

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

*В.А. Бакун, аспирант, Д. М. Федулов, инженер, *Е.А. Осипова, доцент,*

***Н.К. Зайцев, профессор, ***И.Ю. Ловчиновский, доцент*

кафедра 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

Методом инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания цепи изучено электрохимическое поведение свинца(II) и кадмия(II) в композициях, содержащих поверхностно-активное вещество Тритон X-100 и алифатические спирты – этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол. Установлено, что наличие поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водно-спиртовых растворах приводит к устранению мешающего действия спиртов на сигналы свинца(II) и кадмия(II), вероятнее всего, за счет образования набухших мицелл.

Ключевые слова: электрохимическое поведение, свинец, кадмий, спирты, ПАВ.

Определение тяжелых металлов, таких, как свинец и кадмий, в объектах, представляющих собой маслорастворимые и жирорастворимые вещества (это нефть, нефтяные продукты, отработанные масла, а также важная группа пищевых продуктов – молочные продукты, маргарин, масло), методом инверсионной вольтамперометрии требует предварительной минерализации проб [1, 2]. Возможен альтернативный подход к вскрытию подобных объектов – переведение пробы в раствор путем добавления композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) с последующим вольтамперометрическим определением. Нам представляется, что такой подход позволит сократить время пробоподготовки, сделает анализ менее трудоемким и более экспрессным.

Подбор состава вскрывающих растворов требует проведения систематического исследования влияния отдельных компонентов, а именно, ПАВ, спиртов, набухших мицелл, микроэмульсий на результаты определений методом инверсионной вольтамперометрии. В литературе [3, 4] описаны примеры применения ПАВ для устранения влияния сложной органической матрицы. Известно также, что молекулы алифатических спиртов неразветвленного строения способны встраиваться в мицеллы неионогенных ПАВ (например, оксиэтилированных алкилфенолов, в частности, Тритон X-100) и образовывать набухшие мицеллы [5, 6]. Последние представляют собой организованные системы,

внешняя оболочка которых включает молекулы ПАВ, а внутренняя содержит молекулы спиртов. Подобные набухшие мицеллы способны локализовать в своем внутреннем ядре углеводороды и жиры, устраняя их мешающее воздействие и образуя термодинамически стабильные микроэмульсии. Такая форма солюбилизации углеводородов и жиров, на наш взгляд, является наиболее перспективной для инверсионной вольтамперометрии.

Ранее было исследовано влияние катионного, анионного, неионогенного ПАВ на протекание процессов разряда и ионизации свинца на ртутно-пленочном электроде и установлено, что приемлемые условия для инверсионной вольтамперометрии обеспечивают неионогенные ПАВ [7]. Необходимо отметить, что, согласно полученным нами результатам, спирты оказывают ингибирующее действие на величину токов пиков Pb(II) и Cd(II), которое согласуется с поверхностной активностью спиртов, воздействующих на поверхность электрода.

В литературных источниках не найдены варианты использования набухших мицелл, то есть композиций ПАВ и алифатических спиртов, для инверсионной вольтамперометрии. Между тем выявление возможности применения набухших мицелл для вольтамперометрического определения ионов свинца(II) и кадмия(II) в растворах с высокой концентрацией органических веществ является стартовой позицией для определения

металлов в микроэмульсиях. Поэтому целью настоящей работы стало установление закономерностей электрохимического поведения тяжелых металлов в набухших мицеллах, образованных ПАВ Тритон X-100 и алифатическими спиртами нормального строения, а также подбор оптимального состава композиций, позволяющих получать максимальные по высоте пики указанных ионов методом инверсионной вольтамперометрии с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания электрохимической цепи.

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

Поверхность рабочего электрода периодически регенерировали путем шлифования на беззольном бумажном фильтре, смоченном этанолом. Вольтамперограммы регистрировали в переменноточном режиме с амплитудой и частотой переменного напряжения 30 мВ и 25 Гц, соответственно.

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., Тритон X-100 х.ч., этиловый спирт х.ч., *n*-пропиловый спирт х.ч., *n*-бутиловый спирт х.ч., *n*-амиловый спирт ч. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Измерения pH растворов проводили на pH-метре-ионнометре «Эксперт-001», модель 3 (0.1) («Эконикс-Эксперт», РФ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние ПАВ Тритон X-100 на величины токов пиков свинца(II) и кадмия(II).

