

О.П. Михайлова, И.Е. Стась
**Устранение мешающего влияния
мицеллообразующих ПАВ путем
их фотодеструкции в инверсионном
вольтамперометрическом
определении ионов Pb (II) и Cd (II)**

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) широко применяется в анализе природных и сточных вод [1]. При определении тяжелых металлов данным методом существенной помехой является адсорбция органических веществ, присутствующих в анализируемом растворе, на поверхности индикаторных электродов [2]. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбируясь на поверхности электрода, могут затруднять доставку к нему вещества, оказывая тормозящее влияние на электрохимическую реакцию, и образовывать с определяемыми элементами неэлектроактивные комплексы [3], приводя к нелинейному соотношению между током и концентрацией [4].

С целью устранения мешающего влияния растворенных органических веществ применяют различные способы пробоподготовки, например, химическую минерализацию, электрохимическую обработку проб [2, 5]. В последнее время все большее внимание уделяется фотохимическому способу подготовки воды и других объектов анализа путем облучения анализируемого раствора ультрафиолетовым светом (УФО) в присутствии фотоактивных веществ [6–8]. Налажен серийный выпуск вольтамперометрических анализаторов с УФО-пробоподготовкой, аттестован ряд методик. Однако, проводя анализы жидкой фазы снеговых проб с применением УФО [9–10], мы столкнулись с невозможностью сигналов тяжелых металлов и их нестабильностью при длительном облучении, что искажало правильность определения. Поскольку в указанных случаях природа и количество присутствующих в анализируемом растворе ПАВ не были известны, то представляло интерес выяснить, каким образом время УФО влияет на растворы, содержащие известное количество определенного ПАВ. Поэтому нами были проведены исследования по изучению зависимости величины аналитических сигналов в методе ИВ от времени УФО на модельных системах с целью выбора оптимального времени облучения.

В качестве объекта исследования были выбраны два элемента – Pb и Cd, которые чаще всего анализируются методом ИВ. В качестве

ПАВ был выбран лаурилсульфат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$), широко применяемый при изготовлении моющих средств и косметических препаратов. Поэтому он практически всегда содержится в сточных водах. Лаурилсульфат натрия (ЛСNa) является мицеллообразующим анионоактивным ПАВ. Адсорбируясь на границе раздела фаз, поверхностно-активные анионы придают ей отрицательный заряд. ЛСNa концентрируется на поверхности электрода вследствие действия сил специфической адсорбции, поэтому его адсорбция происходит и при отрицательных зарядах электрода.

Экспериментальная часть. Исследования проводили на полярографе ПУ-1. В качестве регистрирующего устройства использовали двухкоординатный потенциометр ENDIM 622-01. Электрохимическая ячейка представляла собой кварцевый стаканчик с фторопластовой крышкой, в которой крепились электроды. Индикаторным электродом служил ртутно-пленочный электрод ($S = 0,3 \text{ см}^2$) на серебряной подложке, вспомогательным – хлорсеребряный.

Стандартные растворы исследуемых элементов концентрацией 0,1М готовили растворением соответствующих солей в деминерализованной воде. Растворы более низкой концентрации ($C = 1 \times 10^{-4} \text{ М}$) готовили путем последовательного разбавления исходных растворов. В качестве фоновых электролитов были выбраны 0,1 М растворы Na_2SO_4 и HCOOH . Растворы ЛСNa готовили растворением навески соли в деминерализованной воде.

Электроконцентрирование ионов свинца и кадмия на электроде проводили при потенциале $-0,9\text{В}$ в течение 60 сек. Анодные вольтамперограммы растворения амальгамы свинца и кадмия регистрировали при скорости развертки потенциала 60 мВ/сек.

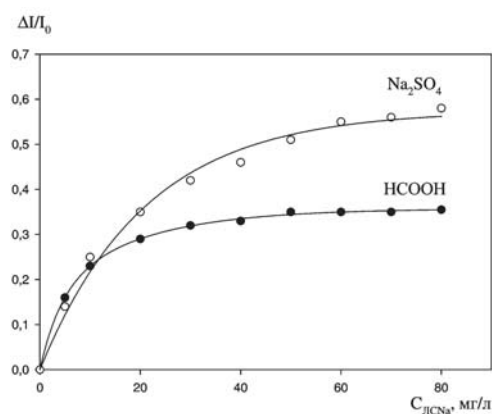
Для УФО облучения анализируемого раствора использовали ртутную лампу ДРЛ-250, мощностью 20 Вт и резонансной линией излучения, равной 190 нм, т.е. соответствующей длине волны, поглощаемой С–С связью органических молекул. Изучение кинетики процесса разрушения ПАВ под действием УФО проводили следующим

