

Н.А. Атомашко, Т.С. Иволина, И.Е. Стась

Влияние высокочастотного электромагнитного поля на инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца на различных электродах

Влиянию высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на параметры аналитического сигнала в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВА) посвящено достаточно много работ [1–8]. В результате проведенных исследований было выявлено увеличение тока пика ряда элементов (Cu, Cd, Pb, Zn, Tl, Bi, K, Na, Li) при его воздействии на электрохимическую ячейку. Получена зависимость степени увеличения сигнала в ВЧ-поле от концентрации определяемого элемента и фона, температуры раствора и других факторов [2, 3]. Было установлено, что зависимость тока электрообразования металлов от частоты налагаемого поля носит полиэкстремальный характер.

Воздействие ВЧ-поля на систему электрод-раствор приводит к существенному изменению скорости электрохимической реакции [4]. Выказано предположение, что причиной интенсификации электродного процесса в ВЧ-поле является разрушение связи ион-молекула воды, в результате чего размеры иона уменьшаются, а подвижность возрастает, о чем свидетельствуют данные по измерению коэффициентов диффузии [5, 8]. Однако наряду с объемными эффектами воздействие поля высокой частоты на электрохимическую систему приводит также к изменению состояния поверхности электрода и строения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе электрод-раствор [2, 3].

Все предыдущие работы были выполнены с использованием ртутно-плёночного электрода. В настоящее время в аналитической практике все большее внимание уделяется применению твердых электродов, в частности, изготовленных из углеродных материалов. Развитие ИВА связано в первую очередь с использованием электродных материалов на основе графита. Это зависит от высокой химической и электрохимической устойчивости графита в агрессивных средах, высокого перенапряжения водорода и кислорода, а также от простоты механического обновления электродной поверхности. Недостатком данных электродов является неудовлетворительная воспроизводимость результатов.

За рубежом в последнее время широко используют стеклоуглеродные электроды. Стек-

лоуглерод практически газонепроницаем, мало порист, имеет небольшое электросопротивление, газообразные и другие примеси содержатся в нем в малых количествах, что позволяет получить на данном электроде более воспроизводимые результаты, чем на графитовом [9, 10].

Поэтому целью данной работы стало изучение влияния природы индикаторного электрода на частотную дисперсию и степень увеличения аналитического сигнала определяемого элемента при воздействии на электрохимическую систему электромагнитного поля частотой 40–200 МГц.

В качестве исследуемого элемента был выбран свинец, так как он относится к традиционно определяемым в методе ИВА элементам, кроме того, он дает аналитический сигнал как на твердых электродах, так и на РПЭ, что позволило сравнить эффективность воздействия ВЧ-поля на ток пика свинца при использовании различных типов электродов.

Определение данного элемента проводили на полярографе ПУ-1, регистрирующим устройством служил самописец ENDIM 622.01. В качестве индикаторных электродов использовали ртутно-плёночный (РПЭ), стеклографитовый (СГЭ) и графитовый (ГЭ) электроды, в качестве вспомогательного – хлорсеребряный электрод. Фоновым электролитом служил 0.1 М раствор KCl. Стандартные растворы свинца готовили из государственных стандартных образцов нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ разбавлением до 10^{-4} моль/л.

Наложение ВЧ-поля осуществляли с помощью генератора высокочастотных сигналов ГЗ-19А. Выходные параметры генератора: диапазон частот 29–205 МГц, максимальная амплитуда синусоидального напряжения 1 В, выходная мощность 1 Вт, ошибка прибора по частоте 1,5%.

ВЧ-поле налагали бесконтактным способом. При этом использовали стеклянную ячейку емкостного типа с аксиально расположенными ВЧ-электродами. Один из ВЧ-электродов был изготовлен из медной фольги, полностью покрывающей корпус ячейки; второй ВЧ-электрод – из сплава Вуда, его запаивали в стекло и располагали в центре ячейки.

В ходе эксперимента были получены зависимости тока пика свинца ($C=5 \times 10^{-7}$ моль/л) от частоты ВЧ-поля для РПЭ, ГЭ и СГЭ. Результаты представлены в относительных координатах $I_{\text{отн}}=I_f/I_0$, где I_f – ток пика при частоте поля f ; I_0 – ток пика в отсутствие поля.

Результаты данного эксперимента показали, что для всех изученных типов электродов наблюдается увеличение аналитического сигнала свинца при воздействии электромагнитного поля. Зависимость тока пика от частоты носит полиэкстремальный характер. Положение максимумов на данной зависимости для различных типов электродов не одинаково.

