

И.Е. Стась, И.Н. Паутова

Изучение влияния состава раствора на величину адсорбции ионов цинка на поверхности тефлона методом инверсионной вольтамперометрии

Для определения содержания ионов в пробе на уровне 10^{-6} моль/л и менее широко используют метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) благодаря его высокой чувствительности, экспрессности и относительной простоте аппаратуры. Именно для этого метода изменение концентрации определяемых элементов вследствие адсорбционно-десорбционных процессов является значимой величиной, так как при работе с концентрациями на уровне $n \cdot 10^{-7}$ моль/л в анализируемом растворе находится $n \cdot 10^{-9}$ моль вещества (при объеме анализируемой пробы 10–20 мл), в то время как адсорбция ионов составляет $n \cdot 10^{-10}$ моль/см².

В литературе отмечалось, что стекло не является подходящим материалом для работы с очень разбавленными растворами, так как с одной стороны, из стекла выделяются ионы щелочных металлов, а с другой стороны, компоненты раствора способны сами адсорбироваться на поверхности стекла, в результате чего их концентрация в растворе уменьшается. Указанные явления могут приводить к ошибкам аналитического определения.

Наши предыдущие исследования [1] показали, что величина аналитического сигнала существенно зависит от материала, из которого изготовлена электрохимическая ячейка. Различие в величине аналитических сигналов свинца, кадмия и цинка в стеклянной и тефлоновой ячейках доказывает, что адсорбция ионов определяемых элементов протекает на поверхности стекла и политетрафторэтилена (тефлона), причем выражена в неодинаковой степени для разных ионов и поверхностей.

Согласно литературным данным [2, с. 184; 3], поверхность стекла в водных растворах заряжена отрицательно вследствие поверхностной диссоциации силанольных групп [4, с. 140], а поверхность тефлона приобретает отрицательный заряд за счет диссоциации карбоксильных групп, которые остаются на поверхности после процесса полимеризации [5]. Поэтому стекло и тефлон способны адсорбировать катионы.

Так как в методе ИВА аналитическое определение ионов тяжелых металлов (ТМ) проводят при их совместном присутствии, то первоначально исследования проводились в условиях

одновременного нахождения свинца, кадмия и цинка в растворе. Чтобы установить, в какой мере адсорбция исследуемых элементов проявляется на поверхностях различной природы, был проведен следующий эксперимент. Регистрировали аналитические сигналы ТМ в ячейке из одного материала, а затем переливали раствор в ячейку из другого материала и также регистрировали аналитические сигналы при неизменных условиях эксперимента. Было установлено, что при переливании раствора из стеклянной ячейки в тефлоновую (и наоборот) происходит изменение регистрируемых сигналов, причем зависимость неоднозначна, что, очевидно, можно объяснить конкурентной адсорбцией определяемых ионов как на стенках тефлоновой, так и стеклянной ячеек. Результаты эксперимента приведены на рисунке 1, из которого видно, что ионы цинка преимущественно адсорбируются на поверхности тефлона (сигнал в тефлоновой ячейке в 2–3 раза меньше, чем в стеклянной), ионы кадмия преимущественно на поверхности стеклянной ячейки (сигнал в стеклянной ячейке в 1,1 раза больше, чем в тефлоновой). Однозначной зависимости для свинца не установлено. В дальнейшем исследовании проводили при индивидуальном присутствии ионов цинка в растворе. Выбор элемента обусловлен его высокой адсорбционной способностью на поверхности политетрафторэтилена.

