

МЕХАНИЗМ ДЕСОРБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ВЧ ПОЛЯ

Б.П. Шипунов, Д.Д. Рудер

В работе приводится описание механизма, десорбирующего влияние электромагнитного ВЧ поля на основе ранее полученных в методе прямой инверсионной вольтамперометрии данных. Предлагается физическая модель, объясняющая механизм ВЧ полевой десорбции.

Электрохимические методы анализа до настоящего времени остаются достаточно широко распространенными. В первую очередь это относится к прямой и инверсионной вольтамперометрии. Собственные многолетние исследования авторов связаны с применением ВЧ поля для повышения чувствительности метода и устранения мешающего влияния примесей, адсорбирующихся на электроде и стенках электрохимической ячейки. Так, влияние высокочастотного поля на величину аналитического сигнала в методе прямой и инверсионной вольтамперометрии освещалось в ряде работ [1–3]. Практически во всех случаях отмечалось возрастание аналитического сигнала при наложении ВЧ поля на электрохимическую систему. Этот эффект объяснялся исходя из предположения, что ВЧ поле оказывает действие как на объем раствора, так и на границу раздела раствор – поверхность электрода или стенка ячейки. В случае воздействия на границу раствор – твердое тело предполагалось, что поле стимулирует процессы десорбции [4]. Однако ни разу не был предложен механизм, который мог бы объяснить эффект десорбирующего действия ВЧ поля.

Частоты, используемые в указанных работах, составляли от 30 до 200 МГц. Эти частоты соответствуют длине электромагнитной волны в вакууме от 100 до 10 метров, что значительно больше размеров ячейки и расстояния между электродами. На основании этого можно утверждать, что в ячейке реализуется осциллирующее синхронно во всем объеме электрическое поле.

Распределение напряженности поля в ячейках такого типа будет обратно пропорционально относительной диэлектрической проницаемости среды, которая максимальна в глубине раствора и практически соответствует диэлектрической проницаемости воды и существенно уменьшается на границе раздела фаз: у стенок, на поверхности фазовых включений с размерами, многократно превышающими размеры сольватированных ионов. По Адамсону [5] на поверхности раздела жид-

кости – твердое тело диэлектрическая проницаемость уменьшается, а поле, следовательно, возрастает. Осциллирующее поле можно описать простым уравнением:

$$E = E_0 \sin \omega t. \quad (1)$$

Находящиеся в растворе ионы электролита, испытывают воздействие электрической составляющей электромагнитного поля. Силу, действующую на заряд можно также представить простой формулой:

$$F = Z_i \times E = Z_i \times E_0 \sin \omega t, \quad (2)$$

где Z_i – заряд соответствующего иона. Поскольку поле имеет симметричную амплитуду смещения, то заряженные ионы совершают осцилляции возле некоторого положения равновесия.

Изменение скорости смещения v определяется эффективной массой иона m^* и изменяется за период по уравнению:

$$a = dv/dt = F/m^* = (Z_i \times E_0 \sin \omega t)/m^*. \quad (3)$$

Следует отметить, что скорость движения ионов максимальна именно в точке, соответствующей положению равновесия и минимальна при максимальном отклонении в обе стороны. В общем виде смещение можно описать простым уравнением, где максимальное смещение иона под действием поля – X_0 :

$$x(t) = x_0 \sin \omega t, \quad (4)$$

где ω частота осцилляций, t – время. Обозначив плотность вероятности нахождения частиц вдоль координаты смещения $\rho(x)$, можно утверждать, что $\rho(x)$ будет пропорциональна времени пребывания иона в точке, т.е. $\rho(x) \sim dt$, которое, в свою очередь зависит от скорости движения иона

$$\rho(x) \sim dt \sim \frac{dx}{V}; \quad (5)$$

где V – скорость. Преобразуя уравнение (5) получим

$$\frac{dx}{V} = \frac{dx}{x_0 \omega \cos \omega t}. \quad (6)$$

МЕХАНИЗМ ДЕСОРБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ВЧ ПОЛЯ

Проводя некоторые преобразования, получим:

$$\frac{dx}{x_0 \omega \cos \omega t} = \frac{dx}{x_0 \omega \sqrt{1 - (\sin \omega t)^2}} \quad (7)$$