Зависимость тока пика Pb от частоты на РПЭ была получена 10 раз, при этом наблюдалась плохая воспроизводимость по степени увеличения сигнала, но достаточно хорошая воспроизводимость по экстремальным частотам. Максимальное увеличение аналитического сигнала свинца на данном электроде наблюдалось при частотах 55, 140 и 180 МГц. Относительное увеличение тока при данных частотах составило 1,5–2,4 раза, 1,9–3,6 раза и 1,8–3,9 раза соответственно. На рисунке 1 представлены зависимости, соответствующие минимальному и максимальному относительному увеличению аналитического сигнала свинца от частоты ВЧ-поля, которые наблюдались на опыте.

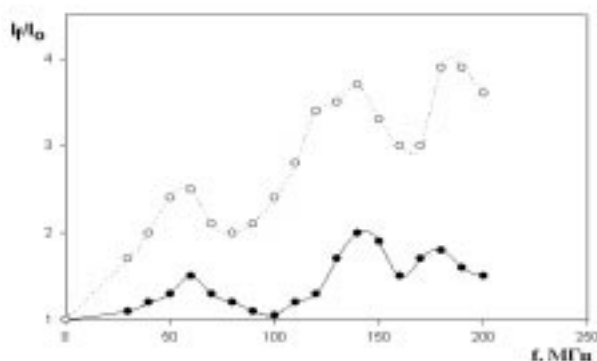


Рис. 1. Зависимость тока анодного пика свинца от частоты ВЧ-поля на РПЭ. Фон 0.01М КСl; $E_s=-0.9$ В; $C_{\text{Pb}}=5 \cdot 10^{-7}$ М; $t_s=1$ мин

Аналогичная зависимость получена для графитового электрода. Максимальное увеличение сигнала происходило при частотах 50, 80, 110, 130 и 180 МГц. Относительное увеличение аналитического сигнала при данных частотах изменялось в пределах от 1,5 до 3,7 раза. Для данного электрода наблюдалась неудовлетворительная воспроизводимость как по частотам, так и по степени увеличения сигнала, что может быть обусловлено невоспроизводимостью поверхности электрода (рис. 2).

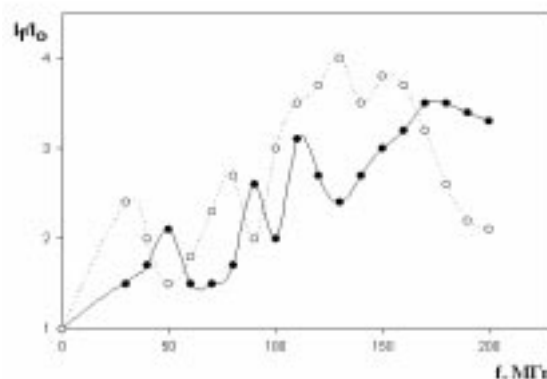


Рис. 2. Зависимость тока анодного пика свинца от частоты ВЧ-поля на ГЭ. Фон 0.01 М КСl; $E_s=-0.9$ В; $C_{\text{Pb}}=5 \cdot 10^{-7}$ М; $t_s=1$ мин

Для стеклографитового электрода максимальное увеличение тока пика свинца происходило при частотах 50, 110, 150 и 190 МГц (рис. 3). Степень увеличения сигнала для данных частот составила 1.3–1.6 раз ($f=50$ МГц), 1,7–2,0 раз ($f=110$ МГц), 1,7–2,8 раз ($f=150$ МГц) и 1,8–2,2 раз ($f=190$ МГц).

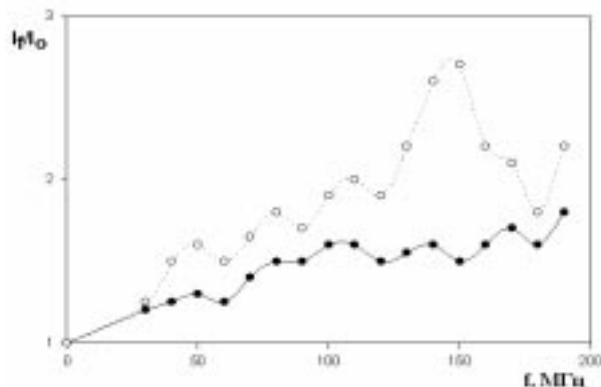


Рис. 3. Зависимость тока анодного пика свинца от частоты ВЧ-поля на СГЭ. Фон 0.01М КСl; $E_s=-0.9$ В; $C_{\text{Pb}}=5 \cdot 10^{-7}$ М; $t_s=1$ мин

Если судить по максимальным значениям степени увеличения сигнала, то на ГЭ и РПЭ наблюдались примерно одинаковые значения данной величины (3.6–3.9 для РПЭ, 3.7 для ГЭ). На СГЭ удалось зафиксировать увеличение тока пика свинца максимум в 2,8 раза.

