

Т.С. Ивонина, И.Е. Стась

Влияние условий электроконцентрирования на степень ингибирования сигнала бутиловым спиртом в методе инверсионной вольтамперометрии

Адсорбция на электроде поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), присутствующих в анализируемом образце, приводит к изменению величины аналитического сигнала и сдвигу потенциалов пиков определяемых элементов, а также к нарушению линейности градуировочных графиков [1], что зачастую делает невозможным проведение анализа методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Изучению адсорбции ПАОВ на ртутных электродах посвящено достаточно большое количество работ. В частности, Б.Б. Дамаскиным и Б.П. Афанасьевым изучена адсорбция алифатических спиртов на ртутном электроде [2–5]. Определены интервалы потенциалов электрода, при которых молекулы спиртов адсорбируются на ртути. Найдена зависимость степени заполнения поверхности от концентрации спирта, определены параметры ДЭС (двойной электрический слой): пси-прим потенциалы, емкость ДЭС, свободная энергия адсорбции и т.д. Однако эти данные получены из электрокапиллярных кривых или емкостных измерений, т.е. в потенциостатических условиях на капающем электроде.

М.А. Лошкарев и сотрудники опубликовали большое количество работ по влиянию ПАОВ на скорость реакции электролиза [6–7]. Влияние ПАОВ на кинетику электрохимических реакций объясняется тремя эффектами:

- блокировка поверхности электрода;
- смещение пси-прим потенциала;
- изменение свободной энергии адсорбции.

Большинство электродных процессов, используемых в методе ИВ для получения аналитического сигнала, лимитируются доставкой вещества к поверхности электрода. Регистрация сигнала происходит в потенциодинамическом режиме – при линейной развертке потенциала. При варьировании потенциала электрода изменяется и строение ДЭС. Поэтому должны изменяться и параметры адсорбции ПАОВ.

Влияние ПАОВ на скорость диффузионно-контролируемых процессов изучено мало. Лишь в работах аналитического характера получены зависимости тока анодного пика определя-

емого элемента от концентрации ПАОВ, найдена степень ингибирования процесса [8]. Для процессов, лимитируемых доставкой вещества к поверхности электрода, определяющим должен быть эффект блокировки поверхности, так как диффузионный ток пропорционален площади электрода. А степень заполнения поверхности электрода молекулами ПАОВ может зависеть от ряда факторов: потенциала электрода, природы и концентрации фонового электролита, температуры и т.д.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий электролиза, природы и концентрации фонового электролита на степень ингибирования аналитического сигнала свинца, кадмия и цинка в методе ИВ в присутствии бутилового спирта.

Экспериментальная часть. Исследования проводились на отечественном полярографе ПУ-1. Индикаторным электродом служил ртутно-плечный электрод, вспомогательным – хлорсеребряный электрод. Электронакопление проводили при потенциале -1.4 В в течение 60 сек. Скорость развертки потенциала – 60 мВ/с. В качестве исследуемых элементов были выбраны свинец, кадмий и цинк. Растворы металлов концентрацией 0.1М готовили растворением соответствующих солей в деминерализованной воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разбавлением исходных растворов. В качестве ПАОВ использовали бутиловый спирт.

Результаты и их обсуждение. Так как для процессов адсорбции определяющим эффектом ингибирования является эффект блокировки поверхности, то степень ингибирования ($I_0 - I_{\text{сн}} / I_0$, где I_0 – ток пика без добавки ПАВ; $I_{\text{сн}}$ – ток пика в присутствии бутанола) должна зависеть от концентрации и состава фонового электролита. Для проверки данного утверждения были выбраны три поверхностно-активных (KI, KCl, KBr) и три поверхностно-инактивных (KF, $K_2S_2O_8$, $KClO_4$) электролита различной концентрации.