А). Стекло → Тефлон	Б). Тефлон → Стекло
I эксперимент Стеклянная ячейка $I_{Pb^{+2}} = 2,32$ мкА $I_{Cd^{+2}} = 1,73$ мкА $I_{Zn^{+2}} = 1,31$ мкА	I эксперимент Тефлоновая ячейка $I_{Pb^{+2}} = 1,81$ мкА $I_{Cd^{+2}} = 2,74$ мкА $I_{Zn^{+2}} = 0,48$ мкА
↓	↓
I эксперимент Тефлоновая ячейка $I_{Pb^{+2}} = 1,62$ мкА $I_{Cd^{+2}} = 1,74$ мкА $I_{Zn^{+2}} = 0,15$ мкА	I эксперимент Стеклянная ячейка $I_{Pb^{+2}} = 1,04$ мкА $I_{Cd^{+2}} = 1,72$ мкА $I_{Zn^{+2}} = 0,43$ мкА

Рис. 1 Схема изменения величины аналитического сигнала ионов свинца, кадмия и цинка вследствие адсорбции на стенках электрохимической ячейки ($E_0 = -1,3$ В; $t_0 = 60$ с; $W = 60$ мВ/с; $C_{Pb^{+2}} = C_{Cd^{+2}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $C_{Zn^{+2}} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; фон КСI 0,01 моль/л)

Методика эксперимента не отличалась от описанной в [6]. Единственное отличие заключалось в том, что адсорбент использовался не в виде стружки, а в виде гладких колечек площадью 0,95 см² каждое.

Так как адсорбция является диффузионно-контролируемым процессом, в результате которого устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие [4], то были проведены эксперименты по определению времени установления адсорбционного равновесия, контролируемого как установление стационарного значения сигнала цинка. О времени установления адсорбционного равновесия судили по зависимости тока анодного пика цинка от времени регистрации вольтамперограмм. На рисунке 2 представлены кинетические кривые, из которых следует, что равновесное значение адсорбции ионов цинка на поверхности политетрафторэтилена устанавливается в течение получаса. При этом сигнал цинка уменьшается практически вдвое. Интересен факт, что при использовании в качестве адсорбента тефлоновой стружки равновесное значение адсорбции устанавливалось за 5 мин [6]. Очевидно, это было связано, с одной стороны, с изменением гидродинамического режима перемешивания раствора в присутствии измельченного адсорбента, а с другой стороны, преимущественной адсорбцией ионов ТМ на внешней поверхности тефлоновой стружки. При адсорбции на стенках ячейки, по-видимому, задействована и внутренняя поверхность тефлона (поровое пространство, неровности, связанные с механической обработкой).

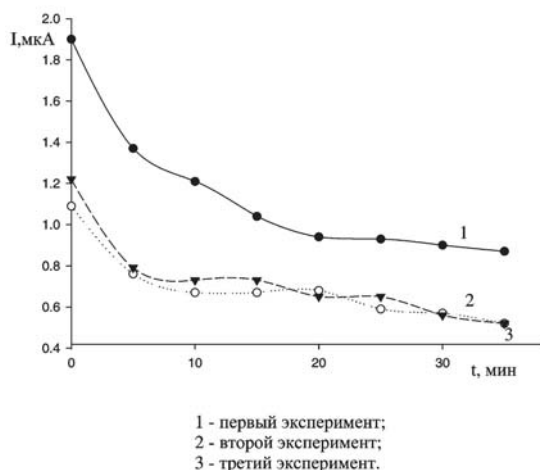


Рис. 2. Кинетическая кривая аналитического сигнала цинка в тефлоновой ячейке ($E_s = -1,3$ В; $t_s = 60$ с; $W = 60$ мВ/с; $C_{Zn^{+2}} = 5 \times 10^{-7}$ моль/л; фон КСI 0,01 моль/л)

Доказательством слабой адсорбции цинка на поверхности стекла является то, что при прове-

дении анализа в стеклянной ячейке изменения аналитического сигнала цинка во времени не наблюдалось. Поэтому чтобы избежать одновременной адсорбции определяемого элемента на поверхности материала ячейки и на поверхности добавляемого адсорбента, исследования по адсорбции цинка на тефлоне проводили в стеклянной ячейке, где адсорбция цинка минимальна.