Таким образом, вследствие плохой воспроизводимости частотной дисперсии сигнала первоначальные эксперименты не позволили провести сравнение эффективности воздействия ВЧ-поля для различных электродов.

Для однозначной оценки эффективности воздействия ВЧ-поля на границу раздела электрод-раствор наиболее применима методика эксперимента, когда электроды попеременно погружаются в один и тот же раствор. В данном случае самое большое увеличение ана-

литического сигнала при воздействии ВЧ-поля наблюдалось на РПЭ. Оно составило при 95 МГц – 2,6, при 140 МГц – 3,6 и при 180 МГц – 3,9 (рис. 4). Минимальное увеличение тока пика свинца наблюдалось для графитового электрода. Оно составило: 1,6 раз при 110 МГц и 1,9 раз при 160 МГц. Для стеклографитового электрода относительное увеличение аналитического сигнала свинца представлено следующими значениями $I_{\text{отн}}$: 1,5 ($f=50$ МГц), 1,9 ($f=90$ МГц), 2,1 ($f=110$ МГц) и 2,6 ($f=160$ МГц).

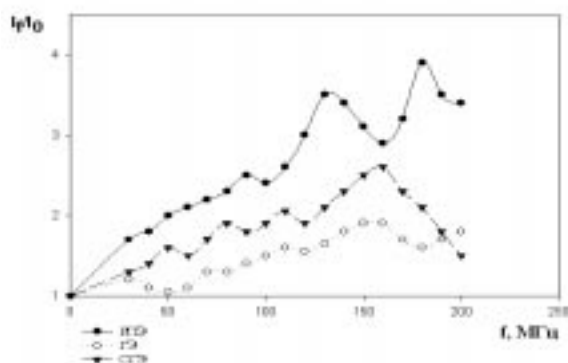


Рис. 4. Зависимость тока анодного пика свинца от частоты ВЧ-поля. Фон 0.01М КСl; $E_s = -0.9$ В; $C_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М; $t_s = 1$ мин

При использовании данной методики удается избежать невоспроизводимости, связанной с неточностью установки частоты или выходной мощности генератора, т.е. в данном случае кривые построены в одних и тех же условиях. Полученные таким образом зависимости позволяют сопоставить величину эффекта, но не отражают истинного характера частотной дисперсии аналитического сигнала. Это связано с тем, что для установления стационарного значения сигнала требуется определенное время, причем оно не одинаково для различных электродов и частот. Кроме того, после отключения ВЧ-генератора аналитический сигнал возвращается к своему исходному значению иногда в течение суток. Поэтому при изменении частоты поля и последующей регистрации сигнала происходит наложение эффекта воздействия поля предыдущей частоты и искажение характера изучаемой зависимости (табл. 1).

Ранее было определено, что время установления стационарного значения тока пика зависит от природы и концентрации определяемого элемента и фонового электролита, а также от температуры. В данной работе было выявлено, что оно зависит и от материала рабочего электрода.

Таблица 1

Зависимость тока анодного пика свинца от времени после снятия ВЧ-воздействия ($C_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М)

| РПЭ ($f = 145$ МГц) | | | | | | | | |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| $t, \text{мин}$ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| $I \times 10^8, \text{А}$ | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 |
| ГЭ ($f = 141$ МГц) | | | | | | | | |
| $t, \text{мин}$ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 24 ч. |
| $I \times 10^8, \text{А}$ | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 4.0 |
| СГЭ ($f = 150$ МГц) | | | | | | | | |
| $t, \text{мин}$ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 24 ч. |
| $I \times 10^8, \text{А}$ | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 2.5 |

В ходе работы были получены зависимости тока анодного пика свинца от времени воздействия ВЧ-поля ($f=140$ МГц) на РПЭ, ГЭ и СГЭ (рис. 5). Из данных зависимостей видно, что стационарное значение тока на СГЭ при наложении ВЧ-поля устанавливается через 8 мин. Аналогичные зависимости получены для РПЭ и ГЭ. Стационарное значение сигнала устанавливается на ГЭ – через 10 мин, а на РПЭ – через 11 мин.

