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 предподготовки в значительной степени изменяет электроаналитические свойства СУЭ, повышает чувствительность ИВ определения отдельных компонентов смеси: свинца, кадмия и меди и позволяет фиксировать раздельные 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 определения 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. Куроленкин Е.И., Лопатто 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 – H_2O // 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.

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-пленочном 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 токов, как один из вариантов такого развития, С этой целью нами была предложена лазерная стимуляция границы электрод-раствор, поскольку в последние годы применение низкоинтенсивного лазерного излучения для воздействия на различные объекты приобретет все большее распространение [1, 2].

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

человека) [3, 4], тогда как литература по воздействию НИЛИ на химические и электрохимические системы встречается крайне редко. Прежде чем обосновать механизм влияния лазерного излучения (ЛИ), его возможные проявления и перспективы практического использования, необходимо понимание его отличительного действия от тепловых некогерентных источников света и изучение физико-химического отклика этого явления.

Для изучения воздействия лазерного излучения на физико-химические процессы нами был выбран стандартный объект: система электрод – раствор. Ранее нами проводились работы по исследованию воздействия ЛИ на аналогичную систему в присутствии электроактивного вещества (ионы свинца) и различных поверхностно – активных веществ [5, 6, 7]. Было выявлено, что под действием низкоинтенсивного ЛИ происходит постепенное увеличение сигнала. Однако нерешенным оставался ответ на вопрос: вследствие каких процессов происходит увеличение эффективности процесса восстановления ионов металла на электроде, как влияет изменение состава фонового раствора, в том числе - на параллельные процессы – выделение водорода?

Целью настоящей работы являлось изучение методом инверсионной вольтамперометрии влияния состава раствора на эффективность лазерного воздействия на импеданс границы электрод – раствор.

Поскольку на границе электрод-раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС) [8], то одним из параметров, характеризующим ДЭС, как правило, является его электрическая емкость [9], которая зависит от ряда факторов. Однако, емкость слабо коррелируется с эффективностью электрохимических процессов, поэтому, чтобы проследить влияние ЛИ на границу электрод – раствор, нами была выбрана иная характеристика, которая более отчетливо характеризует изменения связанные с процессами поляризации, происходящими в двойном электрическом слое. Учитывая, что в вольтамперометрии достаточно широко используется термин «наклон вольтамперометрической кривой», характеризующий поляризационное сопротивление на определенном ее участке, в качестве такой характеристики системы была выбрана именно величина поляризационного сопротивления (ПС).

Так как величина поляризационного сопротивления (ПС) ранее не использовалась в качестве оценочного параметра, а остаточный ток системы состоит из двух составляющих: емкостной и фарадеевской, то представлялось очевидным выделение двух видов поляризационного сопротивления: сопротивление при потенциодинамической поляризации, которая реализуется при непрерывной развертке потенциала и сопротивление при квазистационарном процессе, который характеризовался текущим стационарным значением внешнего заданного потенциала и установившимся значением тока. В соответствии с этим регистрировались два вида кривых: динамическая и стационарная. Исследования проводились с учетом изменения составов фоновых растворов, как по химической природе, так и по концентрации. Были выбраны растворы KCl, $KClO_4$, NaCl, LiCl. При выборе электролита учитывались особенности гидратации ионов: ионы лития и натрия – положительно гидратируемые, а ионы калия, хлорид – и перхлорат - ионы – отрицательно, кроме этого - поляризуемость и размер ионов. Для того чтобы подтвердить предположение о том, что под действием ЛИ изменения происходят именно в плотной части ДЭС, проводили измерения дифференциальной емкости электрода до и после воздействия ЛИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент был построен по ранее отработанной схеме [5, 7]: влияние ЛИ на процессы на границе электрод – раствор изучалось методом инверсионной вольтамперометрии. Измерение поляризационных кривых проводили с помощью полярографа ПУ-1. Для регистрации кривой ток – потенциал использовали двухкоординатный потенциометр ENDIM 662.01. В качестве источника излучения облучающего электрод, использовали газовый He-Ne лазер мощностью 1,5 мВт с длиной волны 632,8 нм. В качестве рабочего электрода использовался L-образный торцовый ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. В качестве электрохимической ячейки использовали кювету из оптического стекла, через стенку которой облучали электрод. Опыт проводился в режиме инверсии при следующих условиях: потенциал предъэлектролиза E=-1,2 В, время электролиза $t_э$=60 с, скорость развертки потенциала W=60 мВ/с. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду; методом последовательного разбавления готовили растворы следующих концентраций: 0,2 М, 0,1 М, 0,05М, 0,02 М, 0,01М, 0,005М.