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено поведение тяжелых металлов – свинца и кадмия на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) в зависимости от концентрации неионогенного ПАВ Тритон X-100 в

интервале 0 – 1.0% об. Полученные результаты представлены на рис. 1. Очевидно, что график зависимости величины тока пика (I_p) электроорастворения свинца и кадмия от концентрации Тритон X-100 представляет собой кривую, проходящую через минимум, расположенный вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

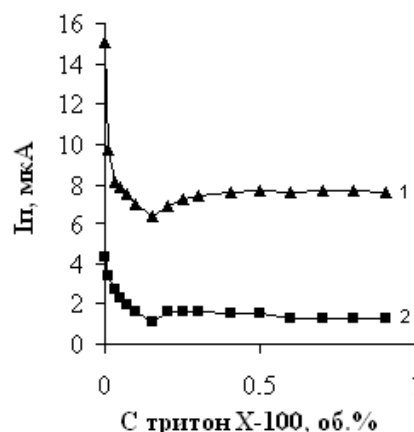


Рис. 1. Зависимость величины токов пиков Pb(II) (1) и Cd(II) (2) от концентрации Тритон X-100
Условия: $C_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, фон 0.1 М HNO_3 ; $E_s = -700$ мВ, $t_s = 60$ с, $v = 100$ мВ/с, $C_{\text{Cd}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $E_s = -1100$ мВ, $t_s = 90$ с, $v = 100$ мВ/с, фон – 0.1 М HNO_3 (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 М HCl (стадия растворения концентрата).

По нашему мнению, наблюдаемую зависимость можно объяснить тем, что при концентрации ПАВ меньше ККМ молекулы Тритон X-100 адсорбируются на поверхности электрода в молекулярном виде и затрудняют процесс электроконцентрирования свинца и кадмия. Они образуют на поверхности электрода непроницаемую для ионов металлов пленку, например, часток Колленгмюра. При концентрации Тритон X-100, превышающей ККМ, характер адсорбции ПАВ меняется. Вероятно, он адсорбируется в виде мицелл, которые образуют у поверхности электрода ажурную пленку [7]. Тем самым поверхность электрода становится более доступной для проникновения к ней ионов свинца(II) и кадмия(II). Важно отметить, что высота токов пиков Pb(II) и Cd(II) при увеличении концентрации ПАВ до 1.0% практически не изменяется, что подтверждает высказанное объяснение.

2. Влияние спиртов нормального строения в присутствии ПАВ Тритон X-100 на величины токов пиков свинца(II) и кадмия(II).

Известно [5, 6], что молекулы спиртов неразветвленного строения способны встраиваться в мицеллы поверхностно-активного вещества Тритон X-100, а образующиеся в результате набухшие мицеллы могут спо-

способствовать устранению мешающего влияния органических компонентов, содержащихся в растворе. Поэтому мы сочли целесообразным изучить влияние длины углеводородного радикала алифатического спирта нормального строения на поведение свинца и кадмия в присутствии выше указанного ПАВ. Концентрации этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола варьировали в интервале 0 – 10% об. в растворе, содержащем 0.7% об. Тритон X-100.

Нами установлено, что добавление этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола, в растворы, содержащие ионы Pb(II), содержащие Тритон X-100, заметно не влияет на величину тока пика свинца. Влияние *n*-пентанола проявляется несколько по-иному, а именно: при увеличении его концентрации наблюдается максимум в области 4.0% об. спирта на кривой зависимости величины тока пика свинца (I_p) от концентрации спирта (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается для ионов Cd(II) (рис. 3). Наблюдаемая зависимость косвенно подтверждает тот факт, что при добавлении спирта в содержащий ПАВ раствор формирование сигнала облегчается, так как молекулы спирта встраиваются в мицеллы Тритон X-100. Происходит увеличение геометрического размера набухших мицелл, и за счет этого пленка становится более проницаемой для ионов металлов.

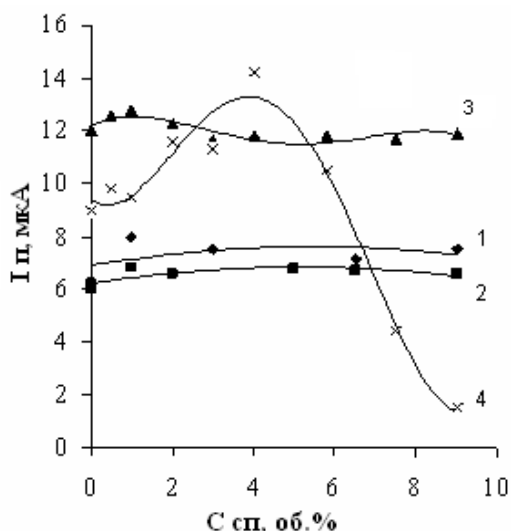


Рис. 2. Влияние спиртов на величину тока пика Pb(II) в присутствии 0.7 об.% Тритон X-100: 1 – EtOH, 2 – PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH.
Условия: $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-7} M$, фон 0.1 М HNO₃;
 $E_s = -700$ мВ, $\tau_s = 60$ с, $v = 100$ мВ/с.

