

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАРМОАЗИНА НА УГОЛЬНО-ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

Изучены особенности вольтамперометрического поведения кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что для кармоазина в кислой среде (рН 2) наблюдаются пики окисления и восстановления при 935 мВ и 170 мВ соответственно. С использованием критерия Семерано показано, что токи окисления и восстановления кармоазина имеют адсорбционную природу, а общий процесс окисления-восстановления при скорости больше 100 мВ/с лимитируется кинетикой передачи электрона с поверхности электрода. Изучено влияние рН среды на смещение пиков окисления и восстановления кармоазина и определено число протонов и электронов, принимающих участие в исследуемых электрохимических процессах. Показано, что точки перелома на зависимостях $E=f(\text{pH})$ отвечают области перехода кармоазина из одной равновесной кислотно-основной формы в другую и согласуются с данными о его кислотной диссоциации. Установлено, что после предварительного накопления (рН 2) при потенциалах выше потенциала окисления кармоазина на циклических вольтамперограммах регистрируются, новый пик окисления при 536 мВ и восстановления при 405 мВ, а разница между этими пиками свидетельствует о низкой константе скорости переноса электрона с поверхности электрода реагенту. Предложена схема окислительно-восстановительных равновесий с участием кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах.

Ключевые слова: вольтамперометрия, кармоазин, угольно-пастовый электрод, окислительно-восстановительные процессы, электродный потенциал.

Известные физические методы анализа, например, атомная спектроскопия позволяют решать значительное число аналитических задач по определению широкого круга элементов, но все же они не могут превзойти спектрофотометрию из-за высокой стоимости элементопределения, малой экспрессности и сложности обслуживания, требующего привлечения высококвалифицированного персонала, а также материального обеспечения. В тоже время при достаточной чувствительности существенным недостатком спектрофотометрии является малая селективность многих аналитических реагентов при определении элементов-аналогов или элементов с близкими ионно-молекулярными формами, характеризующихся сравнительной реакционной способностью. В большинстве случаев приемлемой селективности определения можно добиться путем экстракционного (сорбционного) извлечения определяемого компонента или маскированием мешающих ионов. Не менее эффективным приемом повышения селективности следует считать использование реакций об-

разования аналитических форм, которым предшествует процесс взаимного окисления-восстановления ионов металла и лиганда. В качестве реагента, который способен участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с определяемыми ионами металлов нами ранее предложен 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)-нафтол-1 (кармоазин, КАН). Установлено, что КАН не взаимодействует со следующими комплексообразующими р- и d-элементами: Pb^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} при разных соотношениях реагирующих компонентов в широком интервале рН и температур [1]. Как было показано нами [1–3] КАН способен реагировать только с ионами металлов в высших степенях окисления согласно величинам их окислительно-восстановительного потенциала. Экспериментально определен диапазон потенциалов 900–1750 мВ, в пределах которого возможны окислительно-восстановительные реакции ряда редокс-пар с КАН. Установлено, что при взаимодействии Hg^{2+} и CrO_4^{2-} с КАН, наблюдается батахромный сдвиг макси-

муема светопоглощения системы на $\approx 80\text{--}90$ нм, указывающий на усиление сопряженности связей электроннодонорных атомов азота азогруппы и кислорода гидроксогруппы с р-электронами нафтолового кольца. Наиболее вероятным объяснением этому является предположение об окислении КАН до азоксисоединения и последующим его связыванием в умеренно прочный комплекс с ионами металла в восстановленной форме. Однако, в случае MnO_4^- и Ce(IV) , а также V(V) и Se(IV) , характеризующихся сравнительно большими значениями окислительно-восстановительного потенциала, комплексообразованию предшествует более глубокое окисление КАН, что приводит к нарушению сопряженности связей в хромофорной группировке и, как следствие, гипсохромному сдвигу максимумов светопоглощения образующихся комплексных соединений до 400 нм и ниже [2,3].

