

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ РВ(II) И СD(II) В ПРИСУТСТВИИ АНИОНАКТИВНОГО ПАВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

О.П. Михайлова, И.Е. Стась

Показано, что наложение на электрохимическую ячейку высокочастотного электромагнитного поля влияет на поведение тяжелых металлов в присутствии анионноактивного ПАВ в методе инверсионной вольтамперометрии. Эффективность воздействия зависит от частоты ВЧ поля, от концентрации ПАВ, а также от состава фонового электролита.

Недостаточно полная очистка сточных вод современного производства приводит к загрязнению природных вод синтетическими поверхностно-активными веществами (ПАВ). Растворенные в воде ПАВ существенно снижают метрологические характеристики ряда методов при анализе природных и сточных вод, в том числе и в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Это обусловлено адсорбцией этих веществ на индикаторном электроде, что уменьшает его активную поверхность, кроме того, в растворе образуются электрохимически неактивные комплексы определяемых элементов с органическими ПАВ [1].

Традиционными способами пробоподготовки воды с целью устранения мешающего влияния органических веществ являются мокрое озонение с добавками минеральных кислот, озонирование, электрохимическая обработка проб, заключающаяся в электроокислении органических веществ природных объектов в присутствии Cl^- -ионов [1-3]. В последнее время все большее применение находит фотохимический способ подготовки воды для анализа. Данный метод обладает рядом преимуществ: простотой, экспрессностью, позволяет обходиться минимальным количеством реактивов. Но и этот метод не лишен некоторых недостатков. В некоторых случаях аналитические сигналы определяемых элементов в результате ультрафиолетового облучения могут уменьшаться [4], а используемые в качестве фотоактивных веществ карбоновые и оксикислоты содержат примеси определяемых элементов и требуют тщательной очистки.

На протяжении ряда лет нами проводились исследования по воздействию высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на скорость электрохимических реакций [4-6]. Было установлено увеличение скорости диффузионно-контролируемых процессов [7],

показано изменение адсорбционных характеристик неионогенных и катионных поверхностно-активных веществ на электроде при ВЧ воздействии на границу электрод-раствор [8].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на параметры аналитического сигнала в методе ИВ в присутствии анионного мицеллообразующего ПАВ.

В работе использовали лаурилсульфат натрия ($\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na}$), широко применяемый при изготовлении моющих средств и косметических препаратов. Поэтому он практически всегда содержится в сточных водах. Лаурилсульфат натрия (ЛСNa) является мицеллообразующим анионноактивным ПАВ. Адсорбируясь на границе раздела фаз, поверхностно-активные анионы придают ей отрицательный заряд. Ионы LS^- концентрируются на поверхности электрода вследствие действия сил специфической адсорбции, поэтому их адсорбция происходит и при отрицательных зарядах электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе ПУ-1. В качестве регистрирующего устройства использовали двухкоординатный потенциометр ENDIM 622-01.

Высокочастотное электромагнитное поле подавалось на ячейку от генератора ГЗ-19А с варьируемой частотой в диапазоне 30–200 МГц и мощностью 1 Вт.

Облучение раствора проводили в ячейке емкостного типа. Ячейка представляла собой стеклянный стаканчик объемом 20 мл, в центре которого располагался запаянный в стекло один из ВЧ электродов, изготовленный из медной фольги. Вывод электрода осуществлялся через дно ячейки. К нему припаивался центральный провод ВЧ кабеля. Вторым ВЧ

электродом служил алюминиевый цилиндр, в который вставлялась стеклянная ячейка, плотно прилегающая к его внутренней поверхности. К внешнему ВЧ электроду припаивалась оплетка ВЧ кабеля. ВЧ кабель с помощью разъема присоединялся к ВЧ генератору. Ячейка помещалась в изолирующий кожух и снабжалась пластмассовой крышкой. Индикаторный (ртутно-пленочный) и вспомогательный (хлорсеребряный) электроды помещали в зазор между центральным ВЧ электродом и стенкой ячейки.

