

стеклоуглерод и др.). Стеклоуглеродный материал впервые был получен в Японии пиролизом фенолформальдегидной смолы. Этот материал практически газонепроницаем, крайне мало порист, имеет небольшое сопротивление[4].

При определении висмута на любых электродах основным мешающим элементом является медь. При использовании РПЭ соотношение меди и висмута, при котором возможно определение висмута в присутствии меди, составляет 1:10. Благородные металлы (Au, Pt, Pd и др.) при использовании РПЭ определению висмута не мешают при 1000 кратных избытках их в растворе.

Проведенные нами исследования позволяют прогнозировать оптимальные условия для ИВ-определения висмута в минеральном сырье (таблица 2).

Выявлено, что на графитовых электродах предел чувствительности при определении висмута (III) не превышает 10^{-6} % при навеске образца 1 г., что на два порядка хуже, чем на РПЭ.

Это говорит о нецелесообразности использования данного типа электрода для определения висмута в минеральном сырье.

В результате проведенных исследований изучена возможность использования для определения ионов висмута (III) ртутно-пленочных электродов на серебряной под-

ложке, графитового и стеклоуглеродного электродов. В качестве фонов при определении висмута (III) методом инверсионной вольтамперометрии можно использовать неорганические кислоты (соляную, азотную, серную, хлорную и др.) и растворы органических кислот (муравьиную и щавелевую) кислоты.

Нижний предел определяемых содержания висмута методом ИВ составляет для ртутно-пленочного электрода 10^{-8} % при навеске образца 1 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э., Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980, с. 278.
2. Захарова Э.А., Н.П. Пикула, Мордвинова Н.М. Инверсионная вольтамперометрия. Прак.рук-во, Томск, ТПУ, 1995, 66с.
3. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А. Инверсионная вольтамперометрия в работах Томской научной школы. Изв. Вузов, серия «Химия и химическая технология», 2000, т.43, № 3, с.8.
4. Ханина Р.М., Татауров В.П., Брайнина Х.М. Электроды в инверсионной электроаналитической химии. Заводская лаборатория, 1988, т.54, с.1-12.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Н.В. Иванова, О.Н. Булгакова, В.А. Невоструев, И.П. Кириенко

Рассмотрено влияние способов предобработки стеклоуглеродного электрода (СУЭ) на аналитический сигнал при инверсионно-вольтамперометрическом (ИВ) определении свинца. Показано, что электрохимическая подготовка приводит к изменению параметров процессов восстановления ионов свинца и окисления свинца с поверхности электрода, усложнению вида анодных вольтамперных кривых и увеличению чувствительности определения. Рекомендованы условия подготовки поверхности электрода перед проведением ИВ-анализа. Установлен диапазон соотношений концентраций ионов свинца, меди и кадмия позволяющих проводить анализ объектов без предварительного разделения металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Создание вольтамперометрических анализаторов для мониторинга объектов окружающей среды, индикаторных электродов на основе углеродных материалов, разработка методик их предварительной подготовки при-

водит к необходимости выявления особенностей электрохимических процессов на электродах, к применению новых способов исследования поверхностей и изучению взаимного влияния составляющих многокомпонентных реальных систем.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Твердые электроды из стеклоуглерода широко применяются в практике вольтамперометрических методов анализа. Стеклоуглерод как материал электрода обладает рядом достоинств, таких как химическая стойкость, широкая область рабочих потенциалов, возможность значительного изменения площади поверхности. Однако, как известно, основной проблемой при использовании таких электродов является предварительная подготовка рабочей поверхности. Выбор типа предварительной подготовки поверхности зависит не только от цели анализа, но и определяется геометрией рабочего электрода. В случае использования стержневых электродов практически исключается возможность механической подготовки (МО) поверхности электрода. Перспективной в данном направлении является электрохимическая подготовка (ЭХО) с использованием внешнего источника тока и электролита определенного состава [1,2].