Если состояние ионов металлов в растворах изучено достаточно подробно, то состояние КАН исследовано мало. Так, определены химико-аналитические характеристики его кислотно-основных форм и соответствующие величины констант ионизации [1]. В свою очередь интерес представляет исследовать и окислительно-восстановительные процессы с участием КАН. С одной стороны, это необходимо для описания и теоретического обоснования механизма его взаимодействия с ионами металлов в высших степенях окисления, а с другой это база для разработки вольтамперометрических методик определения КАН, являющегося нормируемым компонентом в продуктах пищевой и фармацевтической промышленности. Наиболее удобным методом изучения окислительно-восстановительных процессов может служить вольтамперометрия, а использование угольно-пастовых электродов (УПЭ) позволяет избежать использования токсичной металлической ртути и расширить диапазон развертки потенциала в положительную область.

Исходя из вышеизложенного цель работы состоит в изучении особенностей электрохимического поведения кармоазина на угольно-пастовом электроде в широком интервале кислотности среды.

Материалы и методика исследований

Рабочий раствор КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения 0,0502 г. навески КАН в дистиллированной воде и разбавлении до 100 мл. Для поддержания pH среды в диапазоне 1,8–11,5 использовали универсальный буферный раствор, который готовили по методике [4]. Все реагенты, используемые в данной работе, имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Для приготовления УПЭ использовали гра-

фитовый порошок, полученный из спектрально чистого графита и полидиметилсилоксан (ПМС-100). Угольную пасту готовили согласно рекомендации [5] используя соотношения графитовый порошок:ПМС-100=2,5:1,0 (по массе). Полученную пасту помещали в трубку из политетрафторэтилена с внутренним диаметром 4 мм, а в качестве токосъёмника использовали медную проволоку. Очистку поверхности электрода проводили перед каждым измерением. Слой пасты выдавливали из трубки и срезали, а поверхность электрода шлифовали фильтровальной бумагой. Следует отметить, что процессы восстановления и окисления КАН на УПЭ осложняются его адсорбцией на поверхности УПЭ, поэтому для получения хорошо воспроизводимого сигнала свежеприготовленный электрод выдерживали при потенциале 1000 мВ в течении 1 мин в буферном растворе с pH 2, затем проводили развертку потенциала до -1000 мВ со скоростью 100 мВ/с и выдерживали при этом потенциале еще 1 мин после чего выполняли развертку потенциала со скоростью 100 мВ/с до потенциала 1000 мВ.

Вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «Эконикс-Эксперт», РФ) с трехэлектродной ячейкой, состоящей из хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М4 (насыщенный KCl) электрода сравнения, вспомогательного платинового электрода ЭПЛ-02 и УПЭ в качестве рабочего электрода. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-160, откалиброванном по стандартным буферным растворам. Для исследования вольтамперометрического поведения КАН 1 мл его рабочего раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л переносили в мерную колбу объемом 25 мл и доводили до метки буферным раствором с заданным значением pH, переносили в ячейку. Для исследования восстановления КАН проводили развертку потенциала от 200 до -1000 мВ, а для изучения окисления от 200 до 1000 мВ, изменяя скорость развертки потенциала от 25 мВ/с до 400 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

Электрохимическое поведение КАН в водных растворах исследовали методом циклической вольтамперометрии (рис. 1).

Согласно полученным циклическим вольтамперограммам (рис. 1) на УПЭ при pH 2 КАН имеет по одному необратимому пику окисления (935 мВ) и восстановления (170 мВ). Следует отметить, что с увеличением скорости развертки интенсивность пика возрастает, а потенциал пика изменяется только для пика окисле-

ния КАН.

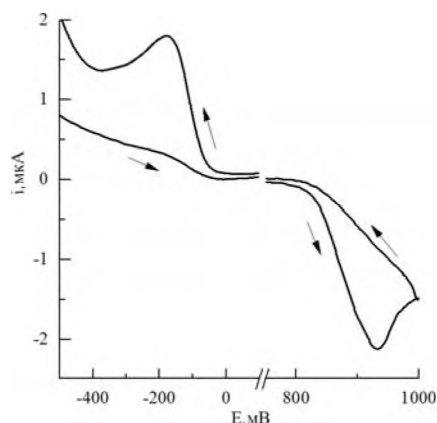


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма раствора КАН на фоне универсального буферного раствора с pH 2; скорость развертки потенциала 50 мВ/с; $C_{\text{KAN}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Для установления природы токов окисления и восстановления изучена зависимость (рис. 2) логарифма силы тока пика от логарифма скорости развертки потенциала ($\lg i = f(\lg v)$).

