

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ

*В.А. Бакун, аспирант, Д. М. Федулов, инженер, *Е.А. Осипова, доцент, **Н.К. Зайцев, профессор, ***И.Ю. Ловчиновский, доцент кафедры Неорганической химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина *кафедра Аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова **кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого ***кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: nika-82@rambler.ru*

Рассмотрено влияние состава водно-спиртовых смесей на величину тока и потенциал пика ионов свинца(II) и кадмия(II) в методе инверсионной вольтамперометрии с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания цепи. Установлено, что ингибирующее действие спиртов – этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола на величину тока пика усиливается с ростом концентрации спирта и длины углеводородного радикала, по всей видимости, за счет адсорбции спирта на поверхности электрода.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, свинец, кадмий, алифатические спирты, водно-спиртовые растворы.

Определение тяжелых металлов, таких, как свинец и кадмий, в различных системах является важной практической задачей. В ряде случаев его приходится проводить в средах, содержащих значительные количества алифатических спиртов, в частности: метанола в сточных водах нефтегазовой промышленности [1], этанола и *n*-пентанола в продуктах и отходах алкогольного производства [2], *n*-пропанола и *изо*-пропанола в антифризах [3], *n*-бутанола в растворителях различного назначения.

Применение метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для определения тяжелых металлов в маслорастворимых и жирорастворимых средах обычно становится возможным после предварительной минерализации анализируемого материала [4–6]. В принципе возможен и альтернативный подход – разбавление образца органическим или смешанным растворителем.

Ранее в работах Ю.А. Карбаинова [7, 8] были исследованы свойства водно-этанольных и водно-пропанольных смесей различного состава методом классической полярографии и установлено, что в данных средах удается осуществить процессы разряда-ионизации тяжелых металлов.

Мы более детально исследовали возможность использования водно-спиртовых смесей в качестве растворителей для определения ионов Pb(II) и Cd(II) методом

инверсионной вольтамперометрии с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания электрохимической цепи.

Целью работы явилось установление возможного механизма действия алифатических спиртов нормального строения на электрохимическое поведение тяжелых металлов – свинца и кадмия, и оценка эффективности использования водно-спиртовых смесей для анализа образцов со сложной органической матрицей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» («Эконикс-Эксперт», РФ), подключенном по трехэлектродной схеме и управляемом компьютером. В качестве электродной системы использовали датчик «3 в 1». Датчик представляет собой электрохимическую ячейку, выполненную в виде единого корпуса таким образом, что индикаторный углеситалловый электрод и ключ, ведущий к ячейке со вспомогательным электродом и электродом сравнения, находятся в одной плоскости. За счет капли раствора, висящей на торце датчика, обеспечивается сохранение неразомкнутой цепи между электродами при смене раствора. Отдельные эксперименты проводили, используя трехэлектродную электрохимическую ячейку: рабочий электрод – углеситалловый, вспомогательный

электрод – платиновый (ЭВП-1), электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 (в нас. KCl). Поверхность рабочего электрода периодически регенерировали путем шлифования на беззольном бумажном фильтре, смоченном этанолом. Вольтамперограммы регистрировали в переменноточковом режиме с амплитудой и частотой переменного напряжения 30 мВ и 25 Гц, соответственно.

Перемешивание растворов осуществляли с помощью магнитной мешалки, управляемой вольтамперометрическим анализатором «Экотест-ВА».

В работе использовали следующие реактивы: HNO_3 х.ч., HCl ч.д.а., $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ х.ч., $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ х.ч., $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ х.ч., NH_4NO_3 х.ч., KCl ч.д.а., этиловый спирт (EtOH) х.ч., *n*-пропиловый спирт (*n*-PrOH) х.ч., *n*-бутиловый спирт (*n*-BuOH) х.ч., *n*-амиловый спирт (*n*-AmOH) ч. Растворы готовили на бидистил-

лированной воде. Составы фоновых электролитов оптимизировали по величине тока пика $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$. Для измерения pH растворов использовали pH-метр-иономер «Эксперт-001», модель 3 (0.1) («Эконикс-Эксперт», РФ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИВА выполнены исследования поведения ионов тяжелых металлов – $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) в растворах, содержащих 0, 10, 20, 40, 60, 70, 80% (об.) этанола, с использованием традиционной трехэлектродной электрохимической ячейки. Как видно из зависимостей тока пика (I_p) свинца(II) и кадмия(II) от потенциала накопления ($E_{\text{нак.}}$), представленных на рис. 1 и 2, увеличение концентрации этанола в фоновом электролите приводит к уменьшению токов пиков ионов обоих металлов. При этом форма и положение пиков не изменяются.