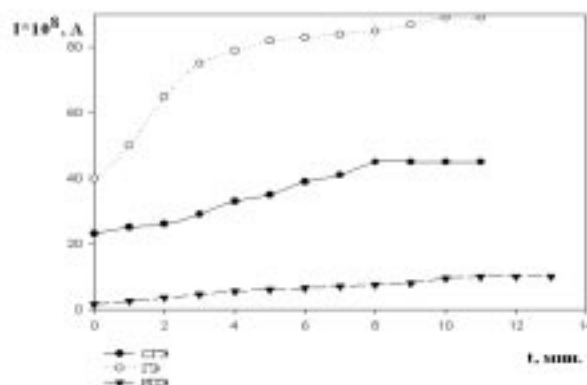


Рис. 5. Зависимость тока анодного пика свинца от времени воздействия ВЧ-поля. $f=150$ МГц. Фон 0.01 М КСl; $E_s = -0.9$ В; $C_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М; $t_s = 1$ мин

Поэтому для нахождения истинной зависимости тока пика от частоты ВЧ-поля наиболее приемлемой является методика, когда увеличение сигнала для каждой частоты фиксируется из нового раствора, т.е. раствор подвергается воздействию электромагнитного поля только одной частоты. Полученные таким образом зависимости носят более выраженный экстремальный характер.

Причем для РПЭ совпадают две частоты, полученные двумя разными способами, а именно 140 и 180 МГц. Не воспроизводится только первая частота (рис. 6). Для СГЭ хорошо воспроизводится только первая экстремальная частота 50 МГц, а две остальные изменяются в пределах 90–110 и 150–160 МГц. Очевидно, истинное значение экстремальной

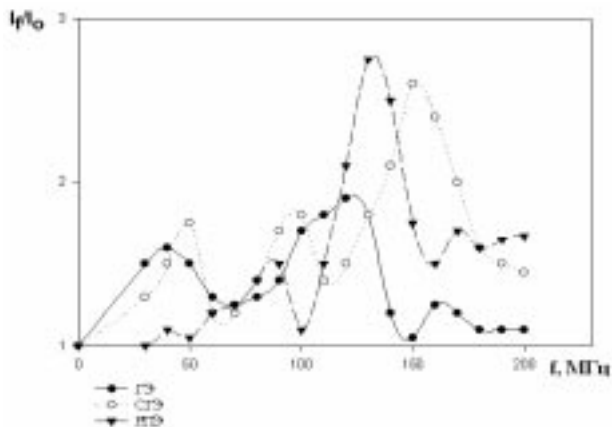


Рис. 6. Зависимость тока анодного пика свинца от частоты ВЧ-поля. Фон 0.01 М КСl; $E_s = -0.9$ В; $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-7}$ М; $t_s = 1$ мин

частоты лежит внутри этих диапазонов, и для ее выявления необходимо уменьшить шаг изменения частоты до 1 МГц. Для графитового электрода сохранилась невоспроизводимость как по частотам, так и по степени увеличения сигнала.

Чтобы разделить объемные эффекты и явления, происходящие на границе электрод-раствор, провели облучение раствора ВЧ-полем (140 МГц) в течение 15 мин с последующей индикацией на различных электродах. В трех опытах облучение раствора отдельно от электрода приводило к одинаковым результатам. Ток пика свинца возрастал в 1,5–1,6 раза и далее не изменялся. При последующем наложении ВЧ-поля на систему электрод-раствор ток пика свинца на РПЭ увеличивался еще в 2 раза, на ГЭ только в 1,2 раза, а на СГЭ – в 1,9 раза (табл. 2). Это говорит о том, что электромагнитное поле воздействует как на раствор электролита, так и на границу электрод-раствор.