В качестве объекта исследования были выбраны два иона – Pb^{+2} и Cd^{+2} , которые чаще всего анализируются методом ИВ. Стандартные растворы исследуемых элементов концентрацией 0,1М готовили растворением соответствующих солей в деминерализованной воде. Растворы более низкой концентрации ($C=1 \times 10^{-4}M$) готовили путем последовательного разбавления исходных растворов. В качестве фоновых электролитов были выбраны 0,1М растворы KCl и Na_2SO_4 . Растворы ЛСNa готовили растворением навески соли в деминерализованной воде.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

В присутствии ЛСNa аналитический сигнал свинца и кадмия уменьшался, причем степень подавления сигнала для исследуемых элементов была неодинакова и зависела от природы фонового электролита (рис.1а, б). Степень подавления Pb на фоне 0,1М растворов KCl и Na_2SO_4 составила 50% при концентрации ЛСNa 40 – 60 мг/л (0,18 – 0,26 моль/л). Ток пика Cd уменьшался вдвое при концентрации ЛСNa 60 – 80 мг/л (0,26 – 0,35 моль/л) на фоне KCl, а при использовании в

качестве фона Na_2SO_4 ток пика при тех же концентрациях ЛСNa уменьшался на 30%.

Для изучения влияния ВЧ поля на параметры сигналов Pb(II) и Cd(II) в присутствии ПАВ были выбраны две концентрации ЛСNa – 30 и 60 мг/л.

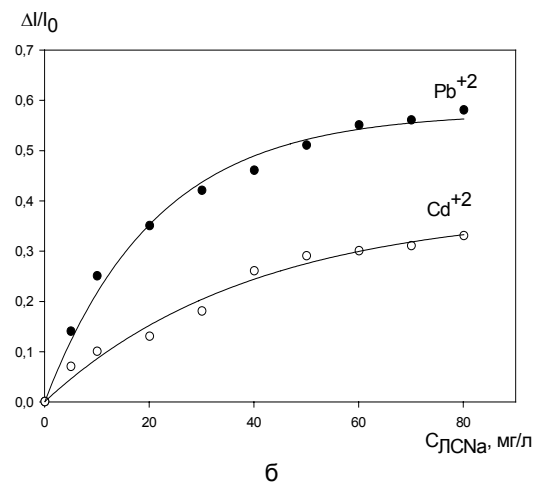
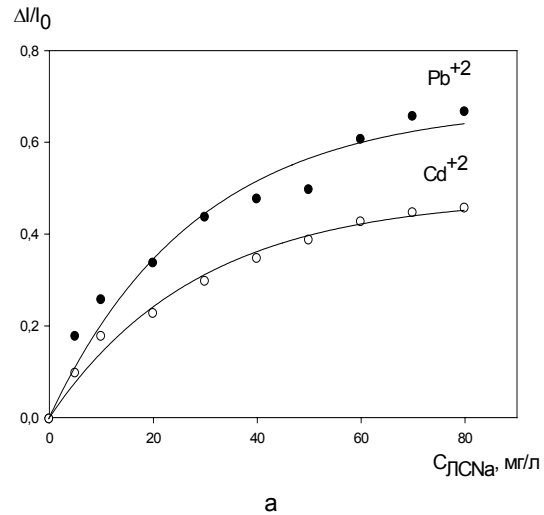


Рис.1. Зависимость степени подавления сигналов Pb (II) и Cd (II) от концентрации лаурилсульфата Na при использовании в качестве фона 0,1 М KCl (а) и 0,1М Na_2SO_4 (б) ($E_s = -0,9$ В, $t_s = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{Me} = 4 \times 10^{-7}$ М)

При наложении ВЧ поля происходило частичное или полное восстановление сигнала до исходного значения, регистрируемого в отсутствие ПАВ, зависящее от природы элемента и фонового электролита. В некоторых случаях наблюдалось превышение величины исходного сигнала (гиперэффект). Характер зависимости степени восстановления сигнала от частоты ВЧ поля оказался неодинаков для исследуемых элементов. Полученные результаты представлены в виде зависимости относительного изменения величины тока

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ Pb(II) И Cd(II) В ПРИСУТСТВИИ АНИОНАКТИВНОГО ПАВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

пика определяемого элемента ($I_f/I_{LCNa}=I_{отн}$, где I_f и I_{LCNa} – токи анодных пиков с добавкой ПАВ при наложении ВЧ поля и до его воздействия соответственно) от частоты налагаемого ВЧ поля.

На фоне 0,1М раствора KCl при $C_{LCNa}=30$ мг/л (рис.2а) наблюдалось устранение ингибирующего действия ПАВ на ток анодных пиков Pb(II) и Cd(II) при частоте 50–60 МГц и даже некоторое превышение (3–5%) величины исходных сигналов. В области 100–170 МГц ток пика исследуемых элементов составлял 90–95% от исходного значения. В области 170–200МГц наблюдалось некоторое снижение величины сигналов. Но для Pb(II) в этом диапазоне частот величина сигнала все же превышала исходное значение, а для Cd(II) оставалась на 5% меньше, чем в отсутствие поля.