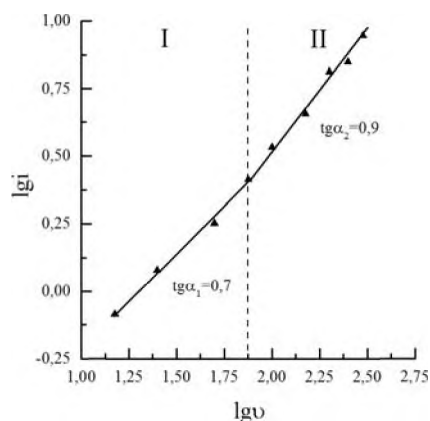


Рис. 2. Определение величины критерия Семерано для процесса восстановления КАН; $C_{\text{KAN}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; фоновый электролит — универсальный буферный раствор с pH 2

Согласно полученным данным (рис. 2) критерий Семерано для пика восстановления КАН равен 0,7 (участок I), а при последующем увеличении скорости развертки потенциала 0,9 (участок II). На основании этих данных можно сделать вывод, что до скорости 100 мВ/с общая скорость процесса восстановления КАН на УПЭ имеет смешанный диффузионно-кинетический характер, а при последующем увеличении скорости развертки потенциала, скорость процесса восстановления лимитируется кинетикой передачи электрона с поверхности электрода реаген-

ту. Аналогичные выводы справедливы и для пика окисления.

Для процесса окисления КАН на УПЭ (рис. 3) наблюдалась прямая зависимость потенциала пика окисления от логарифма скорости развертки потенциала ($E_{\text{pa}} = f(\lg v)$).

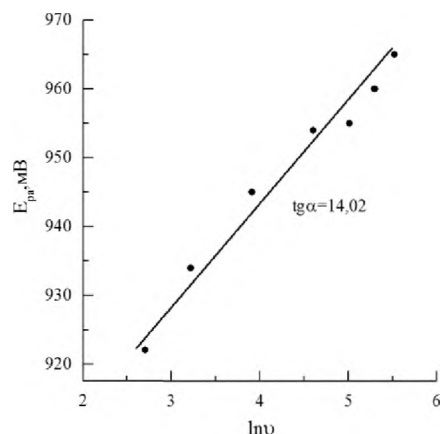


Рис. 3. Зависимость величины потенциала окисления (E_{pa}) от логарифма скорости развертки потенциала ($\lg v$)

Согласно данным (рис. 3) можно определить количество электронов, принимающих участие в процессе окисления КАН. При необратимых процессах электрохимического окисления или восстановления наблюдается прямая зависимость между потенциалом пика (окисления или восстановления) и логарифмом скорости развертки потенциала с тангенсом угла наклона равным $30/\alpha n$, где α — коэффициент переноса заряда, а n — количество электронов, принимающих участие в потенциалоопределяющей стадии. Таким образом при $\alpha=0,5$, а количество электронов, принимающих участие в процессе окисления КАН будет равно 4.

Изучено влияние pH среды на потенциалы пиков окисления и восстановления КАН (рис. 4,а, 4,б).

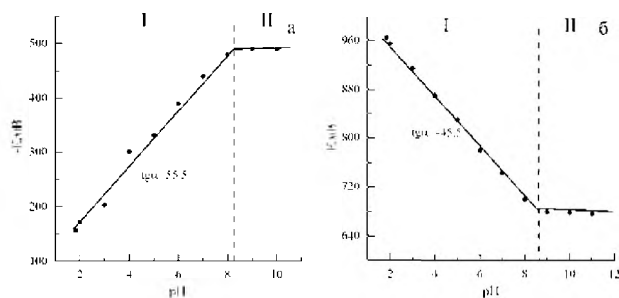


Рис. 4. Влияние pH среды на потенциалы пиков: а) восстановления; б) окисления кармоазина в водных растворах

Как видно из рис. 4,а, 4,б представленные

зависимости имеют вид ломанной линии, состоящей из двух прямолинейных участков. Точки перелома указывают на переход КАН из одной кислотно-основной формы в другую, что удовлетворительно согласуется с данными о кислотной диссоциации КАН [1]. Для дальнейшего обсуждения механизма редокс-процессов с участием молекулы КАН определены тангенсы угла наклона прямолинейных участков (I), на основании которых можно сделать вывод, что как в процессе восстановления, так и в процессе окисления на один электрон приходится один протон или одна гидроксильная группа соответственно.