Влияние электрохимического окисления поверхности на аналитические сигналы неорганических ионов, в частности ионов металлов в рамках метода инверсионной вольтамперометрии практически не изучено. Поэтому представляет интерес исследование влияния электрохимической подготовки поверхности из стеклоуглерода на процессы восстановления ионов металлов и окисления и в различных фоновых электролитах. В работе рассмотрено влияние предварительной электрохимической обработки поверхности стержневого стеклоуглеродного электрода на параметры анодного пика свинца, а также особенности определения свинца в присутствии меди и кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на полярографе ПУ-1 в трехэлектродной ячейке, состоящей из индикаторного и вспомогательного стержневых стеклоуглеродных электродов (СУЭ) (площадь поверхности 0,4 см²) и хлоридсеребряного электрода сравнения. Использовались индикаторные электроды без предобработки поверхности, а также подготовленные электрохимически с использованием внешнего источника тока в отдельной ячейке. При этом на рабочий электрод подавался потенциал + 2,5 В в течение 30 сек, противозлектродом служил графитовый стержень. В качестве обрабатывающих электролитов использовались водные растворы 0,1 М КОН и KCl с добавлением ацетона [1],

раствор в процессе электролиза перемешивался магнитной мешалкой.

После обработки электрод многократно промывался бидистиллированной водой и помещался в ячейку для проведения вольтамперометрических измерений, которые осуществлялись в режиме катодной вольтамперометрии и анодной инверсионной вольтамперометрии. Электронакопление свинца проводили при потенциале -1,4 В в течение 3 минут при перемешивании, затем производилась развертка потенциала в постоянноточковом режиме. Фоновыми электролитами являлись 0,1 М растворы соляной и азотной кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае использования электрода, подготовленного механически, и после предобработки в растворе КОН + ацетон анодные вольтамперные кривые, полученные в растворах выбранных фоновых электролитов с добавками ионов свинца, характеризуются наличием единственного пика тока окисления свинца. Фоновые кривые в рабочей области потенциалов (-0,7 ÷ + 0,6 В отн. нас. х.с.э.) имеют приблизительно одинаковый наклон. Следует отметить, что для фонового электролита 0,1 М HNO₃ состав обрабатываемого электролита не влияет на потенциал пика свинца, который по своему значению (-0,35 В) совпадает с потенциалом пика окисления свинца с поверхности механически обработанного стеклоуглеродного электрода в тех же условиях.

При использовании в качестве фонового электролита 0,1 М раствора HCl потенциал пика окисления свинца зависит от типа предварительной подготовки. Известно, что окисление свинца в хлоридный фоновый электролит включает стадию образованием хлоридных комплексов свинца [3], это приводит к тому, что пик окисления наблюдается в области более отрицательных потенциалов по сравнению с некомплексообразующим фоном. Однако для случая 0,1 М HCl и обрабатываемого электролита KCl + ацетон потенциал пика свинца имеет аномально высокое значение (- 0,30 В), а переход от хлоридного к щелочному электролиту приводит к смещению потенциала пика свинца на 150 мВ в отрицательную область (таблица 1), то есть к его возвращению к ожидаемым значениям.

Сходимость токов пиков при проведении серии параллельных измерений не зависит от способа подготовки электрода.

Таблица 1

Влияние состава фонового и обрабатывающего электролитов на параметры пика окисления свинца ($c(\text{Pb}^{2+}) = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$)

Фон	Обработка	$E_p, \text{ B}$	$dE_p/dlgv$
0,1 M HNO_3	KCl+ацетон	-0,35	0,017
	KOH+ацетон	-0,35	0,024
	МО	-0,35	0,017
0,1 M HCl	KCl+ацетон	-0,30	0,037
	KOH+ацетон	-0,45	0,037
	МО	-0,50	0,035

Зависимости токов пиков окисления свинца с поверхности стеклоглеродного электрода от потенциала электронакопления, полученные для различных вариантов подготовки поверхности представлены на рисунке 1. Видно, что все зависимости имеют характерный вид кривых с насыщением. Однако состояние поверхности электрода в значительной степени влияет на процесс восстановления ионов свинца. Перенапряжение выделения свинца возрастает при переходе от электрохимической подготовки электрода в растворе KOH с ацетоном к механической подготовке.