При увеличении концентрации LCNa до 60 мг/л (рис. 2б) эффективность ВЧ воздействия заметно снижалась. Частичное восстановление сигнала Pb наблюдалось в диапазоне 40–70 МГц, а для Cd лишь при частоте 40 МГц величина сигнала возрастала на 2%. Во всем остальном диапазоне частот наблюдалась слабовыраженная депрессия сигнала, в наибольшей степени проявившаяся для Cd(II) при частоте 110 МГц (уменьшение тока пика на 8%) и при частоте 140 МГц для Pb(II) (уменьшение тока пика на 6%).

На фоне 0,1М Na_2SO_4 также наблюдалось увеличение сигналов Pb и Cd при $C_{LCNa}=30$ мг/л и уменьшение при $C_{LCNa}=60$ мг/л (рис. 3 а, б). Максимальные значения величины сигнала получены при частоте 70 МГц для Pb и 70–90 МГц для Cd (рис. 3а). Кроме того, сигналы исследуемых элементов восстанавливались не полностью: при указанных частотах – величина тока пика Pb составляла 77% от исходного значения, а величина тока пика Cd – 86%. При использовании указанного фона степень подавления сигнала Pb ионами LC^- была больше, но и эффективность ВЧ воздействия была также более высокой, чем для Cd. Начиная со 140 МГц, наблюдалась депрессия величины сигнала для Cd (величина тока пика максимально уменьшалась на 12%). Снижение величины сигнала Pb наблюдалось при частотах 40 и 150–170 МГц. При концентрации LCNa 60мг/л (рис.3б) происходило резкое уменьшение величины тока пиков Pb и Cd во всем диапазоне частот, достигая минимального значения в диапазоне 170–200 МГц для обоих элементов. При этом величина тока пика Pb уменьшается до

47%, а величина тока пика Cd до 22% от исходного значения.

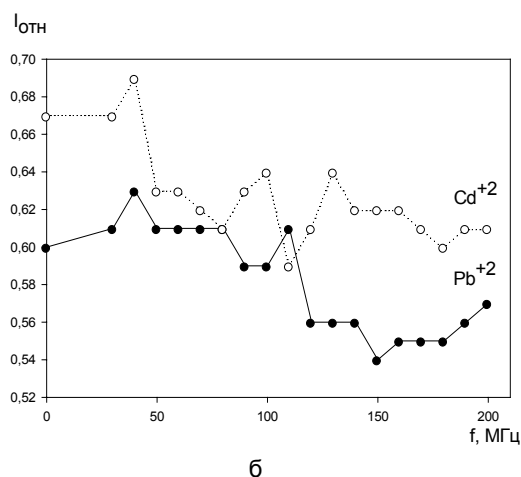
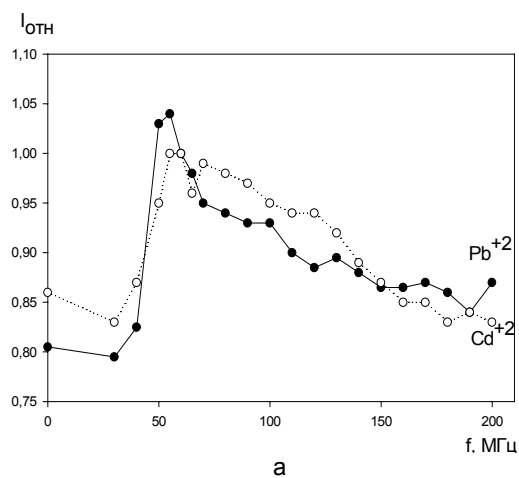
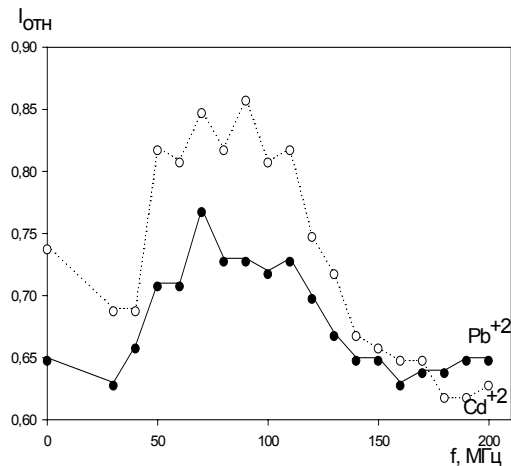


