

УДК 541.13:543.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРЯДА И ИОНИЗАЦИИ СВИНЦА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМЫ С ЗАМЕНОЙ РАСТВОРА БЕЗ РАЗМЫКАНИЯ ЦЕПИ

Е.А. Осипова, Н.К. Зайцев, Д.М. Федулов*, А.Г. Дедов*

(кафедра аналитической химии)

Проведено исследование влияния катионного, анионного и неионогенного поверхностно-активных веществ (ПАВ) отдельно на процессы разряда и ионизации свинца в 0,1 М HNO_3 . Определены лимитирующие стадии катодного и анодного процессов, а также проведена оценка значений гетерогенных констант скоростей электродных процессов в присутствии ПАВ.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в разных областях электрохимии и электрохимической технологии [1–4]. В электроаналитической химии проявляется многообразие форм действия ПАВ на электродные процессы. Присутствие ПАВ, как правило, затрудняет протекание электродных процессов, оказывая на них тормозящее действие, что объясняется блокировкой поверхности электрода (эффект Лошкарева) [1]. В связи с этим результаты инверсионно-вольтамперометрического анализа разных природных и промышленных объектов, содержащих ПАВ, могут быть искажены. Иногда в присутствии ПАВ наблюдается ускорение электродных процессов, что может быть связано с образованием ионных ассоциатов [2, 3] или мостиковых структур на поверхности электрода. В некоторых случаях ПАВ успешно используют для устранения влияния сложной органической матрицы образцов [4–6], что позволяет значительно упростить стадию пробоподготовки. Важно отметить, что даже для одного элемента влияние ПАВ на стадиях электроосаждения и электрорастворения может проявляться по-разному.

При исследовании механизмов электродных процессов в присутствии ПАВ можно весьма эффективно использовать метод замены раствора без замыкания цепи [7], позволяющий провести отдельное изучение влияния ПАВ на стадии электроосаждения и электрорастворения. Существенным фактором являет-

ся конструкция датчика, обеспечивающая сохранение неразомкнутой цепи между электродами при смене раствора.

Цель настоящей работы – отдельное исследование влияния ПАВ на стадии электроосаждения и электрорастворения свинца, выбранного в качестве модельного элемента, поскольку для него достаточно хорошо изучен процесс разряда-ионизации [8, 9]. В работе использовали метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий наблюдать за суммарными изменениями в системе в присутствии ПАВ, а также информативный метод циклической вольтамперометрии, предоставляющий возможность оценить влияние ПАВ на каждую из стадий электродного процесса в отдельности. В качестве модельных соединений были выбраны следующие (различающиеся по знаку заряда) ПАВ: катионное (нитрат цетилтриметиламмония, ЦТАН), анионное (додецилсульфат натрия, ДДСН) и неионогенное (Тритон X-100).

Экспериментальная часть

Работу проводили на автоматическом вольтамперометрическом анализаторе “Экотест-ВА” в комплекте с автосамплером АКТ-1 (ООО “Эконикс-Эксперт”, РФ) и датчиком «3 в 1», выполненным в виде стержня, на торцевой части которого расположен рабочий углеситалловый электрод ($S_{\text{п}} = 10 \text{ мм}^2$), пирографитовый вспомогательный электрод и электрохимический ключ, ведущий к хлоридсеребряному электроду сравнения. При извлечении датчика из раствора

электрическая цепь между электродами не размыкается за счет висящей капли раствора, удерживающейся на торцевой части датчика, что позволяет переносить полученный на стадии электролиза электроконцентрат в другую ячейку, где проводится стадия электрорастворения. ПАВ удаляли с поверхности электрода по методике, предложенной в [5]. В некоторых экспериментах для сравнения использовали обычную трехэлектродную ячейку: рабочий электрод – углесталловый ($S_{\text{п}} = 8 \text{ мм}^2$), вспомогательный электрод – платиновый (ЭПВ-1), электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1. Ртутно-графитовый электрод (РГЭ) формировали при следующих условиях: потенциал регенерации электрода ($E_{\text{пер.}}$) 100 мВ, время регенерации электрода ($t_{\text{пер.}}$) 200 с, потенциал электролиза (E_3) –900 мВ, время электролиза (t_3) 300 с, содержание ионов ртути в растворе 100 мг/л. Регенерацию поверхности рабочего электрода перед началом измерений проводили механически, шлифуя ее на беззольном бумажном фильтре, смоченном этанолом.