образом. Анализируемый раствор продували газообразным азотом для удаления растворенного кислорода и регистрировали 3–5 вольтамперограмм свинца и кадмия (без добавки ПАВ). Затем вводили в раствор определенное количество ПАВ и снова регистрировали аналитические сигналы указанных элементов, которые уменьшались в присутствии ЛСNa, в тем большей степени, чем выше была его концентрация. Далее стаканчик с анализируемым раствором помещали на расстоянии 15 см от ртутной лампы и облучали раствор в течение 5 мин. После облучения регистрировали 3–5 вольтамперограмм и снова подвергали раствор облучению. Аналогичные измерения проводили в течение 30–40 мин с интервалом в 5 мин.

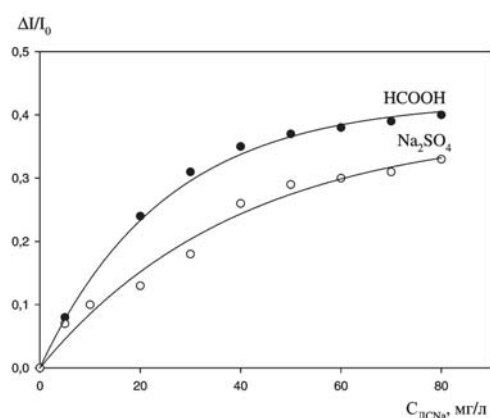
Результаты и их обсуждение. Изучено влияние адсорбции ионов лаурилсульфата на величину тока окисления амальгамы определяемого иона (тока пика I_p) при использовании фотоактивных фоновых электролитов (Na_2SO_4 , HCOOH). Полученные результаты были представлены в виде зависимости относительного понижения тока пика определяемого элемента (степени подавления) от концентрации ПАВ. За степень подавления сигнала принимали величину $(I_{\text{ЛСNa}} - I_0)/I_0 = \Delta I/I_0$, где I_0 и $I_{\text{ЛСNa}}$ – токи анодных пиков в чистом фоне и с добавкой ПАВ соответственно.

На рисунке 1 представлены зависимости степени подавления аналитических сигналов Pb и Cd ($C_{\text{Me}} = 4 \cdot 10^{-7}$ М) от концентрации лаурилсульфата при использовании указанных фоновых электролитов. С увеличением концентрации ПАВ степень подавления тока пиков изученных элементов возрастала. Максимальное значение $\Delta I/I_0$ зависело от природы деполяризатора и фонового электролита. Так, на фоне $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ степень подавления сигнала Pb оказалась существенно выше ($\Delta I/I_{0\text{max}} = 58\%$), чем для Cd ($\Delta I/I_{0\text{max}} = 33\%$). При использовании в качестве фона $0,1\text{M HCOOH}$ сигналы Pb и Cd подавлялись примерно в равной степени ($\Delta I/I_{0\text{max}} = 35\text{--}40\%$).

УФ облучение $0,1$ М раствора Na_2SO_4 , содержащего 80 мг/л ЛСNa, привело лишь к частичному восстановлению сигналов исследуемых элементов ($\Delta I/I_0 = 15\text{--}20\%$). Зависимость относительного изменения тока от времени УФ облучения проходила через максимум при $t = 30$ мин. Дальнейшее облучение вызывало уменьшение сигнала Cd до исходного значения (т.е. до значения сигнала, подавленного ПАВ); пик Pb уменьшался не так значительно (рис. 2). На фоне $0,1\text{M HCOOH}$ в присутствии ЛСNa УФ облучение приводило к полному



а



б

Рис. 1. Зависимость степени подавления сигналов Pb (а) и Cd (б) от концентрации ПАВ при использовании в качестве фона $0,1$ М Na_2SO_4 и $0,1\text{M HCOOH}$ ($E_0 = -0,9$ В, $t_0 = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{\text{Me}} = 4 \cdot 10^{-7}$ М)

восстановлению аналитических сигналов Pb и Cd. Зависимость относительного изменения тока пика определяемых элементов от времени УФ облучения носила сложный характер: на кривых наблюдались 1–2 ярко выраженных максимума, причем в точках максимума величина сиг-

