

Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов

Изменение эффективности процесса электронакопления при определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии

T.A. Pelganchuk, B.P. Shipunov

Changing the Efficiency of the Electroconcentration Process for Determining Heavy Metals by Stripping Voltammetry

Представлены результаты исследований, объясняющие механизм действия лазерного излучения на рабочий электрод, вызывающий изменение эффективности процесса электронакопления при вольтамперометрических измерениях.

Ключевые слова: лазерное излучение, вольтамперометрические измерения.

The paper presents results of research to explain the mechanism of action of laser radiation on the working electrode, which causes changes in the efficiency of the electroconcentration during voltammetric measurements.

Key words: laser radiation, voltammetric measurements.

Введение

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) до настоящего времени остается удобным и чувствительным методом при определении тяжелых металлов. В развитие указанного метода авторами была исследована лазерная стимуляция границы электрод–раствор, поскольку в последние годы применение низкоинтенсивного лазерного излучения (ЛИ) для воздействия на различные объекты приобретает все большее распространение [1–7].

Проводившиеся ранее исследования [8–13] воздействия ЛИ на индикаторный электрод показали отчетливую зависимость аналитического сигнала ионов свинца как при отсутствии, так и в присутствии различных поверхностно-активных веществ. При облучении электрохимической системы электрод–раствор низкоинтенсивным лазерным излучением (НИЛИ) происходит изменение аналитического сигнала (высоты анодного пика) тяжелых металлов. Однако до конца не разрешенным оставался ответ на вопрос, изменение кинетики какой стадии приводит к увеличению аналитического сигнала: либо повышается эффективность катодных процессов при электроконцентрировании на электроде, либо под действием НИЛИ изменяется процесс растворения?

Поскольку анализ формы вольтамперных кривых позволяет получить довольно полные сведения об изменении природы электродного процесса [14; 15], целью данной работы является сравнительный анализ вольтамперометрических кривых растворения, в частности формы пика растворения свинца и величины тока выделения водорода.

Методика эксперимента

Эксперимент проводили с помощью полярографа ПУ-1. Для регистрации вольтамперограмм применяли двухкоординатный потенциометр ENDIM 662.01. В качестве источника лазерного излучения использовали He-Ne лазер мощностью 3 мВт с длиной волны 632,8 нм, с помощью которого непрерывно облучали рабочий электрод и прилегающий к нему слой раствора. Индикаторным электродом служил торцевой ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке, который представлял собой тефлоновую L-образную трубку с внутренним диаметром 4 мм. Внутрь трубки помещали серебряный стержень, предварительно спаянный с медным проводником. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 0,13 см². На торцевую поверхность электрохимически осаждался слой ртути толщиной 10 мкм. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. В качестве электрохимической ячейки использовали кювету из оптического стекла. Опыт проводили при следующих условиях: потенциал электролиза $E = -1,2$ В, время электролиза $t_0 = 60$ с, скорость развертки потенциала $W = 60$ мВ/с. Предварительно в течение 10 мин и во время процесса накопления для удаления растворенного кислорода и перемешивания через раствор пропускался газообразный азот. За 5 с до развертки потенциала подачу азота прекращали. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду. Каждый раз при смене раствора на рабочий электрод электрохимически осаждалась новая ртуть.

После получения воспроизводимой поляризационной кривой (фоновой линии) вводили добавку раст-

вора соли свинца, осуществляли электронакопление и регистрировали величину тока пика растворения. Аналогичные измерения проводили при непрерывном облучении электрода ЛИ. Поскольку эффект лазерного воздействия стабилизировался через 45–50 мин, в экспериментах сравнивались пики, полученные через 1 ч после добавки свинца. Измерение тока выделения водорода производили по показаниям потенциометра при установившемся значении при потенциале –1,2 В. Для получения правильных значений потенциометр калибровали с помощью магазинов сопротивления Р33, поверенных амперметров М253 и источника образцового напряжения Б5-29.