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

Каждый раз при смене раствора на рабочий электрод электрохимически осаждалась новая ртуть толщиной 10 мкм. Динамическая кривая регистрировалась при непрерывной развертке потенциала (рисунок 1), стационарная кривая строилась по точкам с шагом 0.1В.

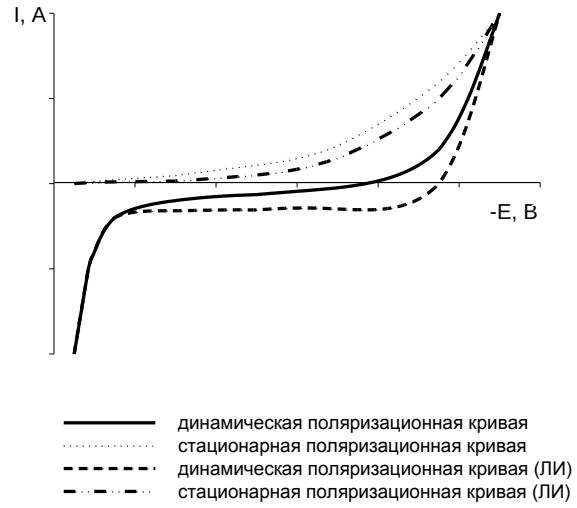

Рисунок 1. Типичное взаимное положение поляризационных кривых полученных на ртутно-пленочном электроде в разбавленных растворах электролитов

Определение эффективного времени воздействия ЛИ на границу электрод – раствор (время, в течение которого заметно воздействие ЛИ) проводилось следующим образом. После получения воспроизводимой поляризационной кривой облучали непрерывно систему электрод – раствор ЛИ и каждые 10 минут регистрировали поляризационные кривые. Воздействие лазера прекращали, когда изменение положения поляризационной кривой переставало фиксироваться.

Сложность выбора участка, на котором проводилась оценка в изменении величины поляризационного сопротивления на границе РПЭ электрод - раствор, обусловлена большой нелинейностью поляризационной кривой. В связи с этим выбирался тот участок кривой, который отвечал большей линейности зависимости силы тока от потенциала. Из полученных стационарной и динамической кривых рассчитывались поляризационные сопротивления по формуле:

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I}$$

где ΔU - разность потенциалов на выбранном участке; ΔI - разность тока на выбранном участке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены зависимости сопротивления динамического и стационарного процессов от концентрации. Отчетливо видно, что величины ПС динамического и стационарного процесса отличаются по величине в несколько раз для растворов хлорида лития и хлорида натрия. Для растворов хлорида калия, и, особенно, перхлората калия величины ПС практически не различаются.

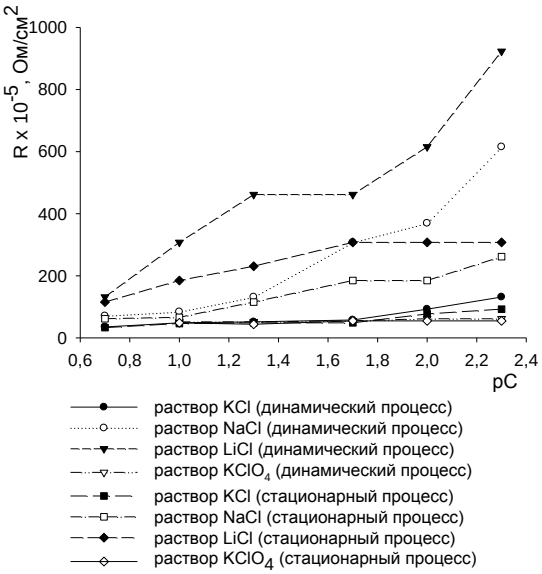

Рисунок 2. Зависимость поляризационного сопротивления в стационарном и динамическом процессах от концентрации и природы электролита

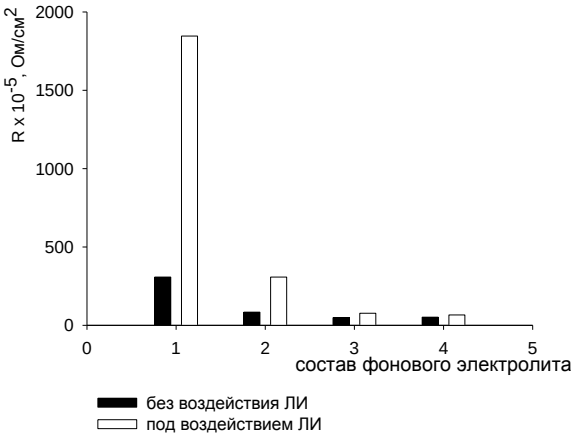

Рисунок 3. Эффективность воздействия ЛИ на динамическое поляризационное сопротивление РПЭ в растворах различной природы (C=0.01M): 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – $KClO_4$

На рисунках 3, 4 представлены сравнительные характеристики величин ПС элек-

трода в растворах различной природы. Наибольшее значение ПС наблюдается для раствора хлорида лития ($2{,}0\times10^{8}$ Ом/см^2). Величины ПС стационарного процесса для растворов различной природы практически не различаются (около 1×10^{7} Ом/см^2).