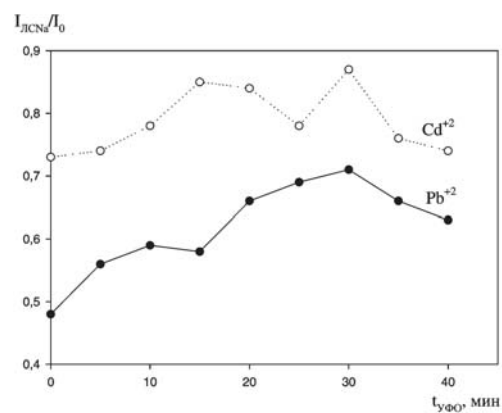


Рис. 2. Зависимость относительной величины тока анодных пиков от времени УФ облучения (фон $0,1$ М Na_2SO_4 , $C_{\text{ЛСNa}} = 80$ мг/л, $C_{\text{Me}} = 4 \cdot 10^{-7}$ М, $E_0 = -0,9$ В, $t_0 = 60$ с, $W = 60$ мВ/с)

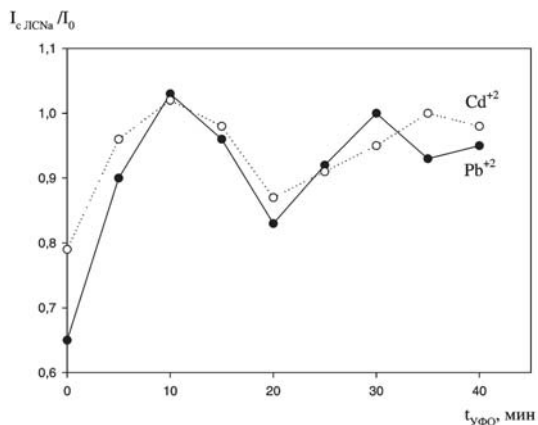


Рис. 3. Зависимость относительной величины тока анодных пиков от времени УФО (фон 0,1М НСООН $C_{ЛС} = 30$ мг/л, $C_{Ме} = 4 \cdot 10^{-7}$ М, $E_0 = -0,9$ В, $t_0 = 60$ с, $W = 60$ мВ/с)

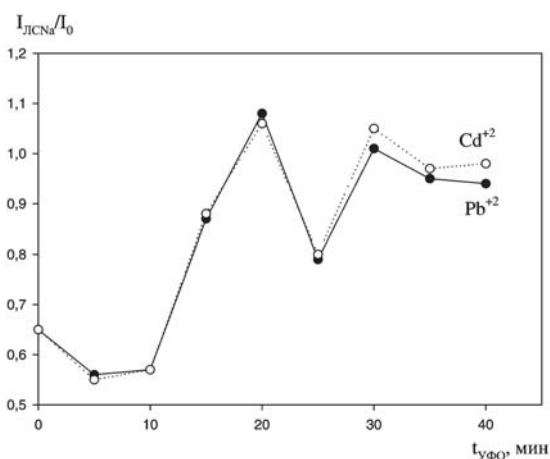


Рис. 4. Зависимость относительной величины тока анодных пиков от времени УФО (фон 0,1М НСООН $C_{ЛС} = 70$ мг/л, $C_{Ме} = 4 \cdot 10^{-7}$ М, $E_0 = -0,9$ В, $t_0 = 60$ с, $W = 60$ мВ/с)

налов не только восстанавливалась, но и на 5–10% превышала величину сигнала до введения ПАВ (рис. 3–4).

Положение максимумов на кривой $I_{отн} - t$ зависело от концентрации ПАВ. При увеличении концентрации ЛСNa с 30 до 70 мг/л время достижения первого максимума тока увеличивалось с 10 до 20 мин. При дальнейшем облучении раствора наблюдался заметный спад тока, и сигналы определяемых элементов в большинстве случаев оставались несколько меньше своих исходных значений (до введения ПАВ).

Причиной спада тока пика определяемых элементов при длительном облучении раствора может быть адсорбция на поверхности электрода продуктов фотолиза, а также образование комплексов определяемых элементов с продуктами фотолиза. Кроме того, фотохимические

процессы могут приводить к изменению рН раствора, причем рН раствора должен изменяться во времени вследствие медленного протекания фотохимических реакций, а ток анодных пиков ионов Pb(II) и Cd(II) сложным образом зависит от кислотности среды. Экстремальная зависимость тока пика от времени УФО, очевидно, связана с одновременным действием всех перечисленных факторов.

