

И.Е. Стась, В.Ю. Чиркова, А.Н. Вострикова

Влияние материала электрохимической ячейки на аналитические сигналы ионов тяжелых металлов в инверсионной вольтамперометрии

I.E. Stas, V.Yu. Chirkova, A.N. Vostrikova

Influence of Electrochemical Cell Material on the Analytical Signal of Heavy Metals Ions in Stripping Voltammetry

Изучено влияние высокочастотного электромагнитного поля на величину аналитического сигнала ионов тяжелых металлов в методе инверсионной вольтамперометрии при использовании ячеек, изготовленных из различных материалов. Установлено различие в степени увеличения сигнала для ионов Zn (II), Pb (II) и Cd (II) при воздействии электромагнитного поля, зависящее от материала электрохимической ячейки. Показано, что наблюдаемое увеличение сигналов обусловлено десорбцией ионов с поверхности ячейки. Получены зависимости тока анодного пика ионов свинца, кадмия и цинка от частоты высокочастотного электромагнитного поля. Проведенные исследования показали, что наблюдаемые эффекты в ВЧ-поле обусловлены как поверхностными, так и объемными эффектами. Изменение структуры раствора вызывает увеличение скорости доставки ионов к поверхности электрода, в результате чего ток электрохимической реакции возрастает. Десорбция определяемых ионов с поверхности ячейки приводит к увеличению их аналитической концентрации в растворе, что, в свою очередь, увеличивает ток.

Ключевые слова: высокочастотное электромагнитное поле, аналитический сигнал, десорбция, тефлон, стекло, инверсионная вольтамперометрия.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-40

Определение низких концентраций осложняется следующими явлениями:

– загрязнением анализируемого раствора вследствие десорбции примесей с поверхности материалов электрохимической ячейки и увеличением аналитического сигнала;

– адсорбцией компонентов анализируемого раствора и закономерным снижением величины аналитического сигнала [1, с. 87–142; 2, с. 158; 3, с. 1238–1242].

Для определения содержания ионов в пробе на уровне 10^{-6} моль/л и менее используется метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Именно для этого метода изменение концентрации определяемых элементов и является следствием адсорбци-

High-frequency electromagnetic field effect on the analytical signal of heavy metals ions in stripping voltammetry method using cells made of different materials has been studied. It has been found that there is the difference in the degree of signal increase for Zn (II), Pb (II) and Cd (II) ions under the influence of electromagnetic field. It depends on the electrochemical cell material. The observed signals increase has been shown to be caused by the desorption of ions from the cell surface. The dependencies of anodic peak current of the ions of lead, cadmium and zinc on the frequency of high frequency electromagnetic field have been found. The research has shown the observed effects in HF field to be due to both surface and volume effects. Changes in the structure of the solution causes the increase in speed of delivery of ions to the electrode surface resulting in the increase of electrochemical reaction current. The desorption of ions from the cell surface leads to the increase of their analytical concentration in the solution which in turn raises the current.

Key words: high-frequency electromagnetic field, analytical signal, desorption, teflon, glass, stripping voltammetry.

онно-десорбционных процессов. При определении концентраций на уровне $n \cdot 10^{-7}$ моль/л необходимо достоверно детектировать $n \cdot 10^{-9}$ моль вещества в объеме 10–20 мл оценка величин адсорбции ионов составляет в пределах $n \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Ранее показано, что величина аналитического сигнала свинца ($C = 2 \cdot 10^{-7}$ М) существенно зависит от материала [4, с. 38–42; 5, с. 1497–1500; 6, с. 3–7] электрохимической ячейки. Поэтому поиск путей снижения сорбции в анализе микропримесей методами ИВА актуален в практическом и теоретическом аспектах.

Дополнительные возможности дает проведение вольтамперометрии, которая обеспечивает воздей-

ствии на раствор электролита высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля, позволяющее увеличить сигнал регистрируемого предельного диффузионного тока ионов за счет увеличения концентрации амальгамы металла в объеме ртутной пленки. С другой стороны, аналитический сигнал может возрастать вследствие десорбции ионов с поверхности ячейки в условиях ВЧ воздействия. Первый эффект достаточно подробно изучен ранее [7, с. 61–66; 8, с. 125–129; 9, с. 34–40] и связан с увеличением коэффициентов диффузии электроактивных частиц при определенных частотах поля, увеличением скоростей и снижением энергии активации электродных процессов. Адсорбция/десорбция на поверхности диэлектриков при воздействии ВЧ поля ранее не исследовались.