Более высокое значение ПС стационарного процесса наблюдается в растворе хлорида лития 0,01 М (2×10^{7} Ом/см^2), что можно объяснить более плотной организацией ДЭС, вследствие меньшего кристаллографического радиуса иона лития и высокой его подвижности.

Изучение изменения величины поляризационного сопротивления под воздействием на электрохимическую систему лазерного излучения осуществлялось при непрерывном облучении.

Эффективное время воздействия ЛИ составляет около 60 минут как для динамического, так и для стационарного процессов. При действии ЛИ на границу электрод – раствор во всех экспериментах наблюдалось увеличение значений ПС. В качестве примера на рисунке 5 приведена зависимость динамического и стационарного ПС от концентрации для раствора KCl до, и после воздействия ЛИ. При лазерном воздействии на систему максимальный эффект наблюдался в интервале концентраций KCl 5×10^{-3} – 1×10^{-2} М. При больших концентрациях происходит максимально возможное заполнение ДЭС ионами фонового электролита, поэтому можно предположить, что мощности ЛИ не хватает для заметного воздействия. На рисунке 5 приведены концентрационные зависимости ПС стационарного процесса: наблюдается увеличение ПС с уменьшением концентрации, что, также как и для динамической составляющей, связано с адсорбцией ионов фонового электролита на электроде. Действие ЛИ в большей степени влияет на динамическую составляющую сопротивления (рисунки 3, 4), и в меньшей степени на составляющую стационарного процесса (для хлорида лития в 6 раз увеличивается значение сопротивления динамического процесса при воздействии ЛИ и в 3,5 раза – ПС для стационарного процесса). Подобное явление можно объяснить тем фактом, что для стационарного процесса адсорбированные при отрицательном начальном потенциале на поверхности электрода катионы фонового электролита «противостоят» диффузии и разряду ионов водорода, тогда как для динамического процесса с учетом перезарядки поверхности электрода замена в адсорбционном слое катионов анионами способствуют разряду протонов.

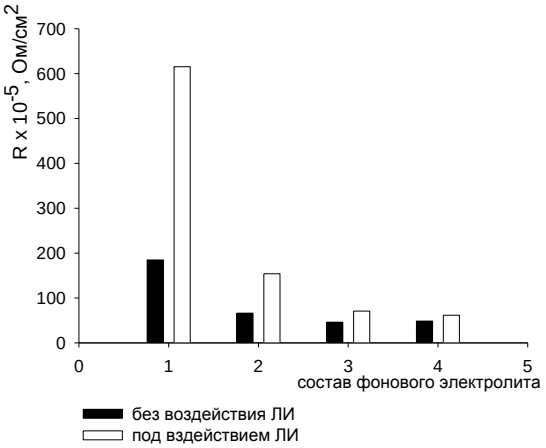

Рисунок 4. Изменение поляризационного сопротивления РПЭ в квазистационарном режиме в растворах различного состава (с = 0.01 М). (1– LiCl, 2 –NaCl, 3 – KCl, 4 – $KClO_4$)

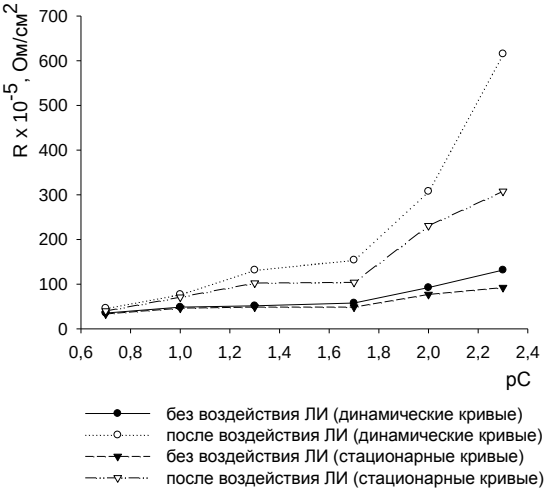

Рисунок 5. Эффективность воздействия ЛИ на поляризационное сопротивление РПЭ в растворе хлорида калия различной концентрации (для стационарного и динамического процессов)