Важно отметить, что присутствие 0.7% об. Тритон X-100 в растворах *n*-бутанола и *n*-пентанола позволяет регистрировать сигнал свинца и кадмия даже при достаточно высоких (до 10% об.) концентрациях этих

спиртов, в то время как без ПАВ Тритон X-100 сигнал ионов металлов в растворе *n*-пентанола исчезал уже при концентрации спирта 4.3% об.

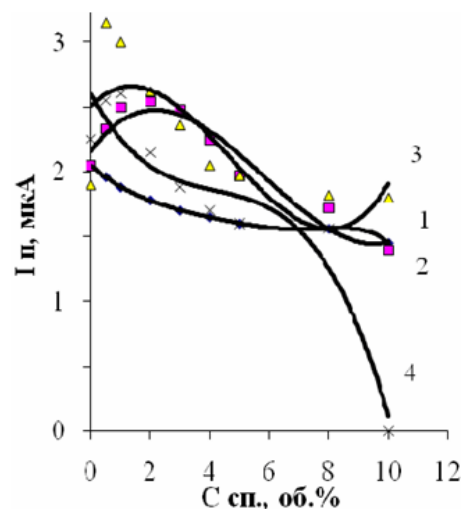


Рис. 3. Влияние спиртов на величину тока пика Cd(II) в присутствии 0.7 об.% Тритон X-100: 1 – EtOH, 2 – PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH.
Условия: $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-7} M$, $E_s = -1100$ мВ, $\tau_s = 90$ с, $v = 100$ мВ/с, фон – 0.1 М HNO₃ (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 М HCl (стадия растворения концентрата).

Диапазон концентраций *n*-пентанола, в котором можно наблюдать сигнал свинца(II), может быть расширен еще в большей степени при увеличении концентрации Тритон X-100 в растворе. При этом характер зависимости величины сигнала свинца(II) от концентрации *n*-пентанола (кривая с максимумом) сохраняется при варьировании концентрации Тритон X-100 (рис. 4). Положение максимума смещается в сторону более высоких концентраций *n*-пентанола с ростом концентрации Тритон X-100 (рис. 5). Высота максимума, соответствующая величине сигнала свинца(II), примерно одинакова для всех исследуемых систем, и соотношение концентраций *n*-пентанола и Тритон X-100 в точках максимума остается примерно постоянным. Подавление тока пика свинца в отсутствие ПАВ (рис. 4, кривая 1) может быть отнесено к поверхностной активности *n*-пентанола. В присутствии Тритон X-100 при изменении концентрации спирта наблюдается зависимость, проходящая через максимум (рис. 4, кривая 2).

Возможно, по мере увеличения концентрации спирта в растворе идет переход от обычных мицелл к набухшим, что обеспечивает лучшую доставку ионов свинца(II) к поверхности электрода, поэтому происходит увеличение максимума тока пика. По мере дальнейшего увеличения концентрации спирта наблюдается падение тока пика свинца до полного подавления сигнала, при этом падение

сигнала аналогично случаю отсутствия Тритон Х-100 в системе. Спады тока пика наблюдаются при концентрациях спирта, превышающих концентрации, соответствующие абсциссам максимумов, причем указанные ветви кривых располагаются практически параллельно друг другу. По-видимому, происходит насыщение мицелл Тритон Х-100 молекулами *n*-пентанола, после чего в растворе появляются свободные молекулы спирта.

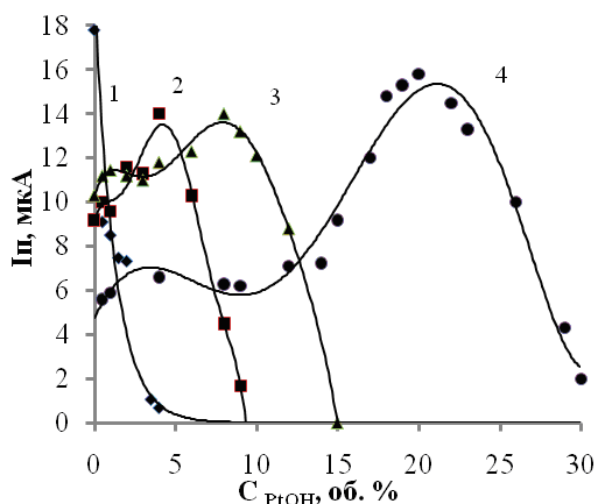


Рис. 4. Зависимость величины тока пика свинца от концентрации *n*-пентанола в растворах с различными концентрациями Тритон Х-100 (1 – 0% об., 2 – 0.7% об., 3 – 1.4% об., 4 – 2.8 об.%).