Цель данной работы — изучить влияние материала электрохимической ячейки на величину аналитических сигналов цинка (II), свинца (II) и кадмия (II) при воздействии на электрохимическую систему высокочастотного электромагнитного поля. Электромагнитное поле изменяет структуру гидратной оболочки ионов [10, с. 128] и, вероятно, влияет на величину адсорбции ионов на поверхности диэлектрика электрохимической ячейки. Разделить эффекты ВЧ воздействия на скорость диффузии и адсорбционно-десорбционные процессы не представлялось возможным. Поэтому важны представления о влиянии ВЧ поля на процессы, протекающие на поверхности в диэлектриках, по дисперсии аналитического сигнала в экстремальных частотах, оценка увеличения сигнала при проведении анализа одинаковых по составу растворов, помещенных в ячейки, изготовленные из различных материалов.

Методика эксперимента. Для каждого эксперимента электрохимическую ячейку тщательно мыли горячей дистиллированной водой. Затем проверяли чистоту фонового электролита по отсутствию пиков элементов на вольтамперограмме. Для этого фоновый электролит (0,01 М КСl) помещали в электрохимическую ячейку и в течение 20 мин пропускали азот для удаления растворенного кислорода. Затем регистрировали вольтамперограмму, и если на ней отсутствовали пики, то далее в фоновый электролит добавляли растворы солей свинца, кадмия и цинка. Концентрация определяемых ионов в ячейке составля-

ла: $C_{Pb^{2+}} = C_{Cd^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $C_{Zn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Устанавливали потенциал предварительного электролиза ($E = -1,2$ В) и в течение заданного времени ($t_s = 60$ с) проводили концентрирование определяемых элементов на электроде при перемешивании раствора газообразным азотом. За 5 сек до окончания электролиза ток азота прекращали для успокоения раствора и регистрировали кривую анодного растворения металлов из амальгамы при линейно меняющемся потенциале. Вольтамперограммы получали до воспроизведения сигналов.

Для оценки эффективности воздействия ВЧ поля регистрировали вольтамперограмму в присутствии указанных ионов, затем подключали ВЧ электроды к генератору высокочастотных сигналов ГЗ-19А и подавали на них переменное напряжение заданной частоты. В работе использовали ВЧ ячейку емкостного типа со сменными стаканчиками, изготовленными из стекла, кварца и тефлона объемом 20 мл. Один из ВЧ электродов представлял собой полый металлический цилиндр, внутрь которого вставляли ячейку с анализируемым раствором, изготовленный из соответствующего материала; другой электрод, запаянный в стекло, кварц или тефлон, помещали в центр ячейки. После получения 3–5 воспроизводимых сигналов частоту налагаемого поля увеличивали на 10 МГц и получали вольтамперные кривые. Таким образом получали серию I — E кривых в интервале частот 30–200 МГц. Результаты представляли в относительных координатах I_f / I_0 — f , где I_0 — ток пика без воздействия ВЧ поля; I_f — ток пика при частоте электромагнитного поля f .

Обсуждение результатов. Полученные зависимости тока анодного пика ионов свинца, кадмия и цинка от частоты ВЧ поля представлены на рисунках 1–3. Данные приведены для стеклянной и тефлоновой ячеек, так как результаты, полученные при использовании стеклянной и кварцевой ячеек, совпадали в пределах 10–15%, что можно объяснить близостью химической природы и строения активных поверхностных центров стекла и кварца.

Значения тока анодных пиков ионов Cd^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} и максимальной степени его увеличения при соответствующих частотах ВЧ поля представлены в таблице.

Величины тока анодного пика исследуемых элементов ($C_{Pb^{2+}} = C_{Cd^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $C_{Zn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и относительного его увеличения при экстремальных частотах ВЧ поля

Материал ячейки	Стекло, кварц			Тефлон		
	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
f^* , МГц	95	110	120	30	90	130
I_0 , мкА	2,1±0,1	0,020±0,002	0,5±0,1	1,6±0,1	0,5±0,2	0,32±0,06
$(I_f / I_0)_{max}$	2,0±0,1	3,5±0,1	1,7±0,5	2,2±0,6	2,4±0,6	4,5±0,1

f^* — частота налагаемого ВЧ поля, соответствующая максимальному значению I_f / I_0 .