Концентрация фоновых электролитов, применяемых в методе ИВА, составляет обычно 0,01 М – 1 М, что на несколько порядков больше концентрации определяемых ионов. Поэтому в системе фон – определяемый ион – адсорбент протекает конкурирующая адсорбция катионов ТМ и катионов фона. Подтверждением этого служит представленная на рисунке 3 зависимость аналитического сигнала цинка от площади поверхности адсорбента при различной концентрации фонового электролита. С увеличением концентрации хлорида калия адсорбционные центры преимущественно заполняются ионами калия, что приводит к уменьшению величины адсорбции ионов цинка.

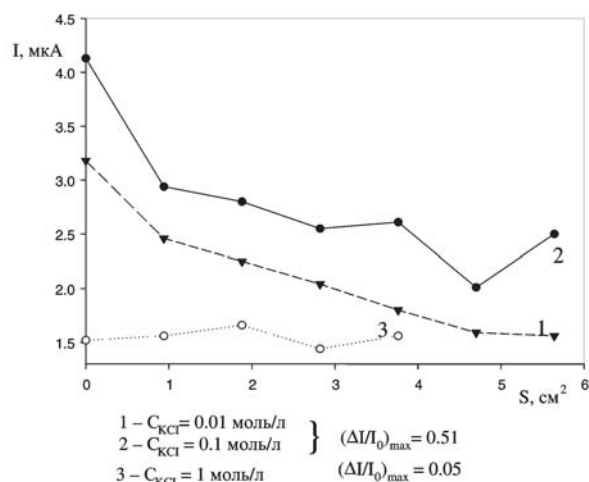


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала цинка от площади поверхности адсорбента при различной концентрации фонового электролита КСI ($E_s = -1,3$ В; $t_s = 60$ с; $W = 60$ мВ/с; $C_{Zn^{+2}} = 5 \times 10^{-7}$ моль/л)

Однако и сам аналитический сигнал определяемого элемента имеет минимальное значение при наибольшей концентрации фонового электролита, что обусловлено уменьшением коэффициента диффузии ионов исследуемого элемента (связанного с коэффициентом активности данного иона [7, с. 151]) при увеличении ионной силы раствора. Кроме того, при увеличении концентрации фона происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя, что затрудня-

ет подход катионов цинка к поверхности электрода [2]. В связи с этим в дальнейшем все исследования проводили в растворе с концентрацией фонового электролита 0,01 М.

Интересно, что установленные зависимости величины аналитического сигнала цинка от концентрации фонового электролита в стеклянной и тefлоновой ячейках носят противоположный характер (рис. 4). При концентрации фона, равной 1 моль/л, когда адсорбция ионов цинка подавлена, сигналы цинка в тefлоновой и стеклянной ячейках практически равны. В более разбавленных фонах возрастает роль адсорбционных явлений, и аналитический сигнал определяемого элемента в тefлоновой ячейке уменьшается. В стеклянной же ячейке, где роль адсорбционных явлений невелика, увеличение сигнала в более разбавленных фонах является следствием возрастания коэффициента диффузии и увеличения «размытости» ионной обкладки двойного электрического слоя, что облегчает проникновение ионов деполаризатора к поверхности электрода.

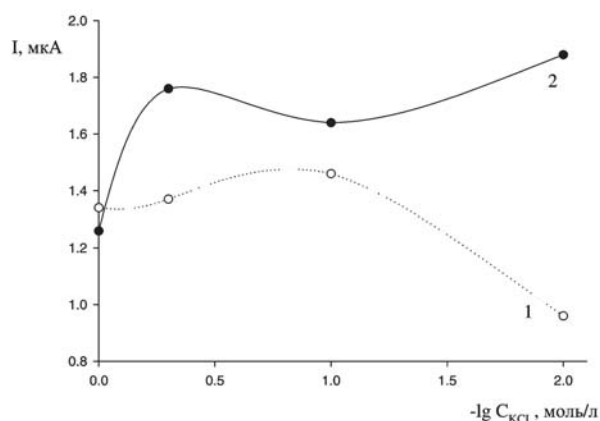


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала цинка от концентрации фонового электролита KCl: 1 – в тefлоновой ячейке; 2 – в стеклянной ячейке ($E_0 = -1,3$ В; $t_0 = 60$ с; $W = 60$ мВ/с; $C_{Zn^{+2}} = 5 \times 10^{-7}$ моль/л)