Таблица 2

Зависимость степени увеличения тока пика свинца от времени воздействия ВЧ-поля

| Время воздействия ВЧ-поля, мин | I_{0min} при $f = 140$ МГц | РПЭ | ГЭ | СГЭ |
|--|------------------------------|-----------------------------|-----|-----|
| | | Воздействие поля на раствор | 5 | 1.4 |
| | 10 | 1.5 | 1.6 | 1.5 |
| | 15 | 1.5 | 1.6 | 1.5 |
| Воздействие поля на раствор + электрод | 18 | 2.4 | 1.8 | 1.6 |
| | 19 | 3.6 | 2.2 | 1.9 |
| | 20 | 3.6 | 2.2 | 1.9 |

Данные изменения могут происходить на электроде при наложении ВЧ-поля вследствие увеличения рабочей поверхности электрода из-за десорбции ПАОВ, зачастую присутствующих в анализируемом растворе. Экспериментальные

результаты подтверждают данную гипотезу. При добавлении к анализируемому раствору бутилового спирта ($C = 0,16$ М), который хорошо адсорбируется как на ртути, так и на графите, наблюдалось примерно одинаковое уменьшение сигнала свинца для РПЭ и ГЭ, а для СГЭ сигнал уменьшился вдвое (табл. 2). При наложении ВЧ-поля сигнал практически восстанавливался на РПЭ до исходного значения, а на СГЭ и ГЭ – на 85 и 70% соответственно.

Таким образом, с одной стороны, подтвердилось предположение о десорбции примесей с поверхности электрода под воздействием ВЧ-поля, а с другой стороны, установлена зависимость эффективности десорбирующего воздействия поля от природы границы раздела.

Можно предположить, что изменение активной поверхности электрода при воздействии ВЧ-поля связано со скин-эффектом. Скин-эффект – это затухание электромагнитных волн по мере их проникновения в глубь проводящей среды. При распространении электромагнитной волны в проводящей среде возникают вихревые токи, в результате чего часть электромагнитной энергии преобразуется в тепло. Выделившаяся теплота вызывает десорбцию ПАОВ с поверхности электрода. В случае РПЭ может наблюдаться осцилляция поверхности ртути, что приведет к дополнительному размешиванию приэлектродного пространства, уменьшая толщину диффузионного слоя.

Таким образом, можно сказать, что, поскольку наблюдаемые эффекты зависят от материала электрода, механизм изучаемых явлений связан с изменениями, происходящими на границе электрод-раствор. На этот эффект накладываются явления, происходящие либо в объеме раствора, либо на границе раствор-диэлектрик, что затрудняет выяснение механизма электрохимических реакций, протекающих под воздействием внешнего электрического поля высокой частоты.

Если сопоставить полученные закономерности, можно сделать следующие выводы. Несмотря на способ получения зависимости степени увеличения сигнала от частоты налагаемого ВЧ-поля его максимальное увеличение наблюдалось на РПЭ, на твердых электродах оно несколько меньше. Воспроизводимость данной зависимости на РПЭ лучше, чем на твердых электродах, что обусловлено худшей воспроизводимостью поверхности твердых электродов.

Литература

1. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Расширение аналитических возможностей электрохимических методов при воздействии физических полей на систему электрод-раствор. Обзоры // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 7.
2. Каплин А.Н., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокомагнитном поле // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. Вып. 4.
3. Брамин В.А., Стась И.Е., Полякова Е.В., Арисова И.А. Закономерности протекания электрохимических процессов в ВЧ-поле // Нестационарные электрохимические процессы: Тез. докл. науч.-техн. регион. конф. Барнаул, 1990.
4. Стась И.Е., Брамин В.А. Влияние ВЧ-поля на скорость электродных процессов в присутствии ПАОВ // Известия АГУ. 1997. №1.
5. Брамин В.А., Стась И.Е. Влияние ВЧ-поля на коэффициент диффузии металлов и ртути // Тез. докл. науч.-техн. регион. конф. Барнаул, 1989.
6. Брамин В.А., Стась И.Е., Каплин А.А. О влиянии внешних полей на параметры электрохимических процессов / Деп. в ОНИИТЭХим. 18.06.86. №458.-ХП.-87.
7. Стась И.Е., Брамин В.А., Каплин А.А. Применение ВЧ-поля в инверсионно-вольтамперометрическом анализе // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1988.
8. Стась И.Е., Брамин В.А. Изменение коэффициентов диффузии в амальгаме и растворе в условиях инверсионной вольтамперометрии под воздействием ВЧ-поля // Физико-химические методы исследования химических процессов. Барнаул, 1988.
9. Нейман Е.Я., Долгопалова Г.А. Электроды и электродные материалы в инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 1980. Т. 35. Вып. 5.
10. Ханина Р.М., Татауров В.П., Брайнина Х.З. Электроды в инверсионной электроаналитической химии // Заводская лаборатория. 1988. №2.