В работе использовали следующие реактивы: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ “х.ч.”, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ “х.ч.”, HNO_3 “ч.д.а.”, ЦТАН “х.ч.”, Тритон X-100 “ч.д.а.”, ДДСН “хроматографич.”. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Чистоту воды контролировали с помощью кондуктометра “Эксперт-002” (ООО “Эконикс–Эксперт”, РФ). Все измерения проводили при $293 \pm 2^\circ \text{ К}$.

Результаты и их обсуждение

Для оценки возможности применения датчика «3 в 1» при исследовании влияния ПАВ на модельный процесс разряда-ионизации свинца сравнивали полученные с его помощью и при использовании обычной трехэлектродной электрохимической ячейки циклические вольтамперограммы свинца на фоне 0,1 М HNO_3 . При этом использовали обычную трехэлектродную электрохимическую ячейку. Установлено, что разность потенциалов катодного и анодного пиков ΔE , а также соответствующие высоты катодного и анодного пиков на вольтамперограммах практически совпадают. Это свидетельствует о том, что характер протекающих в обоих случаях процессов остается неизменным, а следовательно, использование датчика “3 в 1” для решения поставленной задачи возможно.

При проведении подобных экспериментов с заменой раствора без размыкания цепи (рис. 1) регистрировали катодную ветвь циклической вольтамперограммы, после чего, не размыкая цепь, удерживали на электроде потенциал инверсии –900 мВ и пе-

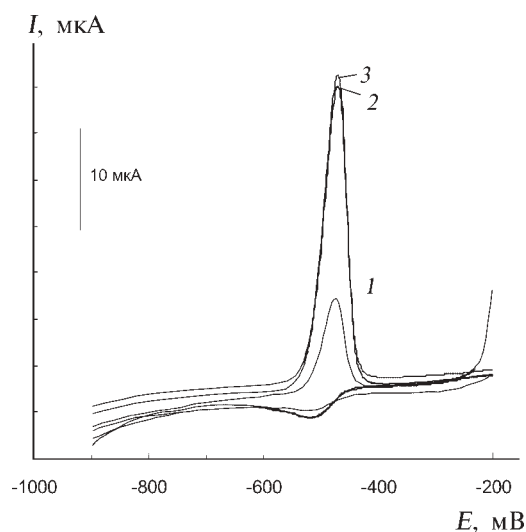


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы свинца, полученные с использованием датчика «3 в 1»: 1 – регистрация анодной ветви сразу после регистрации катодной; 2 – регистрация анодной ветви после замены раствора без размыкания цепи при удерживании потенциала инверсии –900 мВ; 3 – регистрация анодной ветви после выдерживания электрода при потенциале инверсии –900 мВ в течение 15 с в том же растворе (условия: C_{Pb} 0,2 мМ, фон – 0,1 М HNO_3 , ν 0,1 В/с)

реносили датчик “3 в 1” в другой раствор, где регистрировали анодную ветвь циклической вольтамперограммы (рис. 1, кривая 2). Видно, что в этом случае получены такие же результаты, как и при регистрации катодно-анодной циклической вольтамперограммы в одном растворе (рис. 1, кривая 1), за тем исключением, что пик электрорастворения свинца несколько увеличен по сравнению с пиком, зарегистрированным без замены раствора. Это может быть обусловлено дополнительным накоплением свинца из капли, обеспечивающей замыкание цепи в процессе замены раствора (примерно 15 с). Для проверки этого предположения после регистрации катодной ветви циклической вольтамперограммы выдерживали электрод при потенциале инверсии –900 мВ в течение 15 с, а затем в том же растворе регистрировали анодную ветвь вольтамперограммы. Полученная вольтамперограмма (рис. 1, кривая 3) практически совпадает с вольтамперограммой, зарегистрированной при замене раствора на стадии электрорастворения (рис. 1, кривая 2), что указывает на правильность сделанного предположения. Таким образом, единственное влияние на форму циклической вольтамперограммы свинца связано с операцией замены раствора. При этом положение пиков не меняется.

Таким образом, применение датчика “3 в 1” дает возможность в течение одного электрохимического

цикла проводить раздельное изучение катодного и анодного процессов, что позволит исследовать влияние присутствия и концентрации ПАВ на протекание каждой из стадий процесса разряда-ионизации свинца в отдельности.

Влияние ПАВ на инверсионные вольтамперограммы свинца. Присутствие в растворе любого из изучаемых ПАВ (ЦТАН, ДДСН, Тритон X-100) приводит к изменению высоты анодного инверсионного пика свинца. При этом в зависимости от знака заряда ПАВ картина различна.