Условия: $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-7} M$, фон $0.1 M HNO_3$;
 $E_s = -700 mV$, $\tau_s = 60 c$, $v = 100 mB/c$.

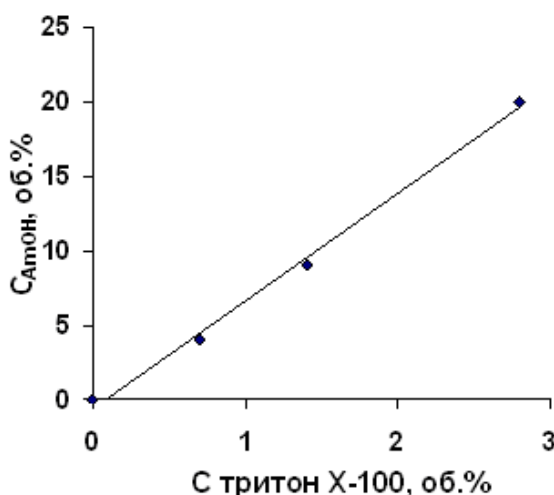


Рис. 5. Зависимость максимума высоты пика свинца от соотношения концентраций Тритон Х-100 и *n*-пентанола.

Условия: $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-7} M$, фон $0.1 M HNO_3$;
 $E_s = -700 mV$, $\tau_s = 60 c$, $v = 100 mB/c$.

Из рис. 5 следует, что максимальное увеличение тока пика за счет образования набухших мицелл Тритон Х-100 с *n*-пентанолом происходит при примерно одинаковом соотношении концентраций Тритон Х-100/*n*-

пентанол. Максимальная высота тока пика в композициях Тритон Х-100 и *n*-пентанол достигается при отношении объемных концентраций Тритон Х-100/*n*-пентанол, равной 7.22.

3. Влияние Тритон Х-100 на поведение тяжелых металлов в присутствии спиртов.

С целью подтверждения предположения о возможности применения Тритон Х-100 как компонента, способствующего снижению мешающего действия посторонних ПАВ, в спиртовые растворы свинца(II) и кадмия(II) вводили ПАВ Тритон Х-100.

Зависимости величин токов пиков свинца от концентрации Тритон Х-100 в присутствии этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола представлены на рис. 6. Очевидно, что эти кривые состоят из двух участков:

- 1) экстремум в области ККМ Тритон Х-100 (минимум – для *n*-этанола, *n*-пропанола, максимум – для *n*-бутанола, *n*-пентанола);
- 2) соответствующие участки возрастания или уменьшения величины тока после прохождения ККМ.

По-видимому, Тритон Х-100, обладая большей поверхностной активностью, вытесняет с поверхности электрода адсорбированные молекулы спиртов, «отмывая» таким образом, поверхность электрода от пленки спирта.

Зависимости величин токов пиков кадмия от концентрации Тритон Х-100 в присутствии изучаемых спиртов изображены на рис. 7.

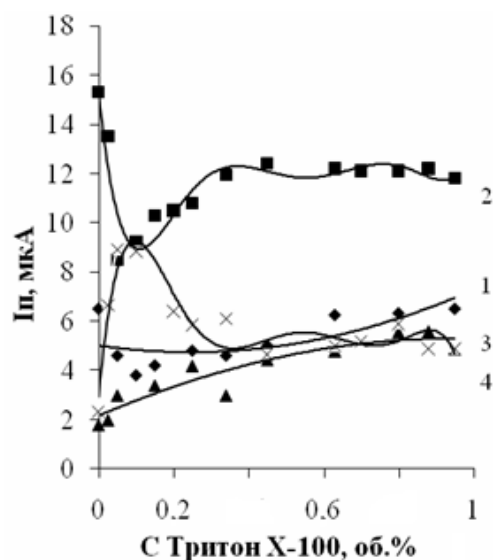


Рис. 6. Зависимости высот пиков свинца от концентрации Тритон Х-100 в присутствии спиртов: 1 – EtOH (10% об.), 2 – PrOH (10% об.), 3 – *n*-BuOH (10% об.), 4 – *n*-AmOH (4 об. %).