Известно, что в присутствии поверхностно-активных веществ происходит уменьшение аналитического сигнала. На рисунке 1 пред-

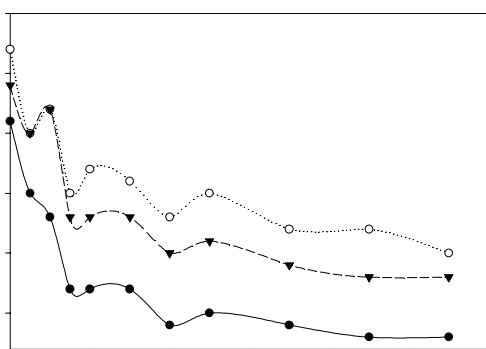


Рис. 1. Зависимость тока пика Pb, Cd и Zn от концентрации бутанола (0.1М KF).

Условия электролиза:

$$E_a = -1.4В, W = 60мВ/с, t = 60с,$$

$$C_{Pb}^{2+} = 2.5 \cdot 10^{-7} М, C_{Cd}^{2+} = 2.5 \cdot 10^{-7} М,$$

$$C_{Zn}^{2+} = 5 \cdot 10^{-7} М. 1 - Cd^{2+}, 2 - Zn^{2+}, 3 - Pb^{2+}$$

ставлена зависимость тока пика Pb, Cd и Zn от концентрации бутилового спирта на фоне 0.1М KF. Из данной зависимости видно, что при увеличении концентрации бутанола происходит постепенное уменьшение сигнала, причем степень уменьшения для исследуемых элементов различна.

На рисунке 2 представлены зависимости степени ингибирования сигналов Pb, Cd и Zn от концентрации бутилового спирта при трех концентрациях фонового электролита (KCl). Легко заметить, что максимальная величина степени ингибирования наблюдается при концентрации фона 0.1М, а минимальная – при 0.001М.

Известно, что бутанол адсорбируется в определенной области потенциалов ртутного электрода. При достаточно отрицательных и достаточно положительных потенциалах

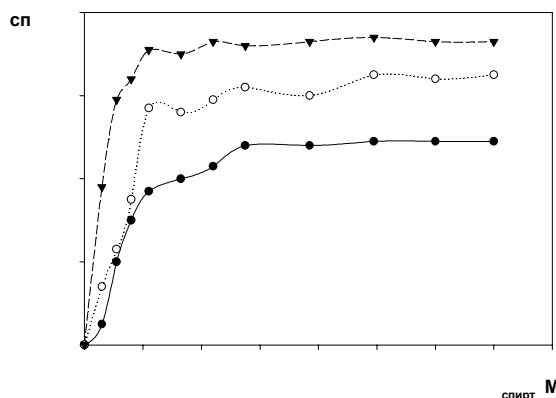


Рис. 2. Зависимость степени ингибирования свинца от концентрации бутилового спирта. Условия электролиза: фон KCl, $E_a = -0.9В$, $W = 60 мВ/с$, $t = 60с$, $C_{Pb}^{2+} = 1 \cdot 10^{-6} М$
1 – $10^{-1}М$ KCl, 2 – $10^{-2}М$ KCl, 3 – $10^{-3}М$ KCl

молекулы бутилового спирта десорбируются с поверхности ртути. При положительных потенциалах это связано с электростатическим отталкиванием диполя бутанола от поверхности, который обращен к ней своим положительным концом, а при отрицательных – вытеснением спирта из двойного электрического слоя диэлектриком, имеющим более высокое значение диэлектрической постоянной, т.е. водой. Поэтому следовало ожидать, что степень ингибирования аналитического сигнала будет зависеть от потенциала электролиза.

На рисунке 3 представлена зависимость степени ингибирования аналитического сигнала свинца от потенциала электролиза. Из рисунка видно, что наибольшая степень подавления процесса достигается при потенциале $-0.8В$, затем с увеличением отрицательного значения потенциала электролиза постепенно снижается и при потенциале $-1.4В$ имеет наименьшее значение. Уменьшение степени ингибирования аналитического сигнала свинца при сдвиге потенциала электролиза в отрицательную сторону объясняется тем, что величина адсорбции бутанола при потенциалах отрицательнее $-1.1В$ заметно уменьшается.