При увеличении концентрации ДДСН (анионного ПАВ) высота анодного пика снижается практически до нуля (рис. 2), что можно объяснить, например, связыванием ионов свинца мицеллами ДДСН в электроинертные комплексы.

При увеличении концентрации ЦТАН (катионного ПАВ) от нуля до предельной растворимости происходит сначала возрастание анодного инверсионного пика свинца в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ, 1×10^{-4} М [14]), а затем плавное снижение высоты пика, что может быть обусловлено блокировкой поверхности электрода молекулами ПАВ.

Более сложная зависимость, проходящая через минимум, расположенный вблизи ККМ, наблюдается для высоты пика свинца при увеличении концентрации Тритон X-100. Возможно, в этом случае происходит сначала блокировка поверхности молекулами ПАВ, а затем (после прохождения ККМ) образование электрохимически активных поверхност-

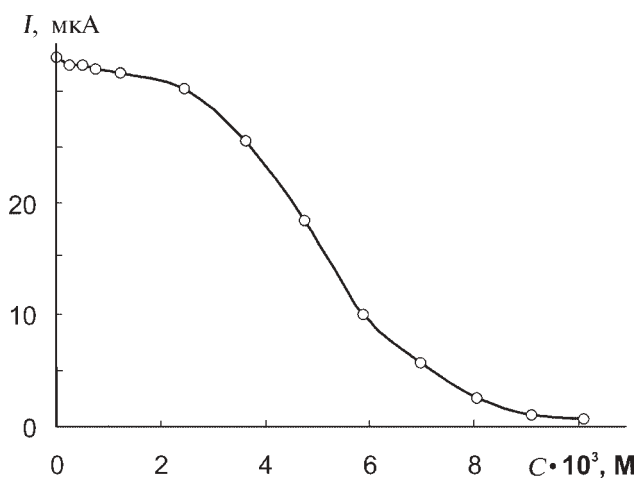


Рис. 2. Влияние ДДСН на величину анодного инверсионного пика свинца (условия: E_s –900 мВ, t_s 60 с, v – 0,1 В/с, C_{Pb} – 0,5 мкМ, фон – 0,1 М HNO_3)

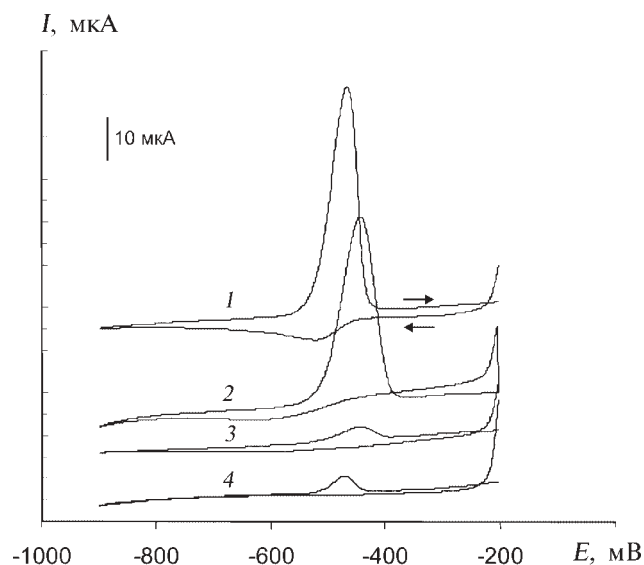


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы свинца при регистрации катодной ветви в присутствии ПАВ (анодную ветвь регистрировали в отсутствие ПАВ): 1 – без ПАВ, 2 – ЦТАН, 3 – Тритон X-100, 4 – ДДСН (условия: C_{CTAN} 1 мМ, $C_{ДДСН}$ – 5 мМ, $C_{Тритон X-100}$ 0,5 мкМ, C_{Pb} 0,2 мМ, фон – 0,1 М HNO_3 , v – 0,1 В/с)

ных комплексов между ионами свинца и образующимися мицеллами Тритон X-100. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ до 1% высота пика не изменяется.

Исследование раздельного влияния ПАВ на стадии электроосаждения и электрорастворения свинца методом циклической вольтамперометрии. Наблюдаемые изменения высоты инверсионного пика свинца в присутствии ПАВ (рис. 2) могут быть связаны с влиянием ПАВ как на стадию электроконцентрирования, так и на стадию электрорастворения. Применение датчика «3 в 1» позволило провести регистрацию катодной (процесс электроконцентрирования) и анодной (процесс электрорастворения) ветвей одной и той же циклической вольтамперограммы в разных по составу растворах, содержащих и не содержащих ПАВ.