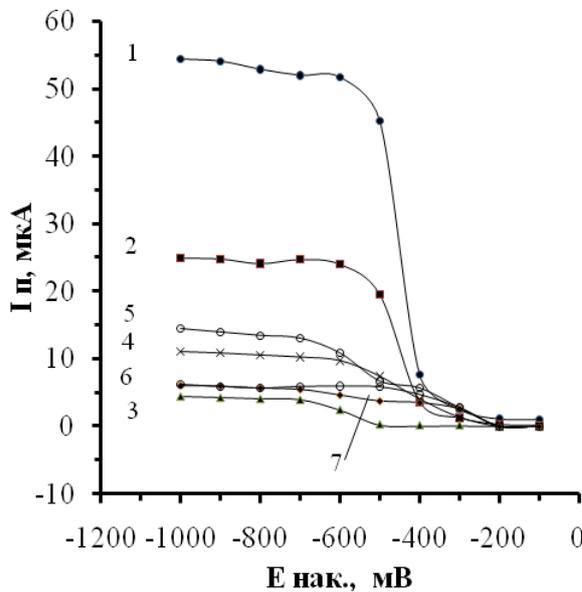


Рис. 1. Зависимость тока пика $\text{Pb}(\text{II})$ от потенциала накопления в растворах с различным содержанием этанола, % об.:
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 80.
Условия: $C_{\text{Pb}}=100 \text{ мкг/л}$, фон $0.1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$;
 $\tau_s=300 \text{ с}$, $v=100 \text{ мВ/с}$.

Очевидно также, что состав водно-спиртовых смесей влияет и на потенциал накопления ионов $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$. Установлено, что потенциал накопления свинца по мере увеличения концентрации этанола в смеси в интервале 0 – 80 % (об.) сдвигается в сторону более отрицательных значений на 200 – 250 мВ. Потенциал электролиза кадмия смещается в сторону более отрицательных значений на 150 – 170 мВ.

Большинство зависимостей тока пика от потенциала накопления и для свинца, и для кадмия имеют нормальный сигмоидный вид и

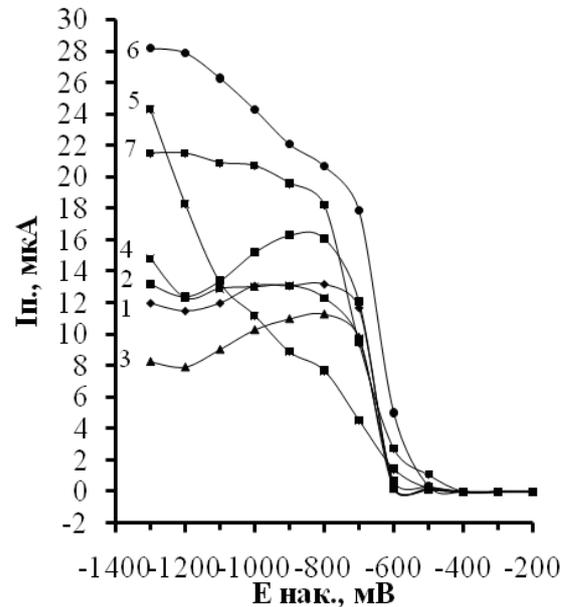


Рис. 2. Зависимость тока пика $\text{Cd}(\text{II})$ от потенциала накопления в растворах с различным содержанием этанола, % об.:
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 80.
Условия: $C_{\text{Cd}}=100 \text{ мкг/л}$, фон $0.1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$;
 $\tau_s=300 \text{ с}$, $v=100 \text{ мВ/с}$.

допускают линеаризацию в стандартных координатах для полярографических кривых. Исключение составляет указанная зависимость для $\text{Cd}(\text{II})$ в водно-этанольной смеси с концентрацией этанола 60% об.: она имеет вид, напоминающий наложение двух волн восстановления, различающихся по потенциалу полувысоты на 40 – 60 мВ (рис. 2). Следует отметить, что при таком содержании EtOH в растворе наблюдается ряд других аномалий, связанных со свойствами раствора, например, максимум вязкости. В работах Ю.А. Карбаинова [7, 8] подчеркивается, что

при этой концентрации этанола в водно-спиртовой смеси наблюдается минимальное значение предельного диффузионного тока для восстановления иона кадмия(II). Аномальная форма псевдополярограммы наблюдалась нами при использовании и обычной трехэлектродной ячейки, и электрода «3 в 1».