Условия $C(Pb(II)) = 5 \cdot 10^{-7} M$, фон $0.1 M HNO_3$;
 $E_s = -700 mV$, $\tau_s = 60 c$, $v = 100 mB/c$.

Из зависимостей видно, что в случае этанола и *n*-пропанола величина тока пика уменьшается с увеличением концентрации

Тритон X-100, в присутствии *n*-бутанола и *n*-пентанола на кривых отмечаются экстремумы в области ККМ Тритон X-100: величина тока пика проходит через минимум для *n*-бутанола и через максимум – для *n*-пентанола.

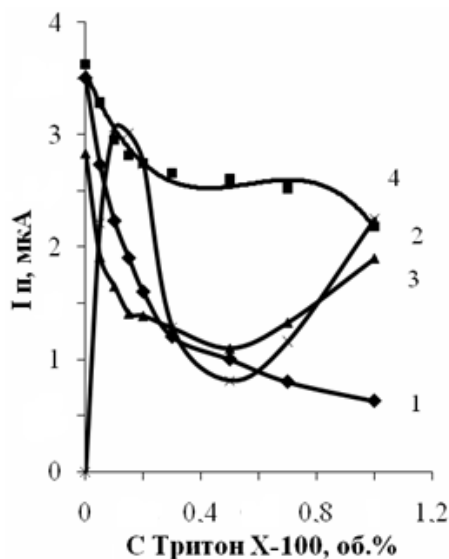


Рис. 7. Зависимости высот пиков кадмия от концентрации Тритон X-100 в присутствии спиртов: 1 – EtOH (10% об.), 2 – PrOH (10% об.), 3 – BuOH (10% об.), 4 – AmOH (4% об.).
Условия: $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-7} M$, $E_s = -1100 мВ$, $\tau_s = 90 с$, $v = 100 мВ/с$, фон – $0.1 M HNO_3$ (стадия концентрирования кадмия) и $0.1 M HCl$ (стадия растворения концентрата).

Таким образом, в присутствии ПАВ Тритон X-100 в растворах спиртов – от этанола до *n*-бутанола – значения токов пиков свинца и кадмия стабилизируются и практи-

чески не изменяются с увеличением концентрации спиртов. Это согласуется с высказанным нами предположением о полном поглощении спиртов мицеллами. В случае *n*-пентанола при фиксированной концентрации Тритон X-100 происходит постепенное восстановление и рост высоты анодного пика свинца. Нам представляется, что наличие в растворе поверхностно-активного вещества способствует значительному росту растворимости *n*-пентанола в водных растворах за счет образования набухших мицелл и, как следствие, становится возможной регистрация сигналов ионов Pb(II) и Cd(II).

Величины токов пиков для свинца в присутствии этанола и *n*-пропанола заметно снижаются, а в присутствии *n*-бутанола и *n*-пентанола зависимости проходят через максимум в области ККМ Тритон X-100. Для кадмия отмечается минимум тока пика в присутствии *n*-бутанола и максимум – для *n*-пентанола. По-видимому, мицеллы, являющиеся продуктами взаимодействия спиртов с молекулами ПАВ, обладают разными структурами и, соответственно, на поверхности электрода имеют различную проницаемость для ионов, характер этих структур по-разному зависит от строения спирта. Подытоживая выше сказанное, можно заключить, что добавление ПАВ Тритон X-100 в растворы, содержащие этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол, способствует электроконцентрированию свинца и кадмия и устранению мешающего действия спиртов на их сигналы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Майстренко, В. Н. Экологоаналитический мониторинг супертоксикантов / В. Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г. К. Будников. – М. : Химия, 1996. – 319 с.
2. Брайнина, Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М. : Химия, 1988. – 240 с.
3. Jagner, D. Stripping Potentiometry for Organolead Compounds: Application to the Determination of Total Lead in Gasoline / D. Jagner, L. Renman, Yu Wang // Anal. Chim. Acta. – 1992. – Vol. 267, № 1. – P. 165–169.
4. Batley, G. The Effect of Dissolved Organics on the Stripping Voltammetry of Seawater / G. Batley, T.M. Florence // J. Electroanal. Chem. – 1976. – Vol. 72, № 1. – P. 121–126.
5. Миттел, К. Л. Общие сведения / Под ред. К. Л. Миттел, Л. Мукерджи // Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмульсии. – М. : Мир, 1980. – С. 11–31.
6. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д.Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина. – М. : Высшая школа, 2004. – 445 с.
7. 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.
8. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. – Т. 2. – 1154 с.