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы свинца, полученные при регистрации катодной ветви в растворе, содержащем ПАВ, и регистрации анодной ветви в растворе, не содержащем ПАВ. Видно, что в этом случае практически исчезает катодный пик и значительно снижается анодный (в присутствии Тритон X-100 и ЦТАН – примерно в 10 раз, а в присутствии ДДСН – примерно на 20%) по сравнению с вольтамперограммой свинца, зарегистрированной в отсутствие ПАВ. Этот факт, по-види-

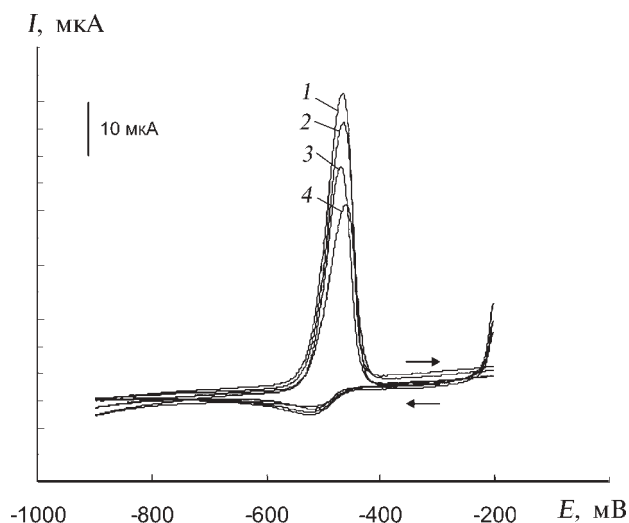


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы свинца при регистрации анодной ветви в присутствии ПАВ (катодную ветвь регистрировали в отсутствие ПАВ): 1 – без ПАВ, 2 – Тритон X-100, 3 – ДДСН, 4 – ЦТАН (условия: $C_{\text{ЦТАН}} = 1 \text{ мМ}$, $C_{\text{ДДСН}} = 5 \text{ мМ}$, $C_{\text{Тритон X-100}} = 0,5 \text{ мкМ}$, $C_{\text{Pb}} = 0,2 \text{ мМ}$, фон – $0,1 \text{ М HNO}_3$, $\nu = 0,1 \text{ В/с}$)

тому, объясняется значительным затруднением процесса восстановления свинца в присутствии Тритон X-100 и ЦТАН.

В случае, когда регистрацию анодной ветви циклической вольтамперограммы свинца проводили в растворе, содержащем ПАВ, а катодной – в отсутствие ПАВ, действие ПАВ проявлялось в виде снижения анодных пиков и смещения их потенциалов (рис. 4). Оказалось, что эта стадия электродного процесса менее чувствительна к присутствию ПАВ. Влияние Тритон X-100 на эту стадию практически не

проявляется (рис. 4, кривая 2). Уменьшение высоты анодного пика и смещение его потенциала в присутствии ДДСН (рис. 4, кривая 3) может быть связано с образованием соединений на стадии ионизации свинца. В присутствии ЦТАН анодный пик снижается примерно в 1,5 раза (рис. 4, кривая 4), что может быть объяснено затруднением процесса ионизации свинца.

Исследование влияния ПАВ на кинетику процессов разряда и ионизации свинца. Логарифмическая зависимость между током в максимуме на вольтамперограмме (I_p) и скоростью развертки потенциала (ν) в случае обратимых электродных реакций на плоских инертных электродах является линейной [9, 10], а величина тангенса угла наклона этой зависимости содержит важную информацию о лимитирующей стадии электродного процесса (критерий скорости X_v). По отклонению X_v от соответствующего диффузионному процессу [10] значения 0,5 к 0 или к 1 можно судить о наличии соответственно кинетических или адсорбционных ограничений в механизме электродного процесса.

