

活性艳蓝 X-BR 的电化学行为及机理研究

俞杰飞 贾金平* 李 飞 潘海东

(上海交通大学环境科学与工程学院环境工程系, 上海, 200240)

摘 要 采用循环伏安法、线性扫描伏安法及微分脉冲伏安法研究了活性艳蓝 X-BR 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl-HCl 溶液中的电化学行为. 研究发现, 在 -0.45V — 1.0V vs SCE 电压范围内的循环过程中出现两对氧化还原电流峰, 通过考察峰电压随溶液 pH 值的变化, 提出了可能的电极反应机理: 阳极区的电极反应是属于失 1 质子和 2 电子的氧化反应, 而阴极区的电极反应则是蒽醌基团被还原加氢成为氢醌基团的反应.

关键词 活性艳蓝 X-BR, 电化学, 蒽醌基团.

电化学分析是目前研究和分析有机物分子性质的有效手段之一, 具有良好的选择性和较高的灵敏度. 其中采用极谱方法来分析染料和染料中间体尤为突出^[1-4].

本文以活性艳蓝 X-BR 作为研究对象, 以玻碳电极作为工作电极, 采用电化学测试手段来分析该分子的氧化还原性质及其电化学生物过程.

1 电化学分析方法

活性艳蓝 X-BR 是一种应用较广的活性 (蒽醌类) 染料, 其分子结构中包含一个蒽醌基、芳环上的氨基及活性二氯三嗪基团等.

以三电极体系: 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极、铂丝为辅助电极、玻碳电极为工作电极, 采用 KCl-HCl 为支持电解质, 对活性艳蓝 X-BR 模拟染料废水进行电化学生物测试.

(1) 循环伏安 (CV) -0.45 — 1.0V (相对饱和甘汞电极 SCE) 进行循环扫描 (扫描速度为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 记录不同 pH 值缓冲溶液中对应的电流峰 (I_p) 和峰电压 (E_p) 及 E_{p1} — E_{p2} .

(2) 线性扫描伏安 (LSV) 改变电压扫描速率, 在 0 — 1V vs SCE 范围进行扫描, 记录 I_p 和相对应的 E_p .

(3) 微分脉冲伏安 (DPV) 脉冲振幅为 $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描速度为 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围为 -0.5 — 0.9V .

2 活性艳蓝 X-BR 的氧化还原行为

活性艳蓝 X-BR 染料在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl-HCl 溶液中的循环伏安图如图 1A 所示. 在

$E_p = 0.783\text{V}$ 有一明显的阳极电流峰, 逆向反扫过程中, 在 $E = 0.690\text{V}$ 外呈现微弱的还原电流峰. 而在负电势区的扫描过程中, 则出现了一对可逆性较好的氧化还原电流峰 $E_{pa} = -0.225\text{V}$, $E_{pc} = -0.290\text{V}$, $\Delta E_p = 65\text{mV}$, 且 $I_{pa} \approx I_{pc}$. 可见活性艳蓝分子的氧化过程是一个不可逆过程, 而还原反应较为可逆.

由于 DPV 不能进行循环扫描, 所以分两次进行, 见图 1B, 上支从电压 -0.5V 开始扫到 0.9V 的 DPV 图, 下支为相反方向扫描的结果. 由图 1B 可以看出, DPV 和 CV 结果基本一致, 在 $E > 0\text{V}$ 时, 有一对不可逆的氧化还原电流峰 ($I_{pa} \gg I_{pc}$), 而 $E < 0\text{V}$ 的氧化还原峰相差不大, 说明可逆性较好. 而且, 微分脉冲伏安相对循环伏安灵敏度更高些, 且峰形尖锐.