Снижение аналитических сигналов Pb(II) и Cd(II) по мере увеличения доли спирта в смесях в принципе может быть обусловлено двумя возможными причинами:

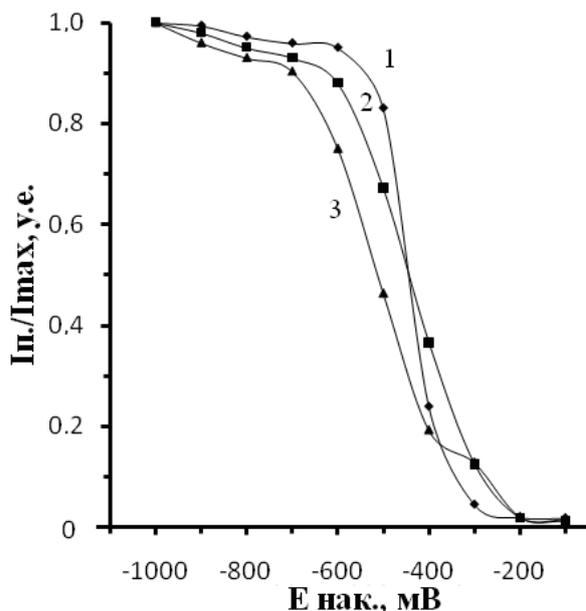


Рис. 3. Зависимости относительной величины тока пика Pb(II) от потенциала накопления, измеренные в водном растворе (1) и в водно-спиртовых смесях, содержащих 40% об. C₂H₅OH (2) и 70% об. C₂H₅OH (3).

Условия: $C_{Pb}=100$ мкг/л, фон 0.1 М NH₄NO₃; $\tau_s=300$ с, $v=100$ мВ/с.

Как видно из рис. 3, 4, в водно-спиртовых растворах наблюдается изменение наклона псевдополярограмм, что согласуется с уменьшением величины инверсионного сигнала по механизму уменьшения обратимости. Уменьшение обратимости протекающего на электроде процесса приводит к снижению чувствительности и ухудшению воспроизводимости результатов, так как необратимый процесс уязвим к влиянию небольших изменений условий, как то: состав раствора, температура, состояние поверхности электрода.

Согласно общепринятым представлениям [5, 6], процесс формирования сигнала в ИВА состоит из нескольких стадий: формирование ртутной пленки, накопление металла (которое, по-видимому, происходит с образованием амальгамы соответствующего металла) и стадия ионизации ионов металла. В наших предыдущих работах [9]

1. уменьшением обратимости процесса и
2. появлением неэлектроактивной формы исследуемых ионов в растворе.

Чтобы дать обоснованное объяснение наблюдаемому факту, мы построили псевдополярограммы, то есть зависимости относительной величины тока пика ИВА от потенциала накопления металлов. На рис. 3, 4 приведены псевдополярограммы свинца(II) и кадмия(II) в водном и водно-спиртовом растворах.

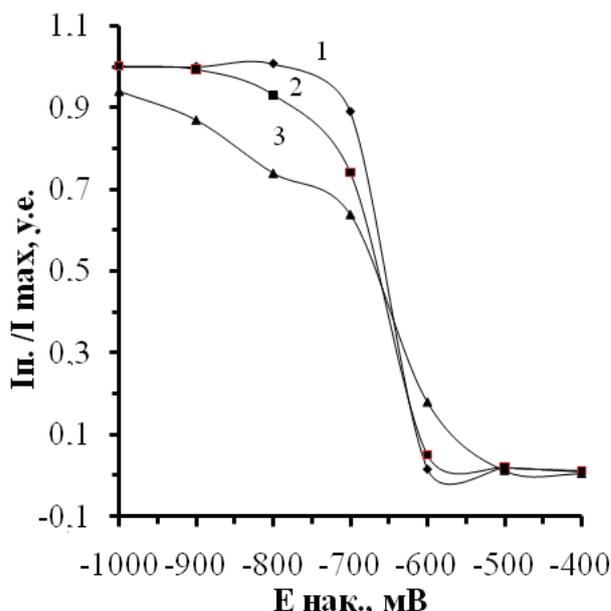


Рис. 4. Зависимости относительной величины тока пика Cd(II) от потенциала накопления, измеренные в водном растворе (1) и в водно-спиртовых смесях, содержащих 40% об. C₂H₅OH (2) и 70% об. C₂H₅OH (3).

Условия: $C_{Cd}=100$ мкг/л, фон 0.1 М NH₄NO₃; $\tau_s=300$ с, $v=100$ мВ/с.

