

УДК 541.13:547.534

Н.А. Орехова, Б.П. Шипунов

**Изучение кинетики изменения аналитического сигнала под действием лазерного излучения в методе инверсионной вольтамперометрии**

**Введение.** В последние годы внедрение лазерной техники во все отрасли народного хозяйства значительно расширилось. Следует отметить, что исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом представляют исключительно большой интерес. Если по физическим свойствам лазерного излучения и физическим моделям его действия на вещество можно найти обобщающую литературу, то химизм процесса мало изучен. В работе [1] был продемонстрирован впервые обнаруженный эффект нетермического лазерного воздействия в случае инверсионно вольтамперометрического определения свинца в присутствии бутилового спирта. Доказательство самого факта нетермического воздействия было очевидным, однако необходимо было изучить как влияние других ингибиторов, так и кинетику изменения сигнала. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение влияния лазерного излучения на кинетику процессов десорбции и последующей ресорбции поверхностно активных веществ (ПАВ) анионного типа с поверхности электрода. Это позволило также выявить влияние природы адсорбента на эффективность лазерного воздействия. В продолжение экспериментов, результаты которых приведены в [1], в качестве электроактивного вещества был взят тот же объект инверсионной вольтамперометрии: свинец.

**Методика эксперимента.** Исследования проводились с помощью полярографа ПУ-1 в режиме вольтамперометрии с предварительным накоплением. В качестве рабочего использовался ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке диаметром 4 мм. Конструктивно L-образный электрод был выполнен таким образом, что рабочая поверхность располагалась в торце короткой части и при погружении электрода в раствор ориентировалась перпендикулярно лучу лазера. Ртутная пленка наносилась электрохимически из насыщенного раствора нитрата ртути(II). Толщина ее составляла 5 мкм. Вспомогательным служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Ячейка представляла из себя прямоугольную кювету из оптического стекла, во фторопластовую

крышку которой монтировались электроды и трубка для подвода газообразного азота. Лазерное излучение через стенку кюветы направлялось на электрод перпендикулярно его поверхности. Расстояние от источника излучения до электрода выбиралось таким образом, чтобы диаметр лазерного пучка практически точно соответствовал диаметру электрода. В этом случае плотность энергии соответствовала величине, измеренной с помощью ИМО-2 – измерителя мощности лазерного излучения. В качестве источника излучения использовался терапевтический лазер «ЛАЗТЕР-05» мощностью 4 мВт. Время и потенциал электронакопления, скорость развертки оставались во всех экспериментах постоянными и составляли, соответственно: 60 с, 1.2 В, 50 мВ/с. Ранее было показано, что эффективность лазерного воздействия возрастает с уменьшением концентрации фонового электролита. Поэтому все эксперименты проводились на фоне перхлората калия концентрацией  $10^{-4}$  моль/л. В качестве ПАВ была выбрана натриевая соль бензолсульфокислоты, т.е. ПАВ анионного типа. Последовательность эксперимента выглядела следующим образом. В ячейку наливался электролит, помещались электроды и путем барботирования азотом удалялся кислород. Ячейка подключалась к полярографу и измерялась линия остаточного тока – фоновая линия. После получения ее устойчивого значения в раствор вводился раствор соли свинца в концентрации, достаточной для получения сигнала необходимой для минимизации ошибок величины. После получения устойчивого сигнала добавлялся раствор ПАВ до концентрации, которая соответствовала подавлению исходного сигнала свинца примерно в два раза. Затем на поверхность рабочего электрода направлялся луч лазера и проводилось последовательное измерение анодных токов растворения. Для сопоставления результатов разных экспериментов сравнение величин сигналов проводилось в относительных величинах, а именно: величину сигнала до добавления ПАВ принимали за базовое значение приравняв к единице. Остальные значения, сопоставленные с базовой величиной, служили основой для построения кинетической

кривой нарастания сигнала. После прекращения увеличения сигнала, т.е. получения предельного значения, лазер выключался и проводились аналогичные наблюдения за процессом релаксации сигнала, также к некоторому стационарному значению. Полученные кинетические зависимости обрабатывались с целью получения уравнений аппроксимации и нахождения их параметров.