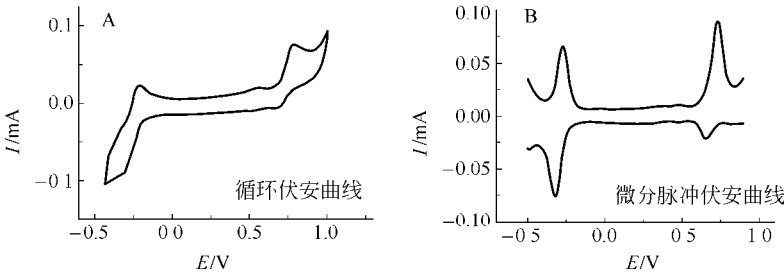


图 1 活性艳蓝 X-BR 在 KCl/HCl 缓冲液中的循环伏安曲线和微分脉冲伏安曲线
Fig. 1 Cyclic voltammogram and differential pulse voltammogram of reactive brilliant blue X-BR in KCl/HCl solution

3 扫描速度的影响

在同一体系中, 改变扫描速度 ($100-500\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 在 $0-1\text{V}$ 范围进行循环扫描, 记录不同扫描速度对应的 I_p 和 E_p , 如图 2A 所示. 随着扫描速度的增加, 阳极氧化电流峰峰位正移, 表现出不可逆反应的特征, 且峰电流 I_p 与扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 呈很好的线性关系, 这表明该电极的反应过程主要受扩散控制.

图 2B 为 $-0.4-0.1\text{V}$ 范围内的电极反应随扫描速度变化的循环伏安图, 由此可以看出, 峰电位与扫描速度无关, 且 $I_{pa} \approx I_{pc}$. 进一步证实了反应的可逆性.

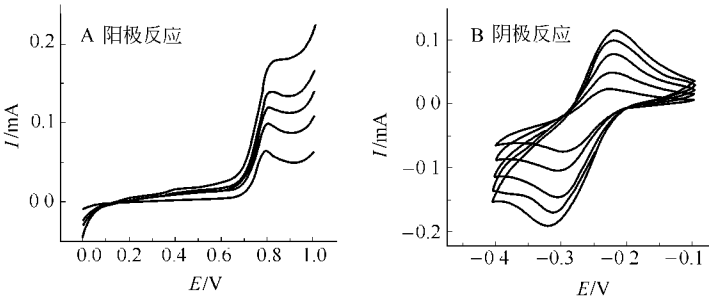


图 2 不同扫描速度下的循环伏安图
染料浓度: $5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 2 Cyclic voltammogram for anodic and cathodic reaction at different scanning speed

4 电化学反应机理研究

对于含有蒽醌基团和氢醌基团的互变早已有人提出和研究^[4, 5], 而本实验的研究对象中恰好包含蒽醌基, 所以在负电位区产生的还原峰有可能就是蒽醌基被还原的结果, 另外, 由循环伏安法得 $E_p - E_{p/2} = 0.03$ (平均值), 由可逆反应电化学原理^[6] 公式: $E_p - E_{p/2} = 2.2RT/nF$, 推得 $n \approx 2$.

考察峰电压与缓冲溶液 pH 值的关系, 发现氧化还原峰对随 pH 值的增大而负移, 当溶液 pH 值较小时, 氧化还原电流峰对可逆性较好, 但随着 pH 值增大, 可逆性变差, 峰形变宽, 变得不明显, 这有可能是在负移时被析氢还原电流掩盖, 所以不易读取电流峰电压, 故选择在 $pH < 4$ 的范围内, 即电极反应可逆性较好的区域, 读取 E_{pa} 和 E_{pc} , $E_p = (E_{pa} + E_{pc})/2$ 随着 pH 值的增大而负移, 线性关系为: $dE_p/dpH = -0.07642$, 由 E_p 和 pH 关系可知^[6]: $E_p = k - (0.059m/n)pH$, 式中, m 和 n 分别为参与反应的质子和电子数, k 为常数. 由此推得 $n = 2$, 假设 $m = 2$, 则 $dE_p/dpH = -0.059$, 而实际测得的斜率与理论值有一定的偏差, 这可能也是因为选择的 pH 值范围太小和太窄的缘故. 由此可以推出电极反应是一个 2 质子和 2 电子参与的反应, 这与有关文献类似^[7].

用循环伏安法考察 0—1V 电压范围内的阳极电流峰 E_p 与 pH 值的关系, 在 pH 值为 1.24—11.32 范围内, E_p 随着 pH 值的增加而负移, 且在不同的 pH 范围呈现不同的线性关系.