Результаты и обсуждение

Анализ формы анодных пиков растворения свинца. На рисунке представлен характерный вид пиков анодного растворения свинца в некоторых фоновых

растворах. Из рисунка видно, что положения нисходящей и восходящей ветвей меняются одинаковым образом, что может служить основанием для утверждения о том, что увеличение или уменьшение пика связано с изменением количества свинца в ртутной пленке, т.е. характер анодного процесса не меняется. Для дополнительной проверки данного утверждения были проведены сравнения токовых характеристик и площадей пика (количества электричества), соответствующих процессам без и при воздействии лазерного излучения. Относительные величины изменения высоты пика (тока растворения) и площади под пиком, рассчитанные как отношение соответствующей величины, полученной при облучении электрохимической системы лазерным излучением, к величине, полученной при отсутствии облучения, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Относительные величины высоты пика $I_{\text{отн}}$ и площади под пиком $S_{\text{отн}}$ для фоновых растворов различного химического состава одной концентрации ($C = 0,1$ моль/л)

Состав фона	Ток пика свинца $I \cdot 10^6$, А		$I_{\text{отн}} = I_{\text{л}} / I_0$	Площадь пика, $S_{\text{пика}}$, мм ²		$S_{\text{отн}} = S_{\text{л}} / S_0$
	До облучения I_0	При облучении $I_{\text{л}}$		До облучения S_0	При облучении $S_{\text{л}}$	
LiCl	58	95	1,6	136	225	1,7
NaCl	100	212	2,1	147	326	2,2
KCl	150	310	2,1	333	600	1,8
KF	45	100	2,2	117	226	1,9
KBr	920	615	0,7	503	247	0,5
KI	380	308	0,8	404	322	0,8
KClO ₄	165	163	1,0	503	519	1,0

Поскольку форма пика не менялась, а площадь и высота пика растворения менялись пропорционально, можно совершенно однозначно утверждать, что под действием НИЛИ процесс анодного растворения заметным образом не меняется. В этом случае изменение площади и высоты пика растворения можно объяснить только изменением эффективности процесса электронакопления.