Заменив $\sin \omega t$, используя уравнение (4), получим

$$\begin{aligned} \sin \omega t &= \frac{(x(t) - x_0)}{x_0}; \\ (\sin \omega t)^2 &= \frac{(x(t) - x_0)^2}{x_0^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \rho(x) &\sim \frac{dx}{x_0 \omega \sqrt{1 - \frac{(x(t) - x_0)^2}{x_0^2}}} = \\ &= \frac{dx}{\omega \sqrt{x_0^2 - x(t)^2 + 2x(t)x_0 - x_0^2}} = \\ &= \frac{dx}{\omega_0 \sqrt{2x(t)x_0 - x(t)^2}} \quad (9) \\ &= \frac{dx}{\omega \sqrt{x(t)} \sqrt{2x_0 - x(t)}} \end{aligned}$$

Дальнейшие преобразования дают параболическую зависимость ρ от координаты смещения. При этом решения вблизи предельных смещений X_0 и $2X_0$ дает величину бесконечной плотности, что является свойством данной модели и исключением из рассмотрения действия сил торможения. Переходя от пропорциональности к уравнению, введем нормирующий параметр **A**.

$$\rho(x) = \frac{A \cdot dx}{\omega \sqrt{x(t)} \sqrt{2x_0 - x(t)}} \quad (10)$$

Параметр **A** можно определить из условия постоянной плотности в глубине раствора ρ_0

$$\rho_0 \times 2x_0 = \int_0^{2x_0} \rho(x) dx \quad (11)$$

Окончательно уравнение можно представить в следующем виде:

$$\rho(x) = \frac{2\rho_0 x_0}{\pi \sqrt{x(t)} \sqrt{2x_0 - x(t)}} \quad (12)$$

Приведенная модель показывает, что для частиц, находящихся в глубине раствора, ничего не изменяется в распределении их концентрации. Такой коллектив можно рассматривать как синхронно колеблющийся без перераспределения плотности пребывания. Иное дело вблизи поверхности неподвижной границы раздела, где происходит ос-

тановка частиц, в то время как поле продолжает действовать на них. Такое возможно, если $X < X_0$. В этом случае у поверхности, в определенной фазе колебаний, будет происходить накопление вещества выше равновесного значения плотности ρ_0 . Следует отметить, что величина максимального смещения X_0 зависит от подвижности иона, которая заметно отличается в большую сторону только для протона по отношению к катионам металлов, которые осциллируют в той же фазе и гидроксила по отношению к анионам. Поскольку величина смещения отличается, то, в случае равенства или близости величины ρ_0 для разных ионов в глубине раствора, отличным будет и количество ионов достигающих поверхности в определенной фазе колебания. Поскольку параболическая модель не дает возможность оценить степень накопления вещества вблизи поверхности твердой фазы, имеет смысл свести ее к параметрической модели, которая приведена на рис. 1.

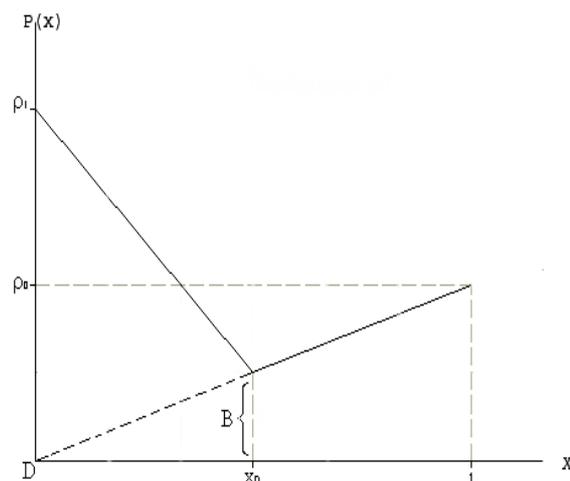


Рис. 1. Распределение плотности концентрации ионов при их осцилляции вблизи поверхности

Воспользуемся следующими положениями. Решение будем искать в области соответствующей двойной амплитуде смещения от поверхности, обозначив ее l_1 , предполагая, что данная величина характерна для иона типа 1. К середине смещения, соответствующей максимальной скорости движения иона, припишем координату x_0 . На расстоянии l_1 от поверхности плотность ионов мало отличается от объемной вследствие буферирования осцилляций объемом раствора.