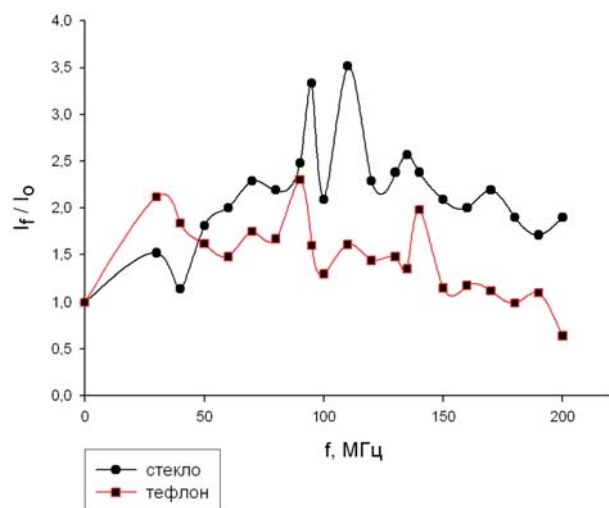


Рис. 1. Зависимость относительной величины тока пика свинца от частоты ВЧ поля в тефлоновой и стеклянной ячейках (фон 0,01М КСl; $t_3 = 60$ с; $E_3 = -1,2$ В; $C_{Pb} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

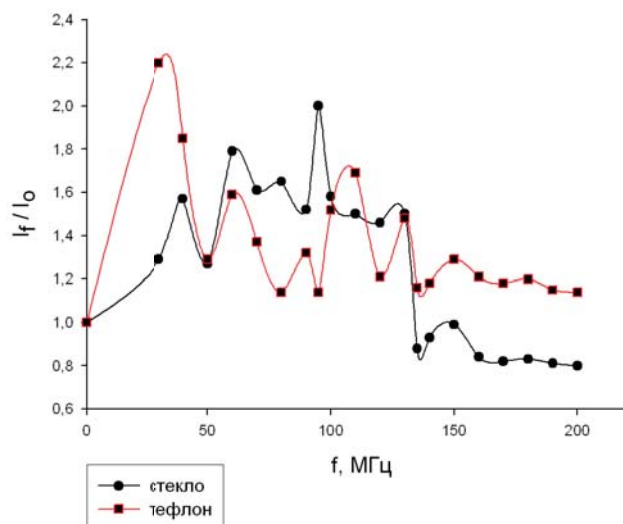


Рис. 2. Зависимость относительной величины тока пика цинка от частоты ВЧ поля в тефлоновой и стеклянной ячейках (фон 0,01М КСl; $t_3 = 60$ с; $E_3 = -1,2$ В; $C_{Zn} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

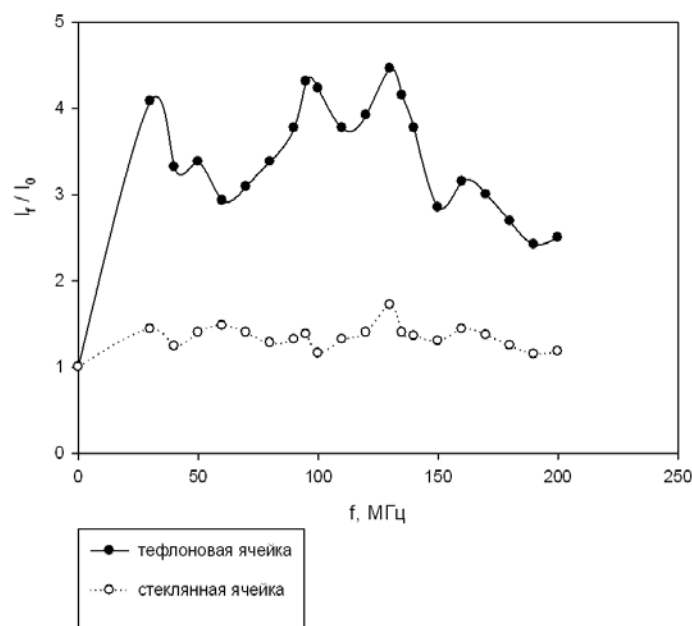


Рис. 3. Зависимость относительной величины тока пика кадмия от частоты ВЧ поля в тефлоновой и стеклянной ячейках (фон 0,01М КСl; $t_3 = 60$ с; $E_3 = -1,2$ В; $C_{Cd} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

В диапазоне частот 30–140 МГц отмечено большое число экстремумов на зависимости тока пиков определяемых элементов от частоты. Положение максимумов на кривых зависит от природы иона и материала ячейки. Так, наибольшее увеличение сигнала цинка (II) наблюдали в тефлоновой ячейке при воздействии поля частотой 30 МГц, сигнала свинца — в стеклянной ячейке ($f = 110$ МГц); сигнала кадмия — в тефлоновой ячейке ($f = 130$ МГц). Если сравнить значения

тока пиков исследуемых элементов до воздействия поля, то можно сделать вывод, что на поверхности стеклянных ячеек лучше всего адсорбировали ионы Pb^{2+} , так как сигнал при электролизе того же раствора в тефлоновой ячейке оказался выше в 2,5 раза. Цинк (II) и кадмий (II) более сорбировались на поверхности тефлона, и токи пиков в стеклянной ячейке в 1,3–1,5 раза выше, чем в тефлоновой. Несовпадение частот соответствует максимальному увеличению тока

одного и того же иона в различных ячейках. Так, для свинца (II) максимальное увеличение тока в тефлоновой ячейке происходило при воздействии поля частотой 30, 90 и 140 МГц, а в стеклянной — при $f = 95, 110$ и 135 МГц; увеличение сигнала свидетельствует о значимости адсорбционных явлений в ИВА.