Рис.2. Зависимость относительной величины тока анодных пиков Cd и Pb от частоты ВЧ поля (фон 0,1М KCl, $C_{Me}=2 \times 10^{-7}$ М, $E_3 = -0,9$ В, $t_3 = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{LCNa}=30$ (а) и 60 (б) мг/л

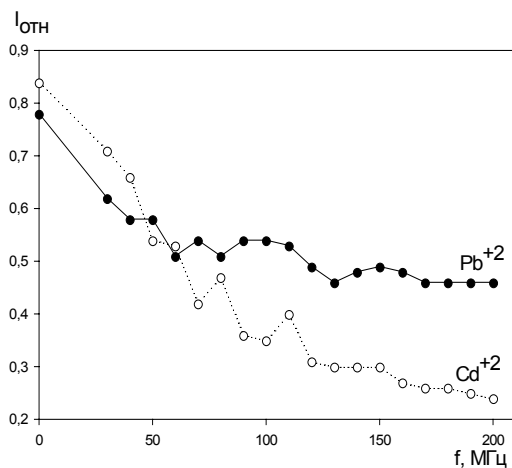
Столь резкое изменение характера частотной зависимости аналитических сигналов Pb и Cd при изменении концентрации лаурилсульфата натрия в растворе позволяет высказать предположение, что при увеличении концентрации ПАВ на поверхности электрода начинается процесс мицеллообразования, т.е. образования структурированных пленок ПАВ, который стимулируется воздействием ВЧ поля. Облегчение мицеллообразования при ВЧ воздействии можно объяснить сжатием диффузного слоя противоионов, подавлением диссоциации мицелл ПАВ и частичной дегидратацией ионов ПАВ. Понижение заряда мицеллы ослабляет электростатическое отталкивание и облегчает присоединение новых ионов к мицелле.

Скорость проникновения ионов деполяризатора в ДЭС, в котором ионы ПАВ присутствуют в виде отдельных ионов, отличается

от скорости их вхождения в ДЭС, в котором ионы LC^- объединены в мицеллярные слои. Величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) зависит от присутствия в растворе электролитов.



а



б

Рис.3 Зависимость относительной величины тока анодных пиков Cd и Pb от частоты ВЧ поля (фон 0,1М Na₂SO₄, C_{Me}= 2×10⁻⁷ М, E_з = -0,9 В, t_з = 60 с, W = 60 МВ/с). C_{ЛСNa}=30 (а) и 60 (б) мг/л

Способность электролитов снижать ККМ зависит от степени гидратации их ионов. Инициирование ВЧ полем процессов мицеллообразования может быть связано также с уменьшением степени гидратации ионов фона, что, в свою очередь, приводит к значительному снижению ККМ при ВЧ воздействии. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что наиболее интенсивно указанные процессы протекают при использовании в качестве фонового электролита Na₂SO₄, что проявляется в значительном снижении скорости электродных реакций (уменьшении сигнала). Причем следует предположить, что образование мицеллярных

пленок протекает, главным образом, на поверхности электрода, а не в объеме раствора, т.к. концентрация ПАВ и катионов фона в ДЭС значительно выше. Об отсутствии мицеллообразования в растворе можно судить по величине светопропускания, которая была близка к 100% при указанных концентрациях ПАВ и фона.

Увеличение сигналов исследуемых элементов в результате ВЧ воздействия при небольших концентрациях LC^- может быть обусловлено сжатием ДЭС в результате десольватации катионов фона и выдавливанием ионов ПАВ из ДЭС, т.е. уменьшением величины их адсорбции. При этом возрастает активная поверхность электрода и пропорциональная ей скорость восстановления электроактивных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хустенко А.А., Захарова Э.А. и др. Фотохимическая деструкция поверхностно-активных веществ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии /Заводская лаборатория. 1991. Т. 57. вып. 8. с. 1-3.
2. Брайнина Х.З., Ханина Р.М. и др./ Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. №11. с. 2068-2073.
3. А.с. 1300376 СССР. Способ приготовления пробы вольтамперометрического анализа /Каплин А.А., Образцов С.В., Мордвинова Н.М.// Открытия. Изобретения. 1987. №12.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240с.
5. 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. Т.66. №7.
6. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. Вып. 4.
7. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Выявление нетермической составляющей влияния высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып.5.
8. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле //Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып. 5.
9. Стась И.Е., Брамин В.А. Влияние ВЧ поля на скорость электродных процессов в присутствии ПАОВ //Изв. АлтГУ. 1997. №1.