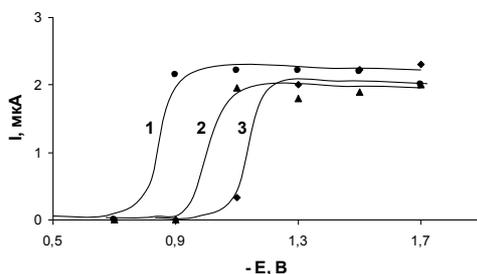


Рисунок 1. Зависимость тока пика окисления свинца от потенциала электронакопления на поверхность стеклоглеродного электрода подготовленного предварительно ЭХО KOH + ацетон (1), KCl + ацетон (2), механически с Al_2O_3 (3). Фоновый электролит – 0,1 M HNO_3

Для каждой системы обрабатывающий электролит – фоновый электролит получены зависимости тока пика свинца от концентрации ионов свинца в растворе. Для СУЭ без предварительной электрохимической подготовки поверхности зависимость тока пика от концентрации ионов свинца имеет наиболее простой вид – она линейна в области исследованных концентраций, однако характеризуется наличием значимого по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат и наименьшим наклоном на начальном участке по сравнению с остальными случаями (рисунок 2)

Все зависимости, полученные после электрохимической предобработки поверхности, характеризуются наличием нескольких линейных участков с различным наклоном, что говорит о значительной неоднородности поверхности электрода. Из рисунка 2 видно, что природа обрабатывающего электролита значительно влияет на параметры зависимостей ток – концентрация ионов свинца. При переходе от электрохимической обработки СУЭ в KOH + ацетон к обработке в электролите KCl + ацетон практически на порядок возрастает чувствительность определения свинца методом ИВ в области малых (до $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и больших (выше $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л) концентраций. Однако в данном случае зависимость характеризуется наличием выраженного переходного участка, в пределах которого рост пика значительно замедляется. Область «насыщения» после всех видов обработки наблюдается при $c(\text{Pb}^{2+})$ больших, чем $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Увеличение чувствительности после обработки в KCl с ацетоном сопровождается возрастанием наклона фоновой линии. По-видимому, в процессе предобработки в хлоридном электролите происходит увеличение поверхности электрода за счет ее разрыхления, однако узкая область линейности зависимости ток - концентрация говорит об ограниченном количестве активных центров на поверхности, обеспечивающих эффективное образование адатомов свинца.

Анализ зависимостей потенциала пика окисления свинца (E_p) от скорости развертки потенциала (v) позволяет сделать вывод о том, что в 0,1 M HCl происходит необратимое окисление свинца с медленным переносом второго электрона ($\beta n = 1,5 \pm 0,1$) вне зависимости от природы обрабатывающего электролита. Процесс окисления свинца в 0,1 M раствор HNO_3 можно охарактеризовать как квазиобратимый, причем при переходе от щелочного к хлоридному обрабатывающему электролиту возрастает степень необратимости процесса, об этом свидетельствуют значения критерия $dE_p/dlgv$, приведенные в таблица 1.

Установлено, что выдерживание электрода в горячей воде (80°C) после электрохимической подготовки приводит к значительному увеличению чувствительности определения свинца (рисунок 3). По-видимому, это способствует удалению растворимых продуктов окисления стеклоглерода [4], снижающих активность поверхности электрода.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

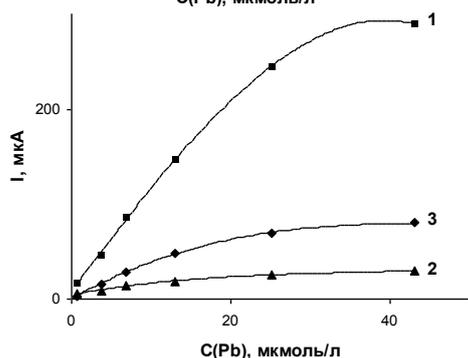
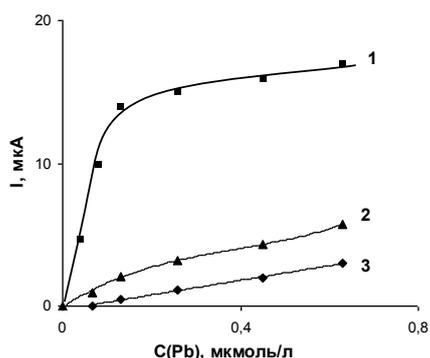


