

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

условием при проведении эксперимента была пригодность для работы раствора: он считался пригодным для дальнейшей работы, если на поляризационной кривой отсутствовали пики растворения металлов. В качестве исследуемых элементов были выбраны свинец, кадмий и цинк, так как это элементы, традиционно определяемые методом ИВА. Концентрация ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в растворе составляла $1 \cdot 10^{-6}$ М. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду.

После получения устойчивых воспроизводимых сигналов ионов указанных металлов, в раствор вводили поверхностно-активные вещества до момента уменьшения пиков растворения металлов примерно в 2 раза. При этом концентрация н-бутанола и перхлората тетраэтиламмония (ТЭА⁺) составляла 0,01М, концентрация бензолсульфокислоты натриевой соли (БСNa) – 0,02 М для растворов KCl и 0,04 М. Последующая стадия эксперимента заключалась в измерении величины аналитического сигнала при действии на электрод низкоинтенсивного лазерного излучения. Для этого лазерный пучок направлялся перпендикулярно поверхности рабочего электрода таким образом, чтобы вся площадь электрода была им охвачена. Измерения высоты пика растворения электроактивных компонентов проводились после его стабилизации. На основании полученных данных строились кинетические кривые в координатах "высота пика" - "время".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1-3 приведены зависимости относительной величины пика от времени облучения лазером. Можно заметить, что относительная степень подавления сигнала для всех элементов разная и лежит в области 0,5-0,6 относительных единиц (отн. ед.). В большей степени ПАВ влияет на аналитический сигнал цинка, в меньшей на сигнал свинец и где-то между ними находится аналитический сигнал кадмия.

Под действием лазерного излучения малой мощности в присутствии поверхностно-активного вещества любого типа - н-бутиловый спирт (ПАВмолекулярного типа), бензолсульфокислоты натриевая соль (ПАВ анионного типа) и перхлорат тетраэтиламмония (ПАВ катионного типа) – происходит увеличение аналитического сигнала при измерениях методом инверсионной вольтамперометрии.

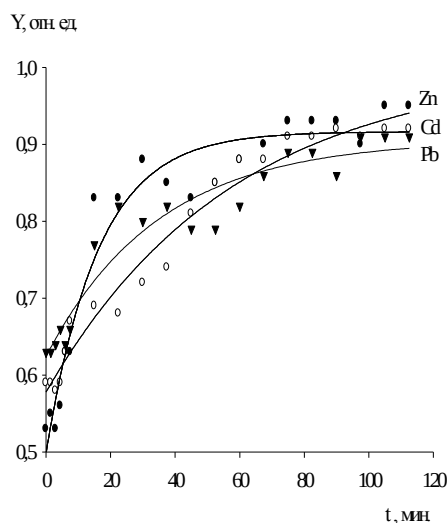


Рисунок 1. Зависимость относительной величины пика растворения Zn, Cd и Pb от времени облучения лазером (фон 0,1 М KCl, $C_{Me}=1 \cdot 10^{-6}$ М, $C(БСNa)=2 \cdot 10^{-2}$)

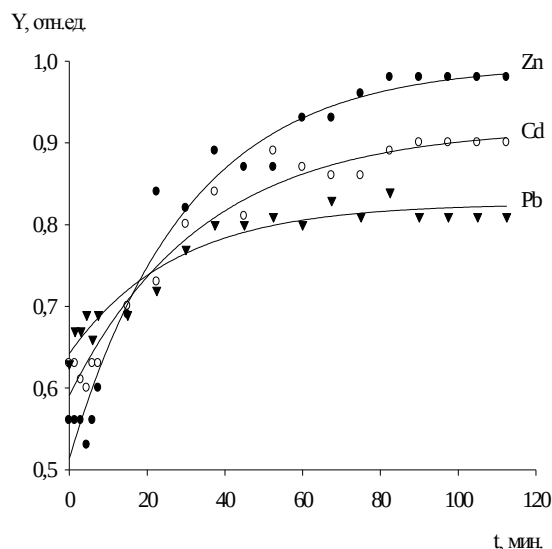


Рисунок 2. Зависимость относительной величины пика растворения Zn, Cd и Pb от времени облучения лазером (фон 0,1 М KClO₄, $C_{Me}=1 \cdot 10^{-6}$ М, $C(БСNa)=4 \cdot 10^{-2}$ М)