Анализ изменений циклических вольтамперограмм при разных скоростях развертки потенциала показывает, что процессы разряда и ионизации свинца в отсутствие ПАВ имеют диффузионную природу, поскольку соответствующие значения X_v близки к теоретическому (0,5) для диффузионных процессов и составляют $0,58 \pm 0,02$ и $0,56 \pm 0,02$ для катодного и анодного процессов соответственно (таблица). Это согласуется с данными и других авторов [8, 9]. При введении ЦТАН и ДДСН в раствор, содержащий ионы свинца, в механизме ка-

Некоторые характеристики процессов разряда и ионизации свинца в отсутствие и в присутствии ПАВ
($C_{\text{ЦТАН}} = 1 \text{ мМ}$, $C_{\text{ДДСН}} = 5 \text{ мМ}$, $C_{\text{Тритон X-100}} = 0,5 \text{ мкМ}$, $C_{\text{Pb}} = 0,2 \text{ мМ}$, фон – $0,1 \text{ М HNO}_3$, $\nu = 0,1 \text{ В/с}$)

| ПАВ | Значение критерия скорости X_v | | $\Delta E \times n$, мВ | k_s , см/с | $k_s / \nu^{1/2}$ | Процесс |
|--------------|----------------------------------|-------------------|--------------------------|--------------|-------------------|----------------|
| | для катодного пика | для анодного пика | | | | |
| Без ПАВ | $0,58 \pm 0,02$ | $0,56 \pm 0,02$ | 84 | 0,026 | 0,082 | квазиобратимый |
| ЦТАН | $0,23 \pm 0,08$ | $0,36 \pm 0,01$ | 184 | 0,0021 | 0,0066 | квазиобратимый |
| ДДСН | $0,26 \pm 0,07$ | $0,50 \pm 0,04$ | 634 | – | – | необратимый |
| Тритон X-100 | $0,56 \pm 0,04$ | $0,72 \pm 0,03$ | 316 | – | – | необратимый |

тодного процесса появляются кинетические ограничения (величина X_v снижается почти в два раза). В механизме анодного процесса возникают адсорбционные ограничения в случае Тритон X-100 и кинетические – в случае ЦТАН.

Оценку значений констант скоростей гетерогенных реакций переноса электронов (k_s) проводили методом, предложенным в [11, 12], оценку обра-

тимости электродного процесса по значению k_s при данной скорости развертки потенциала v (В/с) – в соответствии с критерием, предложенным в [13] ($0,3 \geq k_s/v^{1/2} \geq 2 \cdot 10^{-5}$ – квазибратимый процесс).

Во всех случаях присутствие в растворе ПАВ приводит к увеличению разности потенциалов катодного и анодного пиков. В соответствии с этим снижаются значения k_s и увеличивается степень необратимости процесса. Численные данные приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лошкарев М.А., Лошкарев Ю.М. // Сб. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М., 1985. С. 35.
2. Stadlober M., Kalcher K., Raber G., Neuhold Ch. // Talanta. 1996. **43**. P. 1915.
3. Stadlober M., Kalcher K., Raber G. // Anal. Chim. Acta. 1997. **350**. P. 319.
4. Jagner D., Renman L., Wang Y. // Electroanalysis. 1993. **5**. P. 283.
5. Jagner D., Renman L., Wang Y. // Anal. Chim. Acta. 1992. **267**. P. 165.
6. Jagner D., Renman L., Wang Y. // Electroanalysis. 1994. **6**. P. 285.
7. Jagner D., Renman L., Wang Y. // Electroanalysis. 1992. **4**. P. 267.
8. Tanaka N., Tamamushi R. // Electrochim. Acta. 1964. **9**. P. 963.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., 1974.
10. Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. М., 1983. С. 136.
11. Nicholson R.S., Shain I. // Anal. Chem. 1964. **36**. P. 706.
12. Nicholson R.S. // Anal. Chem. 1965. **37**. P. 1351.
13. Bard A.J., Faulkner L.F. Electrochemical methods: fundamentals and applications. N.Y., 1980.
14. Evans D.F., Allen M., Ninham B.W., Fouda A. // J. Solution Chem. 1984. **13**. P. 86.

Поступила в редакцию 01.07.04

AN INVESTIGATION OF DISCHARGE AND IONIZATION PROCESSES OF LEAD IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS BY USING MEDIUM EXCHANGE SYSTEM WITHOUT THE CIRCUIT DISCONNECTING

E.A. Osipova, N.K. Zaytsev, D.M. Fedulov, A.G. Dedov

(Division of Analytical Chemistry)

The influence of cationic, anionic and neutral surfactants separately on the discharge and ionization processes of lead in 0,1 M HNO₃ is investigated. The limiting steps of cathodic and anodic processes are determined. The heterogeneous electron-transfer rate constant values of electrode processes in the presence of surfactants are calculated.