Рисунок 2. Зависимость тока пика свинца от концентрации ионов свинца после электрохимической обработки электрода в растворе KCl + ацетон (1), KOH + ацетон (2), механической подготовки (3)

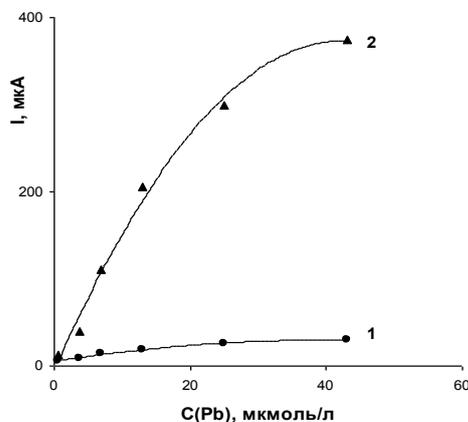


Рисунок 3. Зависимость тока пика свинца от концентрации ионов свинца в растворе после электрохимической обработки в растворе KOH + ацетон без выдерживания (1) и с последующим выдерживанием (2) электрода в горячей воде

При многократном повторении циклов электрохимической обработки во всех случаях происходит усложнение анодной вольтамперной кривой широкими пиками в области потенциалов + 0,3 ÷ + 0,75, величина и форма которых не меняется при получении серии вольтамперных кривых (рисунок 4). Наличие данного максимума, соответствующего окис-

лению поверхностных кислородсодержащих групп, преимущественно хинонного характера [5], говорит о том, что в процессе предобработки обновления поверхности не происходит, а, напротив, накапливаются продукты окисления стеклоуглерода, изменяющие электроаналитические свойства электрода. Следует отметить, что многократные ЭХО приводят к смещению фазового пика свинца в более отрицательную область, причем, при использовании 0,1 М раствора HCl это смещение более значительное.

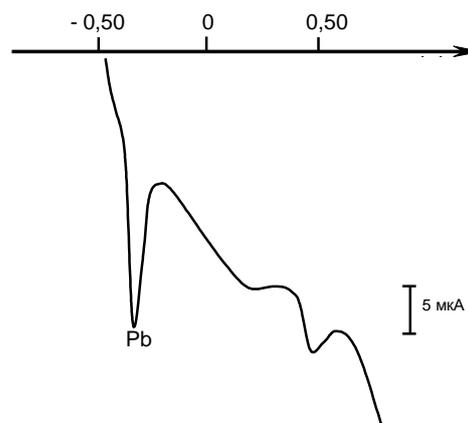


Рисунок 4. Вольтамперная кривая окисления свинца в 0,1 М раствор HNO₃

Интересной особенностью электрохимической предобработки в электролите хлорид калия – ацетон является наличие на анодных вольтамперных кривых так называемого «обратного» пика в области непосредственно следующей за пиком окисления свинца (рисунок 5). Полуширина «обратного» пика сравнима с полушириной пика свинца. На фоновой кривой обратный пик отсутствует, с ростом концентрации ионов свинца в растворе в области $c(\text{Pb}^{2+}) 1,0 \cdot 10^{-7} \div 1,5 \cdot 10^{-6}$ М ток «обратного» пика также возрастает до некоторого максимального значения, далее наблюдается его уменьшение, и при $c(\text{Pb}^{2+}) > 2,0 \cdot 10^{-6}$ М «обратный» пик отсутствует на вольтамперных кривых. Электрохимическая обработка СУЭ в щелочном электролите приводит к его исчезновению. Появление «обратных» пиков ранее наблюдалось исследователями в различных системах [6,7], однако в подобных условиях он зафиксирован впервые.