Поскольку анодное растворение металла происходило в присутствии ПАВ, то увеличение тока пика можно объяснить процессом десорбции органических молекул с поверхности ртутного пленочного электрода. Подтверждением гипотезы о лазерно-индуцированной десорбции служат математические функции, описывающие релаксационные кривые. Аппроксимация экспериментальных кинетических кривых показала, что уравнение, описывающее все зависимости, с хорошими коэффициентами корреляции, имеет один общий вид: $Y=Y_0+a \times (1-e^{-bt})$, где:

Y -текущее значение относительной величины пика в момент времени t ; Y_0 -значение сигнала после добавления ПАВ на момент включения лазера; a -асимптотическое значение сигнала, соответствующее значению при $t=\infty$; b -кинетический коэффициент, равный величине, обратной времени, необходимому для увеличения сигнала в e -раз; t -время облучения лазером.

В таблице 1 приведены коэффициенты уравнения для систем различного состава для 0,1 М растворов KCl и KClO₄. Коэффициент корреляции лежит в пределах от 0,9622 до 0,9914. Это доказывает, что механизм воздействия лазерного излучения на электрохимическую систему одинаков для электролитов различного солевого состава и в присутствии ПАВ различного типа.

Поскольку излучение данной длины волны не поглощается ни бутиловым спиртом, ни ртутью, то механизм его воздействия на данную систему может быть двух видов:

1) фотон упруго взаимодействует с молекулой ПАВ, вызывая фоновое эхо в структуре, которое переводит связи на более высокие колебательные уровни. Вследствие связности системы, включающей внутреннее движение и колебания групп ответственных за адсорбционное взаимодействие, изменения в колебательных состояниях будет распространяться и на адсорбционные связи. Неидеальность и негармоничность этих колебаний, их меньшая энергия приводит к тому, что небольшое изменение в частоте колебаний связей C-C и C-H приводит к существенному изменению в колебаниях адсорбционных групп. Это, при определенных условиях, приведет к ослаблению взаимодействия с поверхностью электрода и удалению молекулы с поверхности электрода.

2) Поскольку электромагнитное излучение состоит из двух компонент: электрическое и магнитное поля, осциллирующие с определенной частотой, а молекула бутилового спирта – полярная, ионы СБ⁺ и ТБА⁺ притягивают к себе ионы противоположенного знака, то при взаимодействии с излучением будет наводиться мгновенный диполь, осциллирующий с частотой падающего излучения. Далее механизм десорбции происходит так же, как и при фоновом взаимодействии.

Представляет интерес явление гиперэффекта, т.е. увеличение аналитического сигнала под действием лазерного пучка, по сравнению даже с исходным сигналом свинца в отсутствии ПАВ (ТЭА⁺ на фоне KClO₄). Предположительно это связано с недоста-

точно очищенными от органических примесей реактивами.

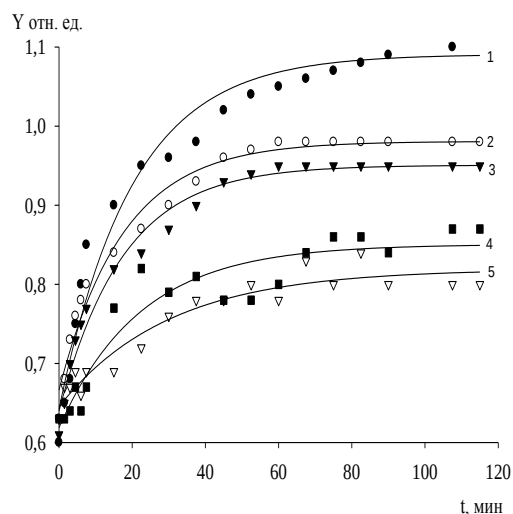


Рисунок 3. Зависимость относительной величины пика растворения Pb от времени облучения лазером для разных поверхностно-активных веществ (1 – ТЭА⁺ на фоне KClO₄; 2 – н-бутанол на фоне KCl; 3 – ТЭА⁺ на фоне KClO₄; 4-БСNa на фоне KCl; 5- БСNa на фоне KClO₄; C_{ме}=1·10⁻⁶ М, C(фона)=0,1 М)