В растворе перхлората калия наблюдаются самая низкая эффективность воздействия ЛИ. В этом случае ЛИ практически не влияет на изменение величины ПС. По нашему мнению это может быть связано с гидратационно–сольватными характеристиками перхлорат – иона: отрицательная гидратация, больший кристаллографический радиус (по сравнению с ионами калия, натрия и хлорид-иона). Поэтому можно считать справедливым высказанное ранее предположение о том, что изменение в структуре ДЭС при действии ЛИ [7] может происходить ступенчато. Кроме этого, одной из возможных причин явления может быть специфичный характер упаковки перхлорат – иона: ажурный каркас перхлорат

- иона и стимулирующее действие ЛИ способствует его большей динамической подвижности и гибкости при формировании ДЭС на границе электрод – раствор. В растворе хлорида лития наблюдается аномально высокое по сравнению с другими исследованными растворами, значение сопротивления фарадеевскому процессу. По нашему мнению это связано с тем, что ион лития имеет положительную гидратацию и меньший, по сравнению с ионом натрия, радиус. При действии ЛИ происходит процесс частичной дегидратации ионов лития и, поэтому ионы лития более плотно укладываются в ДЭС, что увеличивает значение ПС.

Учитывая, что напряженность электрической составляющей ЛИ равна:

$$E^2 = \frac{P}{S} 2 z_i ,$$

где P – мощность, S – площадь электрода, z_i – импеданс по отношению к падающему излучению.

$$z_i = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon_0}} = 120\pi ,$$

μ - магнитная проницаемость, ε_0 - диэлектрическая проницаемость и считая площадь электрода равной 0.13 см^2 получаем, что напряженность электрической составляющей ЛИ равна:

$$E^2 = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 2 \times 120 \times 3{,}14}{0{,}13} = 28{,}98 \left(\frac{B^2}{см^2} \right),$$

$$E = 5{,}4 \frac{B}{см} .$$

Данные расчеты показывают, что напряженность электрической составляющей ЛИ – сравнительно небольшая величина, тогда как напряженность поля внешнего потенциала на границе электрод-раствор составляет порядка $1 \times 10^5 - 1 \times 10^7 \frac{B}{см}$. То есть, мощности лазера, очевидно, хватает только на то, что бы стимулировать упаковку ионов и молекул растворителя в плотной части двойного электрического слоя и сделать ее более упорядоченной. Этот процесс происходит за счет взаимодействия с когерентным лазерным излучением, при этом у всех частиц в двойном слое наводиться мгновенный диполь, осциллирующий с частотой падающего излучения, который смещает сольватную оболочку иона таким образом, что позволяет ему «внедриться» в плотную часть ДЭС и адсорбироваться на электроде. На основании вышеизложенного понятен накопительный характер (эффект достигается в течение 60 – 70 минут) действия ЛИ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что воздействие низкоинтенсивного лазерного излучения на границу границы электрод – раствор изменяет поляризационное сопротивление и уменьшает ток разряда ионов водорода вследствие организующего действия на двойной электрический слой.

2. Установлена зависимость поляризационного сопротивления и эффективность лазерного воздействия от состава раствора.

3. На основе полученных данных можно рекомендовать фон на основе хлорида лития или хлорида натрия совместно с лазерной стимуляцией для уменьшения остаточных токов и повышения чувствительности метода вольтамперометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазнева Э. Ф. Лазерная десорбция. -Л.: изд. Ленинградского ун-та, 1990, -200с.
2. В. П. Харченко, В. А. Лебедев, И. Д. Блинчевский и др. // Сов. медицина. 1990. №3. - С. 54.
3. И. З. Немцев, В. П. Лапшин // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. 1997. №1. - С. 22.
4. Действие электромагнитного излучения на биологические объекты и лазерная медицина.-//Отв. ред. В.И. Ильичев// Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. - 236 с.
5. Бондарь Т.А., Шипунов Б.П. // Известия АГУ. 2000. № 3. - С.10.
6. Шипунов Б. П., Бондарь Т. А. //Известия ВУЗов, Химия и химическая технология, 2004. Т.47 № 8 - С.101.
7. Орехова Н. А., Шипунов Б.П. //Известия АГУ. 2004. №3. - С. 17.
8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. - М.: Высшая школа, 1978,- 239 с.
9. Майрановский С. Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии. - М.: «Наука», 1971,- 88 с.