Учитывая положение «обратного» пика, его появление можно связать с формированием на поверхности СУЭ окисного слоя, вероятно включающего хлорид-ионы. Известно, что свинец при электроосаждении в данных условиях образует компактные пленки, в значительной степени повышающие перенапря-

жение выделения водорода. В связи с этим роль свинца, по-видимому, заключается в блокировке (пассивации) окисного слоя, поэтому процесс его восстановления протекает только после того, как произошло окисление свинца с поверхности стеклоглеродного электрода.

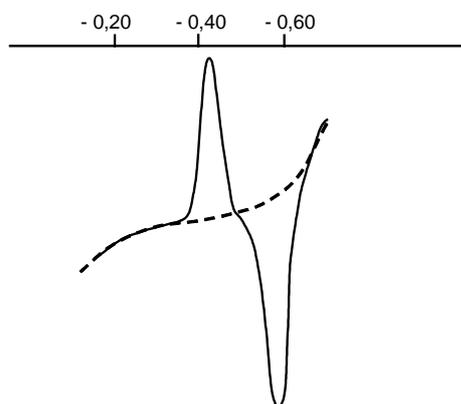


Рисунок 5. Анодная вольтамперограмма, полученная в $5,0 \cdot 10^{-6}$ М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 на СУЭ. Предобработка в растворе KCl + ацетон. Пунктир – фоновая линия

Таким образом, изменяя природу обрабатываемого электролита можно варьировать электроаналитические характеристики электрода из стеклоглерода по отношению к данному веществу, либо иону.

Одной из серьезнейших проблем при анализе реальных объектов методом ИВ является взаимное влияние компонентов при их совместном осаждении на поверхность индифферентного электрода. Ранее эту проблему успешно решали, применяя в качестве индикаторного ртутьсодержащий электрод. Однако в последнее время наблюдается тенденция к исключению металлической ртути из процедуры рутинного анализа. Поэтому вопрос о границах применимости метода требует всестороннего изучения. В объектах окружающей среды свинцу в основном сопутствуют такие ионы, как медь, цинк и кадмий, причем цинк легко исключается выбором потенциала электролиза. Исследование взаимного влияния свинца и кадмия методом ИВ показало, что эти металлы осаждаются на поверхность механически подготовленного стеклоглеродного электрода независимо друг от друга (рисунок 6), единственная проблема – взаимное наложение пиков окисления из-за их близкого расположения на вольтамперной кривой, решается остановкой потенциала перед пиком свинца.

Следует отметить, что присутствие ионов свинца в растворе значительно увеличи-

вает коэффициент чувствительности определения кадмия (таблица 2).

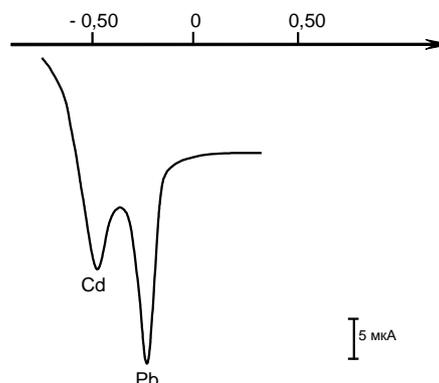


Рисунок 6. Вольтамперная кривая окисления свинца и кадмия в 0,1 М HNO_3

Таблица 2

Характеристики линейных зависимостей токов пиков (в мкА) свинца, кадмия и меди от концентрации (в моль/л) их ионов в 0,1 М растворе HNO_3

Pb	$I(\text{Pb}) = 12,2 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Pb}^{2+})$
Cu	$I(\text{Cu}) = 3,54 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Cu}^{2+})$
Cd	$I(\text{Cd}) = 0,30 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Cd}^{2+})$
Pb-Cu	$I(\text{Pb}) = 9,90 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Pb}^{2+}) + 5,68$ $I(\text{Cu}) = 3,44 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Cu}^{2+})$
Pb-Cd	$I(\text{Pb}) = 12,2 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Pb}^{2+})$ $I(\text{Cd}) = 2,20 \cdot 10^5 \cdot c(\text{Cd}^{2+})$

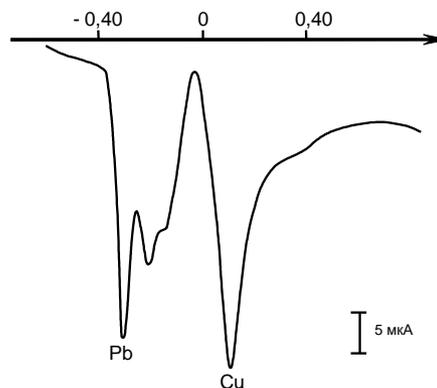


Рисунок 7. Вольтамперная кривая окисления свинца и меди в 0,1 М HNO_3 .