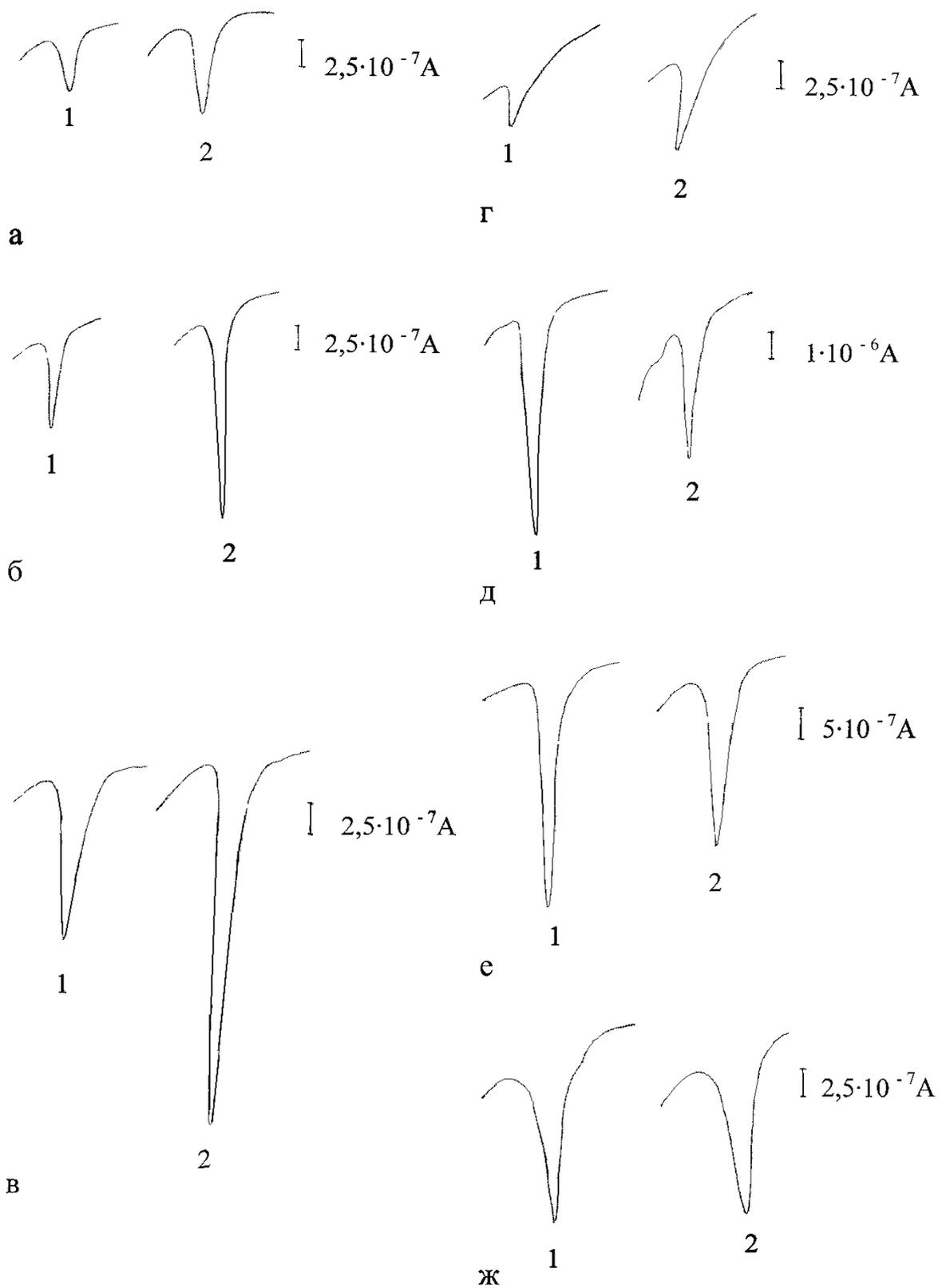
В соответствии с общепринятыми моделями [14] строение и свойство ДЭС должны в какой-то степени отражаться на величине плотности тока выделения водорода. В связи с этим были изучены зависимости изменения плотности тока выделения водорода без и при лазерном воздействии. В таблице 2 представлены значения плотности тока выделения водорода в различных фоновых растворах, измеренные без облучения и после облучения ЛИ.

Как следует из таблицы 2, во всех изученных фоновых растворах наблюдается изменение плотности катодного тока выделения водорода, что прямо указывает на изменение в структуре приэлектродного слоя и косвенно – на изменение эффективности процесса электронакопления свинца и, как следствие, приводит к изменению величины анодного пика.

Таблица 2
Плотности тока выделения водорода i_{H} для фоновых растворов различного состава ($C=0,1$ моль/л)

Состав фонового раствора	Ток выделения водорода без облучения НИЛИ, $i_{\text{H}} \cdot 10^6$, А/см ²	Ток выделения водорода при облучении НИЛИ, $i_{\text{H}} \cdot 10^6$, А/см ²
LiCl	5,4±0,2	0
NaCl	12,2±0,2	5,4±0,2
KCl	11,0±0,2	3,9±0,2
KF	19,2±0,2	11,9±0,2
KBr	15,4±0,2	10,8±0,2
KI	30,0±0,2	21,2±0,2
KClO ₄	15,6±0,2	9,6±0,2

Сравнивая изменения значений плотности тока выделения водорода при воздействии ЛИ (табл. 3), можно заметить, что при достаточно больших изменениях величин поляризационных характеристик электрода улучшается и чувствительность определения: или увеличивается наклон градуировочного графика, или уменьшается предел обнаружения электроактивного



Характерный вид пиков анодного растворения свинца ($C(\text{Pb}^{2+})=1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) в различных фоновых растворах: 1 – до облучения лазером; 2 – при облучении лазером (а) LiCl, б) NaCl, в) KCl, г) KI, д) KBr, е) KF, ж) KClO_4)

компонента. Напротив, в растворах, где лазерное излучение мало влияет на перенапряжение выделения водорода, чувствительность метода остается постоянной или даже ухудшается.