当 $pH < 5$ 时, $E_p = 0.85562 - 0.04751pH$ ($r = 0.99979$)

当 $pH > 7$ 时, $E_p = 1.07458 - 0.05456pH$ ($r = 0.99922$)

由电化学反应原理^[6]可知, 不可逆反应的峰电位 E_p 与 $E_{p/2}$ 和 α 存在以下关系:

$$E_p - E_{p/2} = 1.857RT/(\alpha nF)$$

式中, α 为电子转移系数, n 为参加反应的电子数; F 为法拉第常数. 不可逆反应峰电压 E_p 和 pH 的关系为 $E_p = k - (0.059m/\alpha n)pH$.

在酸性条件下, 由循环伏安曲线得 $E_p - E_{p/2}$ 的平均值为 0.035, 求得 $\alpha n = 1.36$, 则 $m = 0.9 \approx 1$. 碱性条件下 $E_p - E_{p/2} = 0.046$ (平均值), 求得 $\alpha n = 1.03$, $m = 0.95 \approx 1$. 由此可推得 0—1V 电压范围内的氧化反应有可能是发生在活性基团芳香氨上的失一个质子和两个电子的电极反应, 具体的反应产物尚有待确定.

根据活性艳蓝 X-BR 溶液在玻碳电极上的电化学行为, 可推测其阳极反应是一个 2 电子和 1 质子参与的氧化反应, 阴极反应是 2 电子和 2 质子参与的蒽醌加氢还原反应.

参 考 文 献

- [1] Zandoni M V B, Cameiro P A, Furlan M et al., Determination of the Vinylsulphone Azo Dye, Remazol Brilliant Orange 3R, by Cathodic Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **385**: 385—392
- [2] Jiri Barek, Arnold G Fogg, Josino C Moreira et al., Polarographic and Voltammetric Determination of Selected Trizine-Based Azo Dyes with Different Reactive Groups. *Analytica Chimica Acta*, 1996, **320**: 31—42
- [3] Guaratini Cludia C I, Fogg Arnold G, Zandoni Maria Valnice B, Assessment of the Application of Cathodic Stripping Voltammetry to the Analysis of Diazo Reactive Dyes and Their Hydrolysis Products. *Dyes and Pigments*, 2001, **50**(3): 211—221

- [4] Zaroni M V B, Fogg A G, Barek J, Electrochemical Investigations of Reactive Dyes; Polarographic Determination of Anthraquinone Based Chlorotriazine Dyes. *Analytica Chimica Acta*, 1995, **315**(1): 41—54
- [5] Zaroni M V B, Fogg A G, Barek J, Electrochemical Investigations of Reactive Dyes; Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Anthraquinone Based Chlorotriazine Dyes at a Hanging Mercury Drop Electrode, *Analytica Chimica Acta*, 1997, **349**(2): 107—109
- [6] Bard A J, Faulkner L R, Translated by Gu Linying. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Application*. Beijing: Chemical Industry Press, 1986, 254, 256
- [7] Alf Eriksson, Leif Nyholm, A Comparison of the Electrochemical Properties of Some Azosalicyclic Acids at Glassy Carbon Electrodes by Cyclic and Hydrodynamic Voltammetry. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(23): 4029—4040

STUDY ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF REACTIVE BRILLIANT BLUE X-BR AND MECHANISM FOR THE ELECTRODE PROCESS

YU Jiefei JIA Jirping LI Fei PAN Hairong

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200240)

ABSTRACT

The electrochemical response of reactive brilliant blue X-BR in $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl-HCl solution was investigated by cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV) and differential pulsed voltammetry (DPV) methods. The cyclic voltammogram exhibit two couples of current peaks at a potential range of -0.45V — 1.0V . A dependence of peak potentials on the pH was estimated. The possible mechanisms for the electrode reactions were proposed: the irreversible reaction on the positive scan is assumed to be the oxidation of amino group loss of one protons and two electrons. The quasi-reversible reaction at the negative branch is considered to be the two electron reduction of anthraquinone and formation of hydroquinone.

Keywords: reactive brilliant blue X-BR, electrochemical behavior, anthraquinone group.