Для простоты сведем функционал зависимости концентрации от координаты к линейной функции как показано на рис. 1, где ρ_1

плотность ионов на поверхности, B – провал концентраций в точке x_0 . При этом:

$$B = \frac{2\rho_0}{\pi}, \quad (13)$$

что следует из уравнения (11). Параметрическую функцию на двух участках определим следующим образом:

$$\rho(x) = \begin{cases} \rho_1 - kx, & \text{при } 0 < x < x_0 \\ D + \alpha x, & \text{при } x_0 < x < l_1 \end{cases} \quad (14)$$

Используя то же постулирование, что количество вещества в области осцилляций постоянно, получим:

$$\rho_0 \cdot l_1 = \text{const}. \quad (15)$$

Тогда общий вид функции примет вид:

$$\rho_0 \cdot l_1 = \int_0^{x_0} (\rho_1 - kx) dx + \int_{x_0}^{l_1} (D + \alpha x) dx \quad (16)$$

Вычисляя интеграл, получаем:

$$\rho_0 \cdot l_1 = \rho_0 x_0 - \frac{kx_0^2}{2} + Dx \Big|_{x_0}^{l_1} + \alpha \frac{x^2}{2} \Big|_{x_0}^{l_1} \quad (17)$$

$$x_0 = \frac{l_1}{2}. \quad (18)$$

Определим правую часть функции при $x_0 < x < l_1$. Решая уравнение при $2x_0 = l_1$, получим:

$$\rho(x) = D + \alpha x, \quad \rho(x_0) = B = \frac{2\rho_0}{\pi}; \quad (19)$$

$$\frac{2\rho_0}{\pi} = D + \frac{\alpha l_1}{2}; \quad D = \frac{2\rho_0}{\pi} - \frac{\alpha l_1}{2}. \quad (20)$$

Подставляя значение D в уравнение (17), получим:

$$\begin{aligned} \rho_0 l_1 &= \rho_1 \frac{l_1}{2} - \frac{kl_1^2}{8} + \\ &+ \left(\frac{2\rho_0}{\pi} - \frac{\alpha l_1}{2} \right) \left(l_1 - \frac{l_1}{2} \right) + \frac{\alpha}{2} \left(l_1^2 - \frac{l_1^2}{4} \right) = \\ &= \rho_1 \frac{l_1}{2} - \frac{kl_1^2}{2} + \frac{2\rho_0 l_1}{2\pi} - \frac{\alpha l_1^2}{4} + \frac{3\alpha l_1^2}{8}. \end{aligned} \quad (21)$$

Сократив на l_1 , получим:

$$\rho_0 = \frac{\rho_1}{2} - \frac{kl_1}{2} + \frac{\rho_0}{\pi} + \frac{\alpha l_1}{4}. \quad (22)$$

Решая уравнение относительно ρ_1 , получим:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 2\rho_0 + kl_1 - \frac{2\rho_0}{\pi} - \frac{\alpha l_1}{4} = \\ &= 2\rho_0 \left(1 - \frac{1}{\pi} \right) + l_1 \left(k - \frac{\alpha}{4} \right) = \\ &= 2\rho_0 \left(\frac{\pi - 1}{\pi} \right) + l_1 \left(k - \frac{\alpha}{4} \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Приблизительно уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\rho_1 = 1,36 \rho_0 + l_1 \left(k - \frac{\alpha}{4} \right). \quad (24)$$

Анализ уравнения показывают, что вблизи поверхности возникает скачек концентрации, который тем больше, чем больше подвижность иона, поскольку величина l_1 непосредственно связана со скоростью движения иона в электрическом поле. Следовательно, через некоторое время вблизи поверхности сформируется «концентрационная гора» из наиболее подвижных в данном растворе ионов.

Если основываться на предположении, что основные эффекты в ВЧ поле связаны с наличием границ раздела раствора неподвижная твердая фаза, таких как стеклянные или полимерные (тефлоновые) стенки ячейки, то изменение концентрации в растворе, которое фиксировалось вольтамперометрически связано с тем, что более подвижные протоны, накопившись у поверхности в концентрации превышающей равновесную (в глубине раствора), смещают равновесие конкурентной адсорбции между ионами металлов и ионами водорода в сторону десорбции ионов металла с этой поверхности. Однако, кроме стенок ячейки, аналогичные процессы должны происходить на любой границе, например на поверхности коллоидной частицы, приводя к изменению ее заряда. Эти воздействия должны приводить к изменению устойчивости коллоидных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств свинца и меди в снеговых водах при обработке проб ВЧ электромагнитным полем // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. №7., С. 9–14.
2. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С., Атомашко Н.А. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца на различных электродах // Известия АГУ. 2001. №3. С 38–42.
3. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле // Известия вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 61–66.
4. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Паутова И.Н., Сорокина Т.В. Изучение адсорбции ионов свинца, кадмия и цинка на поверхности кварца и тефлона // Известия вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 2. С. 225–230.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 2003.-568 с.