Таблица 1

Коэффициенты в уравнении $Y=Y_0+a \times (1-e^{-bt})$ для растворов различного состава, C_{фона}=0.1М

Раствор	Y_0	a	b	Коэфф. корреляции
KCl+Pb ²⁺ + БСNa	0,62	0,28	0,03	0,9622
KClO ₄ + Pb ²⁺ + БСNa	0,64	0,18	0,04	0,9660
KCl+Zn ²⁺ + БСNa	0,50	0,42	0,06	0,9744
KClO ₄ + Zn ²⁺ + БСNa	0,51	0,48	0,03	0,9725
KCl+Cd ²⁺ + БСNa	0,57	0,43	0,03	0,9762
KClO ₄ + Cd ²⁺ + БСNa	0,59	0,59	0,03	0,9700
KCl+Pb ²⁺ + н-бутанол	0,64	0,34	0,05	0,9854
KCl+Pb ²⁺ +ТЭА ⁺	0,62	0,34	0,05	0,9906
KClO ₄ + Pb ²⁺ +ТЭА ⁺	0,57	0,57	0,17	0,9914

Полярные органические молекулы, находящиеся в рабочем растворе частично блокируют ртутную поверхность. Вводимые в раствор поверхностно-активные вещества

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

также адсорбируются на электроде, поэтому между ними возникают ван-дер-ваальсовские взаимодействия, силы которых сопоставимы с силами адсорбции. Под действием лазерного излучения десорбирующаяся молекула ПАВ увлекает за собой "чужую" органическую молекулу, освобождая тем самым поверхность электрода. Это увеличивает эффективность процесса электроконцентрирования, а, следовательно, и аналитический сигнал.

Результаты исследований говорят о том, что любое поверхностно-активное вещество и любой фоновый электролит из исследованных, являются активными с точки зрения восприятия лазерного излучения двойным электрическим слоем, что говорит об одинаковом механизме десорбирующего действия, который носит, по-видимому, характер фотонно-фонового возбуждения адсорбированных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хустенко А. А., Захарова Э. А. и др. // За-

водская лаборатория. 1991, Т. 57. вып. 8. – С. 1-3.

2. Михайлова О. П., Стась И. Е. // Ползуновский вестник. 2004, № 4, - С. 111-114

3. Электродные процессы в растворах органических соединений: /Под ред. Б. Б. Дамаскина.-М.: Из-во Моск. ун-та, 1985, 312 с.

4. А.С. 1300376 СССР. Способ приготовления пробы вольтамперометрического анализа / Каплин А. А., Образцов С. В., Мордвинова М. Н. // Открытия. Изобретения. 1987. № 12

5. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988.-240 с.

6. Брайнина Х. З., Ханина Р. М. и др. // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. № 11. – С.2068-2073.

7. Стась И. Е., Шипунов Б. П., Шабалина В. Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 7. – С.10-14.

8. Бондарь Т. А., Шипунов Б. П. // Известия АГУ. 2000. Т.17 № 3. – С. 10-12.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОСАДКА ПАЛЛАДИЙ-ЗОЛОТО И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА

Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова, Д.М. Карачаков

Исследованы процессы электроокисления электролитических осадков палладий – золото методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Рассмотрены приемы разделения налагающихся пиков при электроокислении электролитического осадка Pd-Au.

ВВЕДЕНИЕ

Характер вольтамперных кривых при электроокислении сплава зависит от фазовой структуры бинарного сплава, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления электролитических осадков палладий – золото методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Экспериментально установлено, что при электроокислении осадков палладий – золото происходит селективное электроокисление палладия, а затем золота.

При этом на вольтамперной кривой наблюдается два анодных пика, налагающихся друг на друга. Чем больше концентрация определяемых элементов в растворе, тем больше перекрывание анодных пиков (рисунок 1).

Разделение налагающихся пиков проводилось нами с использованием специальной компьютерной программы [2-4].

На рисунке 2 представлены налагающиеся друг на друга вольтамперные кривые электроокисления палладия и золота из бинарного сплава и результаты обработки вольтамперной кривой электроокисления осадка палладий – золото по специальной компьютерной программе по разделению налагающихся пиков.

Программа позволяет достаточно точно определить потенциал пика электроокисления индивидуального компонента сплава и