Кинетика нарастания аппроксимировалась уравнением вида:

$$Y = Y_0 + a \times (1 - e^{-bt}),$$

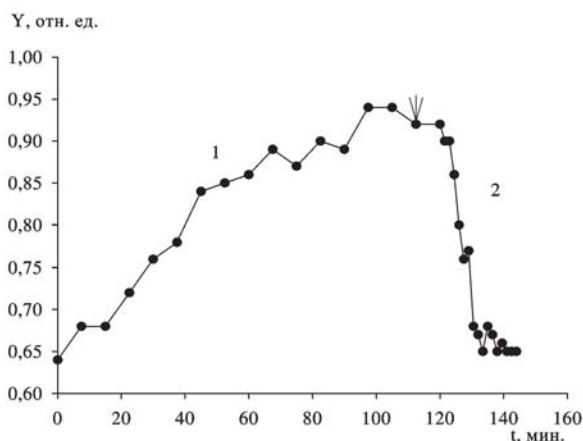
где  $Y$  – текущее значение относительной величины сигнала для данного элемента;  $Y_0$  – значение сигнала после добавления ПАВ;  $a$  – асимптотическое увеличение сигнала под действием излучения;  $b$  – скорость нарастания;  $t$  – текущее время.

Кинетика релаксации описывалась уравнением вида:

$$Y^* = Y_0^* + a^* e^{-b^*t},$$

где  $Y^*$  – текущее значение относительной величины сигнала для данного элемента;  $Y_0^*$  – асимптотическое значение сигнала, при  $t$  равно  $\infty$ ;  $a^*$  – максимальное уменьшение сигнала;  $b^*$  – скорость релаксации.

**Обсуждение результатов.** На рисунке приведены кинетические кривые нарастания и релаксации аналитического сигнала для свинца. При сопоставлении с результатами экспериментов, приведенных в [1], обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на анионный характер ПАВ, которое должно слабее сорбироваться при отрицательных потенциалах накопления, эффективность ингибирующего действия аниона бензолсульфокислоты больше почти на полтора порядка, чем бутилового спирта. Это можно объяснить тем, что сорбция на поверхности ртутно-пленочного электрода как в случае бутанола, так и в случае аниона бензолсульфокислоты происходит за счет углеводородного радикала. Поэтому большая площадь ароматического радикала позволяет аниону не только блокировать большую удельную поверхность, но и, вследствие большей электрической емкости  $\pi$ -электронов ароматического кольца, способствует удерживанию его на поверхности при отрицательных потенциалах накопления. Приведенный график нарастания и релаксации достаточно ярко демонстрирует асимметричность скорости процессов десорбции и ресорбции. По-видимому, это связано с различной энергетикой рассматриваемых процессов. Известно [3], что адсорбция ПАВ на поверхности ртутного электрода энергетически



Кинетические кривые нарастания (1) и спада (2) сигнала соответственно при включении и выключении лазерной засветки.

Стрелкой отмечен момент выключения лазера.  
 $C(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C(\text{KClO}_4) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  
 $C(\text{ПАВ}) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Значения коэффициентов в кинетических уравнениях для нарастания  $Y = Y_0 + a(1 - e^{-bt})$  и релаксации  $Y^* = Y_0^* + a^* e^{-b^*t}$  сигнала во времени.  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{\text{KClO}_4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{\text{ПАВ}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$Y_0$	$a$	$Y_0 + a$	$b, \text{ мин}^{-1}$	Коэффициент корреляции
0,61	0,48	1,09	0,01	0,9506
$Y_0^*$	$a^*$	$Y_0^* + a^*$	$b^*, \text{ мин}^{-1}$	Коэффициент корреляции
0,60	0,34	0,94	0,08	0,9946

чески выгодна. Однако при этом уменьшается диэлектрическая проницаемость среды в двойном слое, поскольку дипольный момент органической молекулы меньше, чем консолидированный дипольный момент для частично структурированной воды. Полевое «вытягивание» молекул ПАВ с поверхности электрода происходит примерно в 5 раз медленнее, чем их возвращение. Это свидетельствует о том, что тепловой фактор значительно существеннее, чем энергия электростатического взаимодействия.

Механизм десорбирующего действия лазерного излучения можно объяснить исходя из того факта [2], что осциллирующее электрическое поле лазерного излучения когерентно взаимодействует с электрическим полем двойного электрического слоя (ДЭС), таким образом, чтобы энергия этого взаимодействия была максимальной. Наибольшая величина энергии реализуется при максимальном значении диэлектрической проницаемости ДЭС. Следовательно, перестройка и (или) изменение состава ДЭС энергетически выгодны.

## Литература

1. Бондарь Т.А., Шипунов Б.П. Эффект лазерно-индуцированной десорбции в инверсионной вольтамперометрии // Известия АГУ. 2000. №3(17).
2. Eberio D. Bidoia, Frank McLarnon, Elton J. Cairns. Investigation of anion absorption on platinum electrodes in aqueous media by probe beam deflection // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2000. №482.
3. Майрановский С.Г. Полярографическое изучение адсорбируемости ацетофенона на ртутном электроде из водных растворов хлорида бария // Электрохимия. 1991. №8.