Более сложная картина наблюдается в случае совместного осаждения свинца и меди: происходит формирование промежуточных дополнительных пиков на вольтамперной кривой (рисунок 7), при этом ток пика свинца, при введении ионов меди в анализируемый раствор, значительно уменьшается.

Несмотря на это определение свинца в присутствии меди возможно, но только до соотношения концентраций $\text{Pb}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$ равном

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

1:4 при использовании раствора азотной кислоты в качестве фонового электролита и 1:6 при использовании соляной кислоты. Для искусственного повышения концентрации ионов свинца в процессе анализа можно использовать метод двойной стандартной добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьирование способов подготовки в значительной степени изменяет электроаналитические свойства СУЭ, повышает чувствительность ИВ определения отдельных компонентов смеси: свинца, кадмия и меди и позволяет фиксировать отдельные аналитические сигналы при их совместном восстановлении – окислении при избытке одного по отношению к другому в пределах одного порядка концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невоструев В.А., Килина И.К., Булгакова О.Н., Иванов Ю.И. Инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца с использованием стеклоуглеродной электродной системы // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. № 1. С. 1-5.
2. Ускова И.К., Халфина П.Д., Невоструев В.А. Вольтамперометрическое определение динитротриэтилбензола // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61. № 8, С. 861-864.
3. Брайнина Х.З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия. 1982. – 376 с.
4. Куроленин Е.И., Лопатко Ю.С., Хакимов Д.К., Виргильев Ю.С. О структуре стеклоуглерода // Химия твердого топлива. – 1982. №4. С.111-118.
5. Шерстюк О.В., Пронькин С.Н., Чувилин А.Л., Саланов А.Н., Савинова Е.Р., Цирлина Г.А., Петрий О.А. // Электрохимия. – 2000. № 7. С. 836-847.
6. Брайнина Х.З., Чернышева А.В., Стожко Н.Ю. Аномальные явления в системе Hg – KI – H₂O // Электрохимия. – 1980. – Т.16. №6. С. 1874-1877.
7. Брайнина Х.З. Об «обратных» пиках на поляризационных кривых // Электрохимия. – 1980. – Т.12. №7. С. 678-681.
1. Невоструев В.А., Килина И.К., Булгакова О.Н., Иванов Ю.И. Инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца с использованием стеклоуглеродной электродной системы // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. № 1. С. 1-5.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

Б.П. Шипунов, Т.А. Пельганчук, Н.В. Пенчукова

В работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния низкоинтенсивного лазерного излучения с длиной волны 632 нм на импеданс и емкость двойного слоя на ртутно-плёночном электроде. Установлена зависимость изменения импеданса от природы солевой добавки, ее концентрации, условий измерения поляризационной кривой. Во всех случаях наблюдается изменение поляризации электрода в течение 50-60 минут, что говорит о накопительном характере эффекта. Данный эффект может быть использован для оптимизации условий вольтамперометрических измерений при определении тяжелых металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Инверсионная вольтамперометрия до настоящего времени остается удобным и чувствительным методом при определении тяжелых металлов. Несомненно, интересным представляется развитие метода и его модификация с целью уменьшения остаточного тока, как один из вариантов такого развития, с этой целью нами была предложена лазер-

ная стимуляция границы электрод-раствор, поскольку в последние годы применение низкоинтенсивного лазерного излучения для воздействия на различные объекты приобретает все большее распространение [1, 2].

Анализ литературы показал, что достаточно много внимания авторами уделяется воздействию низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ) применительно к биологическим объектам (в основном - на организм