Интересен тот факт, что при воздействии поля на раствор, находящийся в тефлоновой ячейке, для всех исследуемых элементов проявляется максимум тока пика при частоте поля 30 МГц. В стеклянной же и кварцевой ячейках для всех элементов прослеживается максимум при частоте 95 МГц, что позволяет сделать вывод о наличии для каждого диэлектрика своей резонансной частоты, при которой происходит максимальная десорбция от примесей.

Поверхность стекла или кварца при соприкосновении с водой или водными растворами ведет себя как кремневая кислота, способная обменивать ионы водорода и анионы. Последние придают поверхности стекла отрицательный заряд. Поэтому уменьшение концентрации растворов происходит в результате ионного обмена или адсорбции растворенных веществ на стекле [11, с. 165].

На поверхности тефлона адсорбция происходит в результате непосредственного электростатическо-

го взаимодействия адсорбата и карбоксильных групп [12, с. 1839–1844]. Наличие данных функциональных групп на поверхности полимера подтверждено спектроскопически. Кроме того, определено численное значение ξ -потенциала, которое составляет $-(6 \pm 1)$ мВ. В диапазоне рН = 5,0–9,5 заряд поверхности политетрафторэтилена и ξ -потенциала остаются постоянными [13, с. 544–551].

При воздействии электромагнитного поля возможно уменьшение степени диссоциации ионогенных групп диэлектрика, что приводит к снижению заряда поверхности и ее адсорбционной емкости.

Таким образом, наложение на электрохимическую ячейку электромагнитного поля вызывало значимое увеличение аналитических сигналов определяемых ионов. Эффективность полевого воздействия зависела от природы определяемого иона, материала ячейки и частоты ЭМ поля. Максимальное увеличение сигнала Zn (II) наблюдали в стеклянной ячейке, а Pb и Cd — в тефлоновой. Наблюдаемые явления обусловлены, с одной стороны, увеличением скорости доставки ионов к поверхности рабочего электрода, с другой стороны, десорбцией определяемых ионов с поверхности ячейки и, как следствие, увеличением аналитического сигнала ионов.

Библиографический список

1. Каплин А.А., Пикула Н.П., Хустенко Л.А. Методы контроля окружающей среды / под общ. ред. Н.П. Пикулы. — Новосибирск. 1988.
2. Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. — М., 1983.
3. Грилихес М.С., Демин В.А. К вопросу о метрологических характеристиках инверсионного электроаналитического определения тяжелых металлов // Журнал аналитической химии. — 1995. — № 12.
4. Стась И.Е., Паутова И.Н. Изучение влияния состава раствора на величину адсорбции ионов цинка на поверхности тефлона методом инверсионной вольтамперометрии // Известия Алт. гос. ун-та. — 2004. — № 3.
5. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Паутова И.Н., Санкина Ю.В. Изучение адсорбции ионов свинца кадмия и цинка на поверхности стекла методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 77, вып. 9.
6. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Паутова И.Н., Сорокина Т.В. Изучение адсорбции ионов свинца, кадмия и цинка на поверхности кварца и тефлона методом инверсионной вольтамперометрии // Известия вузов. Серия: Химия и хим. технология. — 2004. — № 2.
7. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электрохимические процессы в высокочастотном электромагнитном поле // Известия вузов. Серия: Химия и хим. технология. — 2003. — Т. 45, вып. 5.
8. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Выявление нетермической составляющей влияния высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов в методе инверсионной вольтамперометрии // Известия вузов. Серия: Химия и хим. технология. — 2003. — Т. 45, вып. 5.
9. Брамин В.А., Стась И.Е. Измерение коэффициентов диффузии в амальгаме и растворе в условиях ИВА в ВЧ поле // Физико-химические методы исследования химических процессов. — Барнаул, 1988.
10. Классен В.И. Омагничивание водных систем. — М., 1982.
11. Лeko В.К. Свойства кварцевого стекла. — Л., 1985.
12. Рошина Т.М., Астахова А.Л., Гуревич К.Б., Лисичкин Г.В. Адсорбционные свойства пористых тел с фторорганической поверхностью // Журнал физич. химии. — 2000. — № 10.
13. Desai T.R., Dixit S.G. Coadsorption of cationic-nonionic surfactant mixtures on polytetrafluoroethylene (PTFE) surface // J. Colloid and Interface Sci. — 1996. — № 2.