установлено, что наиболее чувствительной к присутствию органических веществ стадией инверсионно-вольтамперометрического цикла является процесс формирования ртутной пленки. Для исключения влияния спиртов на этот процесс мы использовали систему замены растворов без размыкания электрохимической цепи с датчиком «3 в 1», которая позволяет проводить электролиз анализируемого раствора и электрорастворение концентрата в разных по составу растворах. Накопление ртутной пленки проводилось в отдельной ячейке, содержащей Hg(NO₃)₂ на фоне 0.1 М HNO₃ без добавок спиртов. После этого электрод «3 в 1» под напряжением промывали в промежуточной емкости в фоновом электролите – 0.1 М HNO₃, и затем осуществляли накопление ионов свинца(II) и/или кадмия(II) до концентраций 100 мкг/л в ячейках с заданным содержанием выбранного

алифатического спирта. Развертку потенциала проводили в отдельной ячейке в фоновом растворе 0.1 М HNO₃.

С целью выявления причины уменьшения обратимости сигналов – связана она с воздействием спиртов на поверхность электрода либо обусловлена сольватацией ионов в растворе – изучено влияние длины углеводородного радикала в алифатических спиртах нормального строения на величину токов пика ионов Pb(II) и Cd(II). Концентрации этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола варьировали в интервале 0 – 15.0% об. с учетом растворимости спиртов в воде при *t* = 20⁰С, которая составляет 11.0% об. для *n*-BuOH и 3.3% об. – для *n*-AmOH [10]. EtOH и *n*-PrOH,

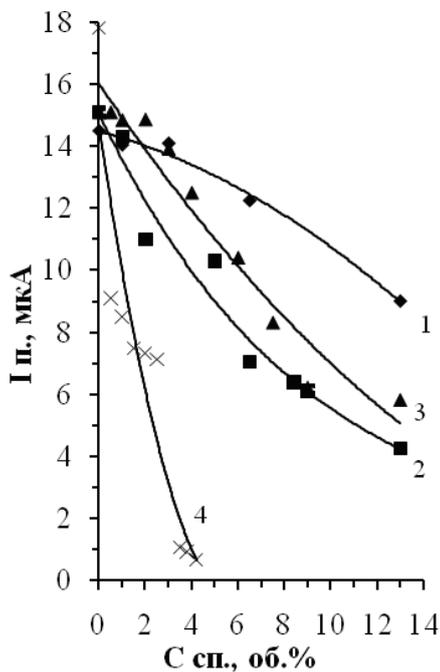


Рис. 5. Зависимость тока пика Pb(II) на инверсионной вольтамперограмме от концентрации спирта:

1 – EtOH, 2 – *n*-PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH.

Условия: $C_{Pb} = 100 \text{ мкг/л}$, фон 0.1 М HNO₃;

$E_s = -700 \text{ мВ}$, $\tau_s = 60 \text{ с}$, $\nu = 100 \text{ мВ/с}$.

Таким образом, наблюдается возрастающее затруднение процесса электронакопления свинца и кадмия по мере увеличения длины углеводородного радикала спирта.

Как отмечалось выше, уменьшение обратимости процессов разряда–ионизации металлов под действием спиртов может происходить за счет изменения сольватации в объеме раствора или при воздействии спиртов на поверхность электрода (адсорбция). По нашему мнению, возможный механизм потери обратимости при восстановлении кадмия(II) и свинца(II) в водно-спиртовых смесях обусловлен замещением

как известно, характеризуются неограниченной растворимостью в воде.

Согласно представленным на рис. 5, 6 зависимостям, увеличение концентрации спирта в растворе приводит к уменьшению сигналов, а в случае *n*-пентанола пик полностью подавляется при концентрации спирта 4.3% об. для Pb(II) и 4.0% об. для Cd(II). Величина потенциала пика в экспериментах по влиянию спиртов смещается в сторону менее отрицательных значений.

Из рис. 5, 6 также видно, что чем длиннее углеводородный радикал, тем быстрее с ростом его концентрации уменьшаются токи пиков свинца и кадмия и тем значительнее смещаются потенциалы пиков в анодную область.