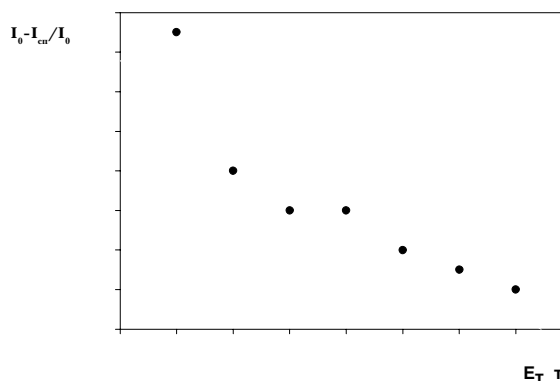


Рис. 3. Зависимость степени ингибирования аналитического сигнала свинца от потенциала электролиза. Условия электролиза: фон 0.1 М KCl, $C_{Pb}^{2+} = 1 \cdot 10^{-6} М$, $C_{спирт} = 4 \cdot 10^{-3} М$, $W = 60мВ/с$, $t = 60с$

Проведенные исследования зависимости степени ингибирования от времени электролиза показали, что при увеличении времени электроконцентрирования определяемых элементов на электроде степень ингибирования остается практически постоянной, что свидетельствует о том, что адсорбция ПАОВ и ионов фона на поверхности электрода протекает достаточно быстро и устанавливается ее стационарное значение.

Изучено влияние природы фонового электролита на степень подавления сигналов Pb, Cd и Zn бутанолом. Получены зави-

симости степени ингибирования сигналов исследуемых элементов от концентрации бутанола. Установлено, что для каждого элемента величина степени ингибирования различна. При увеличении концентрации спирта степень ингибирования увеличивается, достигая предельного значения, характерного для каждого элемента.

На рисунке 4 приведена зависимость степени ингибирования сигнала от концентрации бутанола на 0.1M KI. Легко заметить, что максимальная величина степени ингибирования наблюдается для цинка (0.9), а минимальная – для кадмия (0.3). Для свинца наблюдается среднее значение – 0.7. Предельное значение степени ингибирования для всех элементов достигается при концентрации спирта 1.2M.

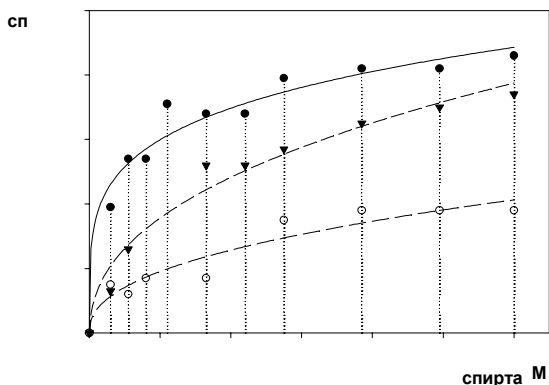


Рис. 4. Зависимость степени ингибирования сигнала от концентрации бутанола (0.1 M KI).

Условия электролиза: $E_{\text{э}} = -1.4 \text{ В}$, $W = 60 \text{ мВ/с}$, $t = 60 \text{ с}$, $C_{\text{Pb}^{2+}} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{Cd}^{2+}} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$
1 – Zn^{2+} , 2 – Pb^{2+} , 3 – Cd^{2+}

Известно, что при введении катионов кадмия в растворы KI пограничное натяжение ртути уменьшается, а в отсутствии ионов йода катионы кадмия не влияют на величину пограничного натяжения. Этот эффект можно объяснить только более специфической адсорбцией йодидных комплексов кадмия по сравнению с анионами йода, в результате этого сигнал кадмия на фоне KI ингибируется в наименьшей степени.

Аналогичная зависимость получена на 0.1 M KClO_4 (рис. 5). В данном случае наиболее сильно подавлялся сигнал свинца (0.6) и меньше всего кадмий (0.22).