Величина адсорбции определяемого элемента зависит не только от концентрации фонового электролита, но и от природы катиона фона. В нашей работе были использованы хлориды лития, натрия аммония и калия. Как известно, данные катионы по адсорбционной способности располагаются в следующий ряд: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$, что связано с уменьшением степени их гидратации, препятствующей адсорбции [2, 3]. Основным отличием ионов калия, входящих в рассматриваемый ряд, является их отрицательная гидратация в водных растворах [8].

Следовательно, в результате конкуренции величина адсорбции ионов цинка при переходе от

хлорида лития к хлориду калия должна уменьшаться. Однако полученные данные (см. табл. 1) не согласуются с теоретическими представлениями – адсорбция ионов цинка должна быть минимальна в растворе KCl и максимальна в растворе LiCl. На рисунке 5 представлена зависимость тока пика цинка от площади поверхности адсорбента при использовании в качестве фона 0,01 М растворов KCl (1) и NaCl (2). Отклонение полученных результатов от теоретических закономерностей, возможно, связано с гидрофобностью поверхности тefлона. В результате адсорбционные характеристики тех или иных ионов нельзя связывать со степенью гидратации ионов, так как строение ДЭС на гидрофобной поверхности должно отличаться от строения ДЭС на гидрофильных поверхностях, в результате чего и происходит обращение лиотропного ряда.

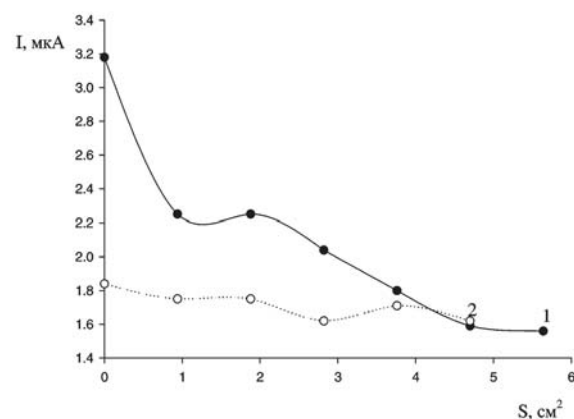


Рис. 5. Зависимость аналитического сигнала цинка от площади поверхности адсорбента S , cm^2 в NaCl и KCl: 1 – фон KCl 0,01 моль/л; 2 – фон NaCl 0,01 моль/л ($E_0 = -1,3$ В; $t_0 = 60$ с; $W = 60$ мВ/с; $C_{Zn^{+2}} = 5 \times 10^{-7}$ моль/л)

Кроме того, в ходе исследования было обнаружено, что величина адсорбции ионов цинка зависит от времени эксплуатации адсорбента (табл. 1).

Таблица 1

Максимальное относительное изменение аналитического сигнала цинка в присутствии адсорбента площадью $5,64$ cm^2 в различных фоновых электролитах

[[$(I_0 - I_s)/I_0$]] _{max} , $C_{\text{фона}} = 0,01$ моль/л; $n = 3$; $p = 95\%$			
LiCl	NaCl	NH ₄ Cl	KCl
0,21±0,02	0,12±0,01	0,34±0,02	0,51±0,04

По мере использования политетрафторэтилена, по-видимому, происходит изменение числа адсорбционных мест. Непосредственное влияние на адсорбционную активность материала оказывает подготовка его поверхности. Преды-

дущие работы, проводимые на нашей кафедре, показали, что адсорбция ионов тяжелых металлов на стенках электрохимической ячейки существенным образом зависит от способа ее подготовки к анализу.

В своей работе для очистки поверхности политетрафторэтилена от ТМ его многократно обрабатывали горячей водой. Но, как видно из представленных данных, даже такое «неагрессивное» воздействие приводит к заметным изменениям на поверхности адсорбента, что проявляется в изменении степени подавления сигнала цинка. Она резко возрастает при использовании фонов LiCl и NaCl и практически не изменяется при использовании остальных фонов.