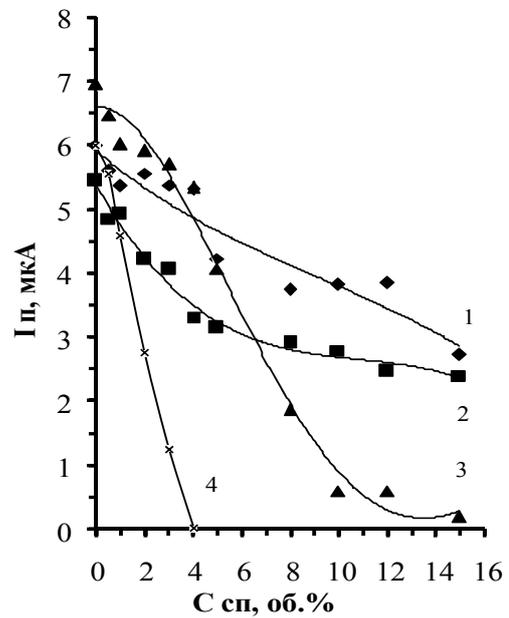


Рис. 6. Зависимость тока пика Cd(II) на инверсионной вольтамперограмме от концентрации спирта:

1 – EtOH, 2 – *n*-PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH.

Условия: $C_{Cd} = 100 \text{ мкг/л}$, $E_s = -1100 \text{ мВ}$, $\tau_s = 60 \text{ с}$,

$\nu = 100 \text{ мВ/с}$, фон 0.1 М HNO₃ (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 М HCl (стадия растворения концентрата).

молекул воды молекулами спирта в сольватных оболочках указанных ионов, что, в свою очередь, препятствует их восстановлению по стерическим или иным причинам.

Другая возможная причина ингибирующего действия спиртов на сигналы Pb(II) и Cd(II) связана с их воздействием на поверхность электрода. Влияние адсорбции спиртов растет в ряду в этанол – *n*-пропанол – *n*-бутанол – *n*-пентанол. Спирты с большей длиной цепи (*n*-бутанол, *n*-пентанол) преимущественно блокируют поверхность электрода, адсорбируясь на ней, что подтверждается полным подавлением сигналов свинца

и кадмия в случае *n*-пентанола. В случае *n*-пропанола наблюдается промежуточный результат [11].

Как показали проведенные эксперименты, возрастание ингибирующего действия спиртов на сигналы свинца и кадмия коррелирует с возрастанием их поверхностной активности, связанной с увеличением длины углеводородного радикала. Это позволяет сделать вывод, что ингибирующее действие спиртов связано с их адсорбцией на поверхности электрода.

Таким образом, в ходе проведенной работы установлено, что увеличение доли алифатического спирта в фоновом электролите понижает величину токов пиков как свинца(II), так и кадмия(II). Посредством измерения псевдополярограмм показано, что

уменьшение величины инверсионного сигнала в водно-спиртовом растворе соответствует уменьшению обратимости процесса, и это с неизбежностью отрицательно скажется на чувствительности и воспроизводимости методик определения. В отличие от работ Ю.А. Карбаинова, выполненных с использованием ртутно-капельного электрода [7], полученные нами данные свидетельствуют о том, что водно-спиртовые смеси не могут являться эффективным разбавителем для маслорастворимых объектов, анализируемых методом инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочных электродах на углеситалловых подложках. Поэтому для вскрытия проб следует применять либо другие растворители, либо композиции на основе поверхностно-активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Андреев, О. П. Новая технология переработки метанолсодержащих вод техногенного происхождения / О.П. Андреев, Р.М. Минигулов, А.К. Арабский // Газовая промышленность – 2004. – № 10. – С. 45-48.
2. Польшгалына, Г. В. Аналитический контроль производства водок и ликероводочных изделий / Г. В. Польшгалына. – С.-Пб.: Дели-принт, 2006. – 464 с.
3. Бойченко, С. В. Эколого-энергетические аспекты системы топливообеспечения транспортного сектора / С. В. Бойченко, Л. Н. Черняк // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – № 4. – С. 35.
4. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М. : Мир, 1980. – 260 с.
5. Брайнина, Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз / Х. З.Брайнина. – М. : Химия, 1972. – 192 с.
6. Брайнина, Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М. : Химия, 1988. – 240 с.
7. Карбаинов, Ю. А. Исследование водно-этанольных растворов, используемых в экстракционной амальгамной полярографии с накоплением / Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32, № 4. – С. 683–686.
8. Карбаинов, Ю. А. Влияние водно-спиртовых смесей и адсорбции ПАВ на величину остаточного тока в методе инверсионной вольтамперометрии / Ю. А. Карбаинов, Е. И. Коведяева // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33, № 3. – С. 121–123.
9. Осипова, Е. А. 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 // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 6. – С. 405–409.
10. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. – Т. 2. – 1154 с.
11. Фрумкин, А. Н. Адсорбция органических соединений на электродах / А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин. – М. : Мир, 1968. – 316 с.