Известно, что KClO_4 относится к поверхностно-инактивным электролитам, а KI – к поверхностно-активным, так как анионы йода способны специфически адсорбироваться на поверхности ртути. Поэтому строение ДЭС на границе Hg-раствор неодинаково в присутствии

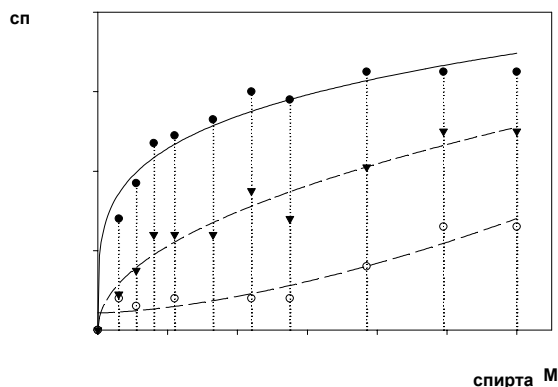


Рис. 5. Зависимость степени ингибирования сигнала от концентрации бутанола (0.1M KClO_4). Условия электролиза: $E_{\text{э}} = -1.4 \text{ В}$, $W = 60 \text{ мВ/с}$, $t = 60 \text{ с}$, $C_{\text{Pb}^{2+}} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{Cd}^{2+}} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$
1 – Pb^{2+} , 2 – Zn^{2+} , 3 – Cd^{2+}

этих электролитов, следовательно, различны и степени ингибирования процесса восстановления элементов бутиловым спиртом в присутствии KI и KClO_4 .

На рисунке 6 приведена зависимость степени ингибирования сигнала цинка от концентрации спирта на различных фонах. Из данной зависимости видно, что максимальное значение степени ингибирования сигнала цинка наблюдается на 0.1M KI, минимальное – на перхлорате калия.

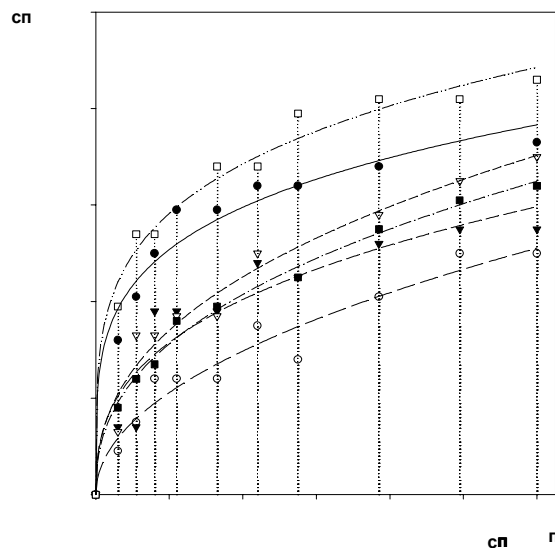


Рис. 6. Зависимость степени ингибирования сигнала Zn^{2+} от концентрации бутанола на различных фонах. Условия электролиза:

$E_{\text{э}} = -1.4 \text{ В}$, $W = 60 \text{ мВ/с}$, $t = 60 \text{ с}$, $C_{\text{Pb}^{2+}} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{Cd}^{2+}} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$
1 – KI, 2 – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3 – KCl, 4 – KBr, 5 – KF, 6 – KClO_4

Коэффициенты уравнения адсорбции Фрейндлиха ($y = ax^b$)

Элемент	a	b	R
Фон 0.1M KI			
Pb ²⁺	0.7380	0.4164	0.9868
Cd ²⁺	0.3803	0.4333	0.9613
Zn ²⁺	0.8562	0.2165	0.9836
Фон 0.1M KClO ₄			
Pb ²⁺	0.6741	0.2324	0.9843
Cd ²⁺	0.1778	0.5861	0.9450
Zn ²⁺	0.4684	0.4901	0.9760

Следовало ожидать примерно одинаковой зависимости степени ингибирования от концентрации бутанола на поверхностно-инактивных фонах, так как на отрицательно заряженной поверхности электрода преимущественно должны находиться ионы K⁺, т.е. строение ДЭС должно быть одинаковым. Наличие данных ионов в ДЭС должно препятствовать адсорбции бутанола, так как бутанол адсорбируется на поверхности ртути положительным концом диполя.

В случае поверхностно-активных электролитов адсорбция анионов фона должна была бы способствовать увеличению адсорбции бутанола вследствие электростатического притяжения положительного конца диполя к адсорбированным анионам фона. С другой стороны, специфическая адсорбция анионов могла вызвать стерические затруднения при адсорбции бутанола.