Существенное влияние на величину адсорбции ионов цинка оказывает pH раствора. На рисунке 6 представлена зависимость максимального относительного изменения аналитического сигнала цинка от pH раствора. Изменение величины адсорбции при различных значениях pH может происходить: во-первых, за счет изменения степени диссоциации карбоксильных групп; во-вторых, за счет изменения формы нахождения ионов цинка в растворе. При увеличении pH раствора отрицательный заряд на поверхности адсорбента увеличивается вследствие увеличения степени диссоциации поверхностных карбоксильных групп тефлона, что приводит к увеличению адсорбции определяемого элемента. Отрицательный заряд поверхности адсорбента в щелочной области подтверждается литературными данными, в которых приведены значения дзета-потенциала в широкой области pH [5].

Существование различных форм ионов цинка в водной среде при различных значениях pH раствора можно представить в виде следующей схемы [9]:

[(I ₀ - I _s)/I ₀] _{max} , C _{фонов} = 0,01 моль/л; n = 3; p = 95%			
LiCl	NaCl	NH ₄ Cl	KCl
0,21±0,02	0,12±0,01	0,34±0,02	0,51±0,04

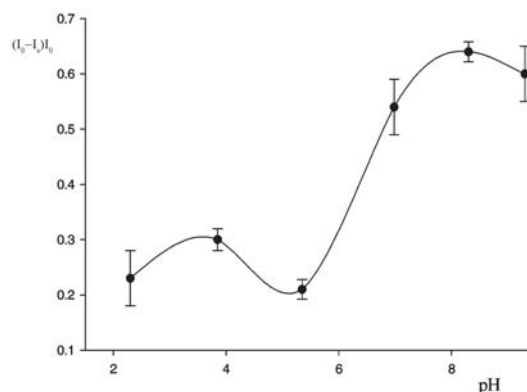


Рис. 6. Зависимость относительного изменения аналитического сигнала цинка от pH раствора (E₀ = -1,3 В; t₀ = 60 с; W = 60 мВ/с; C_{Zn²⁺} = 5×10⁻⁷ моль/л; фон KCl 0,01 моль/л; n = 3; p = 95%)

Согласно теоретическим представлениям [3] чем больше заряд иона, тем выше его адсорбционная способность. Поэтому величина адсорбции ионов Zn²⁺ больше, чем ионов [Zn(OH)(OH₂)_n]⁺. Влияние двух факторов, действие которых противоположно, является причиной сложной зависимости степени подавления сигнала цинка в присутствии тефлона от pH раствора (рис. 6).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что, варьируя состав раствора, можно существенно изменять адсорбционные характеристики ионов, в частности, ионов цинка на поверхности тефлона. Максимальная величина адсорбции наблюдается в разбавленных растворах KCl, особенно в слабощелочной среде. В наименьшей степени адсорбция происходит из концентрированных фонов в кислой среде. Результаты данной работы могут найти практическое применение при выборе условий хранения и проведения анализа объектов различной природы на содержание микропримесей цинка при использовании тефлоновой посуды.

Литература

1. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Мещерякова Ю.М. Влияние материала ячейки и ВЧ поля на параметры аналитического сигнала свинца // Химия и хим. технология на пороге третьего тысячелетия: Труды I Всерос. науч. конф. Томск, 2000.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л., 1974.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1989.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1976.
5. Coadsorption of cationic-nonionic surfactant mixtures on polytetra fluoroethylene (PTFE) surface / Desai T. R., Dixit S. G. // J. Colloid and Interface Sci. 1996. 179, №2.
6. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Паутова И.Н. Изучение адсорбции ионов свинца, кадмия и цинка на поверхности кварца и тефлона методом инверсионной вольтамперометрии // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 2.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1983.
8. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.
9. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Влияние кислотности среды на равновесие сорбции ионов цинка (II) и кадмия (II) полимерами на основе целлюлозы // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. №3.