Таблица 3

Относительные величины изменения коэффициента чувствительности градуировочного графика $S_{отн}$ при определении ионов свинца методом ИВА и их сравнение с плотностью тока выделения водорода i_H для фоновых растворов различного состава ($C = 0,1$ моль/л)

Фоновый раствор	$S_{отн}$	$i_{H отн}$
LiCl	1,6	-
NaCl	2,0	0,4
KCl	1,9	0,4
KF	2,3	0,6
KBr	0,6	0,7
KI	0,4	0,7
KClO ₄	1,1	0,6

Отмечено, что если не облучать поверхность электрода, то облучение только раствора никаких видимых изменений аналитического сигнала определяемого элемента не вызывает. Последнее наблюдение указывает на изменение структуры именно приэлектродного слоя, что не может не сказываться на эффективности процесса электронакопления.

На основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что увеличение тока пика анодного растворения свинца явилось результатом изменения наклона поляризационной кривой (поляризационного сопротивления) и величины плотности тока выделения водорода, что, по всей вероятности, есть результат изменения эффективности процесса электронакопления. Так как при сохранении формы пика растворения наблюдается изменение площади и высоты пика, а, следовательно, и изменение чувствительности метода инверсионной вольтамперометрии, можно рекомендовать использование воздействия на ртутно-пленочный электрод НИЛИ для увеличения эффективности определения тяжелых металлов методом ИВА.

Библиографический список

1. Лазнева Э.Ф. Лазерная десорбция. – Л., 1990.
2. Харченко В.П., Лебедев В.А., Блинчевский И.Д. и др. Лечение гастродуоденальных язв лазерным полупроводниковым аппаратом «Узор» // Сов. медицина. – 1990. – №3.
3. Летохов В.С., Хирота Е., Ивенсон К.М. и др. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. – М., 1983.
4. Белоусов А.В. Оптические свойства молекулярных систем в поле низкочастотного лазерного излучения. – Кишинев, 1989.
5. Немцев И.З., Лапшин В.П. О механизме действия низкоинтенсивного лазерного излучения // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1997. – №1.
6. Действие электромагнитного излучения на биологические объекты и лазерная медицина / под ред. В.И. Ильичева. – Владивосток, 1989.
7. Котова С.П. Лазерная диагностика биологических объектов // Химия и жизнь. – 2001. – №3.
8. Бондарь Т.А., Шипунов Б.П. Эффект лазерно-индуцированной десорбции в инверсионной вольтамперометрии // Известия АлтГУ. – 2000. – №3(17).
9. Шипунов Б.П., Бондарь Т.А. Изучение лазерно-индуцированной десорбции ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47(8).
10. Орехова Н.А., Шипунов Б.П. Изучение кинетики изменения аналитического сигнала под действием лазерного излучения в методе инверсионной вольтамперометрии // Известия АлтГУ. – 2004. – №3.
11. Пельганчук Т.А., Шипунов Б.П., Орехова Н.А., Образцова Е.Ю. Исследование влияния низкоинтенсивного лазерного излучения на поведение некоторых ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии // Ползуновский вестник. – 2008. – №3.
12. Пельганчук Т.А., Шипунов Б.П. Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на определение ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы VIII конференции (Томск, 13–18 октября 2008 г.). – Томск, 2008.
13. Пельганчук Т.А., Шипунов Б.П. Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на чувствительность метода ИВА // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы VIII конференции (Томск, 13–18 октября 2008 г.). – Томск, 2008.
14. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия : учебник. – М., 1975.
15. Выдра Ф., Штулик К., Юлаквэ Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М., 1980.