Максимально высокая степень ингибирования цинка на фоне KI, несмотря на его высокую поверхностную активность, может быть обусловлена стерическими затруднениями при восстановлении йодидных комплексов цинка, размеры которых существенно превосходят размеры, например, хлоридных комплексов.

Зависимости степени ингибирования сигналов от концентрации бутанола описываются уравнением адсорбции Фрейндлиха, которое описывает адсорбцию при средних степенях заполнения. В таблице 1 представлены коэффициенты уравнения для различных фоновых электролитов. Здесь y – степень ингибирования; x – концентрация бутанола. В зависимости от природы фона коэффициенты уравне-

ния изменяются. Зависят они также от природы элемента. Минимальные коэффициенты a наблюдаются для кадмия на всех фонах, при этом коэффициент b максимален.

В таблице 2 представлены данные по максимальной степени ингибирования сигналов Zn Pb и Cd на различных фонах. Из таблицы видно, что сигналы исследуемых элементов на разных фонах подавляются по-разному. Но из всех элементов в большей степени подавляется цинк. Из данных результатов четкой закономерности выявить не удалось. Очевидно, это связано с тем, что одновременно на величину аналитического сигнала проявляется действие сразу нескольких факторов. А именно: изменяется строение ДЭС, изменяются формы нахождения ионов в растворе и соответственно их коэффициенты диффузии.

Возможно, высокие значения степени ингибирования элементов на KF связаны с эффектом высаливания. Так как фторид-ионы наиболее гидратированы (по сравнению с другими галогенид-ионами), следовательно, они в большей степени способствуют уменьшению растворимости бутанола. При этом вероятность адсорбции спирта на поверхности электрода увеличивается.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Степень ингибирования сигналов элементов зависит от концентрации фоновых электролитов. Минимальное значение степени подавления проявляется для более разбавленных растворов.

2. Степень подавления существенно зависит от потенциала электролиза. При смещении по-

Таблица 2

Значения степени ингибирования сигналов на различных фонах

Элемент	Максимальная степень ингибирования (фон C = 0.1M)					
	K ₂ SO ₄	KClO ₄	KF	KCl	KBr	KI
Pb ²⁺	0.39	0.65	0.82	0.46	0.74	0.74
Cd ²⁺	0.28	0.26	0.53	0.42	0.16	0.42
Zn ²⁺	0.73	0.50	0.55	0.73	0.64	0.86

тенциала в область отрицательных значений степень ингибирования уменьшается.

3. Ингибирование сигналов различных элементов на одном и том же фоне выражено в разной степени. Изменение природы фона приводит к изменению степени подавления сигнала.

4. Зависимость от природы фона носит сложный характер, что обусловлено действием нескольких факторов в присутствии ПАОВ.

5. Максимальные степени ингибирования сигналов элементов наблюдаются в присутствии поверхностно-активных электролитов.

Литература

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М., 1988.
2. Дамаскин Б.Б., Афанасьев Б.П. Современное состояние теории влияния адсорбции органических веществ на кинетику электрохимических реакций // Электрохимия. 1977. №8.
3. Афанасьев Б.Н., Авилова Г.И. и др. Изучение кинетики электровосстановления катионов в области высоких заполнений поверхности ртутного электрода молекулами адсорбата // Украинский журнал химии. 1978. №2.
4. Дамаскин Б.Б., Батурина О.А., Емец В.В. Адсорбционное поведение молекул н-бутанола на отрицательно заряженной поверхности электродов из Hg, Ga, сплавов In-Ga, Tl-Ga // Электрохимия. 1999. №1.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., 1968.
6. Лошкарев М.А., Данилов Ф.И., Боль Р.Е., Сечин Л.Г. Влияние природы и степени заполнения органического адсорбата на кинетику электрических процессов // Электрохимия. 1977. №4.
7. Лошкарев М.А., Лошкарев Ю.М., Кудина И.П. Некоторые закономерности влияния ПАВ на электродные процессы // Электрохимия. 1977. №5.
8. Лошкарев Ю.М. Эффекты влияния ПАВ на электровосстановление ионов металлов и их использование в полярографии // Журнал аналитической химии. 1993. №6.