В литературе по применению УФО в методе ИВ постулируется факт полной деструкции ПАВ, доказательством которой считается полное восстановление величины аналитического сигнала [6–8], лишь в [8] приводятся УФ спектры раствора, содержащего ПАВ, до облучения и после него. Показано исчезновение на спектре облученного раствора полос поглощения, соответствующих введенному ПАВ.

Поскольку ЛСNa является мицеллообразующим ПАВ, а использованные его концентрации в растворе находились на уровне ККМ [11], что проявлялось в видимой мутности раствора, были проведены исследования по измерению величины светопропускания 0,1 М раствора НСООН в зависимости от времени УФО при различных концентрациях ЛСNa в интервале 50–500 мг/л. При увеличении концентрации ПАВ в растворе светопропускание уменьшалось. Заметное помутнение раствора наблюдалось при концентрации ЛСNa 250–500 мг/л и за 30 мин. При УФО происходило увеличение пропускания лишь на 8–20%, что свидетельствует о неполной деструкции ПАВ под действием ультрафиолета. При $C_{ЛС} = 50-100$ мг/л, т.е. в области концентраций, использованных в ИВ анализе, растворы проявляли слабую мутность ($T = 80-90\%$) и УФО приводило к возрастанию светопропускания до 95–100%, что является косвенным подтверждением деструкции ПАВ в растворе. Представленные на рисунке 5 кривые свидетельствуют о том,

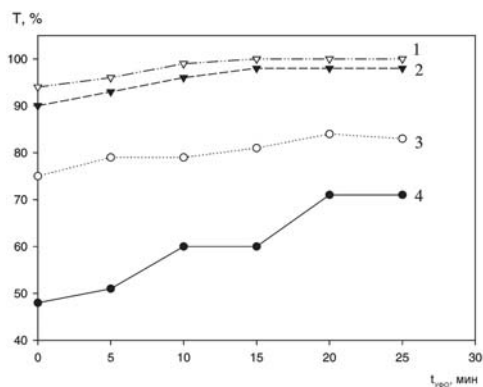


Рис. 5. Зависимость светопропускания 0,1 М раствора НСООН с добавками ЛСNa от времени УФО. $C_{ЛСNa}$, мг/л : 50 (1), 100 (2), 250 (3) и 500 (4)

что при более высоких концентрациях ЛСNa необходимо либо более длительное облучение, либо более высокая концентрация фотоактивного вещества, т.е. HCOOH.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена зависимость степени подавления аналитического сигнала в присутствии ПАВ от природы определяемого элемента и фонового электролита. Показано, что интенсивное УФ облучение вызывает в течение 10–

30 мин разрушение поверхностно-активных веществ, как в объеме раствора, так и на поверхности электрода, что выражается увеличением аналитического сигнала и уменьшением мутности раствора. Однако сложный характер зависимости тока пика определяемого элемента от времени УФО может приводить к искажению правильности аналитического определения и в каждом конкретном случае необходим выбор оптимального времени УФО.

Литература

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М., 1988.
2. Захарова Э.А. Инверсионная вольтамперометрия. Томск, 1985.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1983.
4. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М., 1983.
5. Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н. Электрохимическая активация водных сред как основа пробоподготовки в инверсионно-вольтамперометрическом анализе объектов окружающей среды // Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии: Мат. симп. Томск, 2000.
6. Волкова В.Н., Захарова Э.А., Хустенко Л.А. Выбор условий и оценка метрологических характеристик определения тяжелых металлов в природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии с УФ облучением // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. Вып. 2.
7. Захарова Э.А., Волкова В.Н., Даниэль Л.Я. Фотохимическая подготовка проб при анализе вод на содержание тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии с УФ облучением // Заводская лаборатория. 1987. №9.
8. Хустенко Л.А., Захарова Э.А., Фоминцева Е.Е., Иванов Ю.А. Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. 1991. №8.
9. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Букина А.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в жидкой фазе снеговых проб с применением ультрафиолетового облучения // Известия АГУ. 1999. №3.
10. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств свинца и меди в снеговых водах при обработке проб высокочастотным электромагнитным полем // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. №7.
11. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.