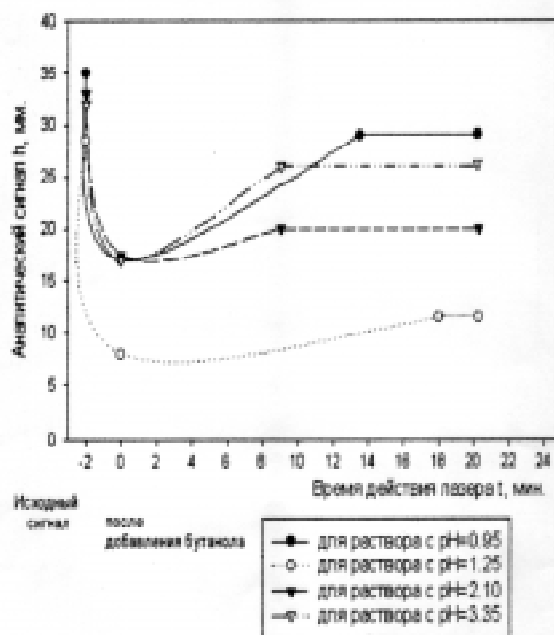


Рис. 2. Величина аналитического сигнала в различных условиях

объем добавки зависел от pH раствора. После этого на электрод направлялся луч лазера. Измерения проводили до тех пор, пока увеличение аналитического сигнала не прекращалось.

Под действием бутилового спирта высота пика электрорастворения свинца уменьшается, затем при воздействии лазерного излучения на электрод пик постепенно вырастает. Высота полученного пика составляет до 80% от высоты исходного сигнала.

Используемое нами лазерное излучение неболь-

шой мощности не вызывает нагрева поверхности, и есть все основания полагать, что происходит активация молекул бутанола. Лазерное излучение возбуждает, вследствие упругого взаимодействия с когерентным излучением, колебания адсорбированной молекулы, и в какой-то момент времени начинают преобладать силы отталкивания, в результате чего молекула удаляется от поверхности.

Результаты измерений представлены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1, 2.

Литература

1. Лазнева Э.Ф. Лазерная десорбция. Л., 1990.
2. Приезжаев А.В., Тучин В.В., Шубочкин Л.П. Лазерная диагностика в биологии и медицине. М., 1989.
3. Образцов В.Б., Парфенов Ю.А., Данилов Ф.И. Адсорбция алифатических спиртов и кислот на обновляемом кадмиевом электроде // Электрохимия. 1993. Т. 29. №6.
4. Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.П. Влияние солей тетраалкиламмониевых ионов на кинетику реакции электровосстановления катионов хрома (III) // Электрохимия. 1991. Т. 29. Вып. 1.
5. Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.П. Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск, 1990.
6. Бекетаева Л.А., Беклемышев В.И., Махонин И.И. и др. Влияние адсорбции аммониевых солей перфторсульфо кислоты на электрохимическое поведение свинца // Электрохимия. 1997. Т. 33. №11.
7. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Быкова Л.В. Изучение кинетики электровосстановления Cr^{3+} и Pb^{2+} в присутствии изобутилового спирта, сульфата тетрабутиламмония и их смеси // Электрохимия. 1994. Т. 30. №5.
8. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Быкова Л.В. Изучение кинетики реакций электровосстановления катионов Cu^{2+} в присутствии изобутилового спирта, катионов тетраутиламмония и их смеси // Электрохимия. 1994. Т. 30. №3.
9. Антонов В.С., Летохов В.С., Московец Е.В. Лазерно-стимулированная десорбция ионов в сильном электрическом поле // Изв. АН СССР. Сер.: Физ. Т. 52. №4.
10. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Губина Н.Г. и др. Закономерности адсорбционных процессов на стационарных электродах ограниченного объема в условиях квазиобратимости электродного процесса при постоянном потенциале электрода // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 12.
11. Влияние лазерного излучения на десорбцию молекул ионов с вольфрамового катода, вызванную электростатическим полем. Laser-stimulated field desorption of molecular ions from tungsten emitter. Egorov S. E., Letokhov V. S., Moskovets E. V. // Anl. Phys. 1988. №3. // РЖ Физ. 1988. №6. Ч. 1. 6Л1311.
12. Десорбция с поверхности металла, индуцированная импульсным лазером. Pulsed-laser-induced desorption from metal surfaces. Stair Peter G., Weitz Eric // J. Opt. Soc. Amer. 1987. №2. // РЖ Физ. 1987. №10. Ч. 1. 10Л973.