Следует отметить, что при накоплении продуктов окисления КАН в электродном пространстве при наложении на электрод потенциала выше потенциала окисления и последующей развёртке потенциала наблюдаются новые пики окисления и восстановления при потенциалах 405 и 536 мВ соответственно (рис. 5).

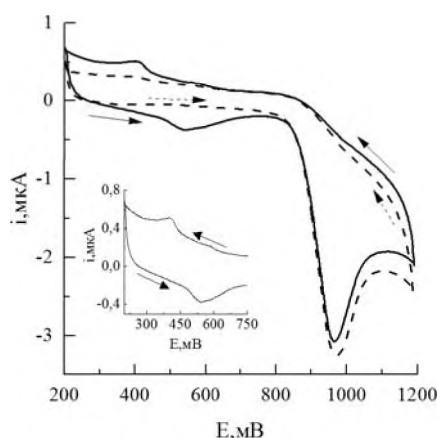
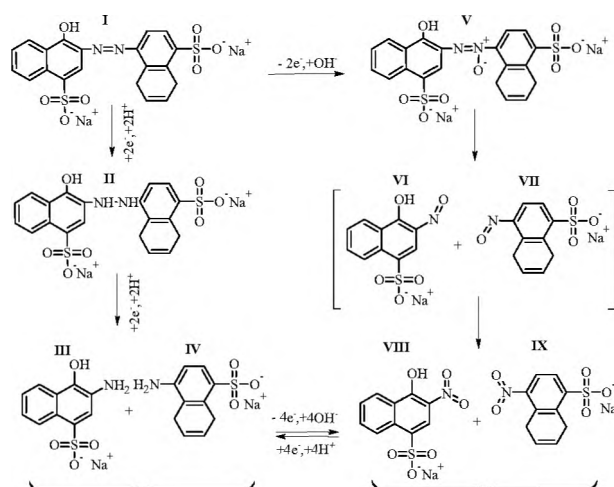


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы КАН: при первом сканировании (пунктирная линия) и сканировании после накопления (сплошная линия) на фоне универсального буферного раствора с pH 2; $C_{KAN}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; скорость развёртки потенциала 300 мВ/с

Как видно из рис. 5 новые пики окисления и восстановления сравнимы по интенсивности, что указывает на обратимость процесса, однако разность потенциалов пиков окисления и восстановления намного больше теоретического значения (59/n мВ), это позволяет предположить, что для данного редокс-процесса константа переноса электрона на УПЭ достаточно мала. Таким образом можно заключить о возможности окисления азогруппы с образованием нитросоединений и их последующем восстановлении. Анализ полученных результатов и их интерпретация с учетом основных теоретических положений об окислении и восстановлении азосоединений [6–8] позволяет предложить сле-

дующую схему редокс-процессов с участием КАН.



Согласно приведенной схеме, первая стадия восстановления КАН (I) происходит с присоединением двух протонов и двух электронов, что приводит к образованию продукта II, который далее восстанавливается с разрывом связи $-NH-NH-$ до аминов III и IV. Окисление КАН проходит через стадию образования азоксисоединения V, которое через стадию образования нитросоединений VI и VII окисляется с образованием двух нитросоединений VIII и IX, способных восстанавливаться до аминов III и IV. Следует отметить, что при окислительно-восстановительном взаимодействии КАН с ионами металлов в зависимости от pH среды, окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары металла и ионно-молекулярной формы последнего в состав комплексных соединений могут входить азоксисоединение V, нитросоединение VI или нитросоединение VIII.

Таким образом, в результате данной работы изучены особенности вольтамперометрического поведения КАН на угольно-пастовом электроде в водных растворах и предложена соответствующая схема окислительно-восстановительных процессов. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что для КАН наблюдаются пики окисления и восстановления при 935 мВ и 170 мВ соответственно, а токи окисления и восстановления имеют адсорбционную природу. Показано, что процесс окисления и восстановления КАН при скорости больше 100 мВ/с лимитируется кинетикой передачи электрона с поверхности электрода. Изучено влияние pH среды на смещение пиков окисления и восстановления кармоазина, определено число протонов и электронов, принимающих участие в исследуемых электрохимических про-

цессах и отмечено, что точки перелома на зависимостях $E=f(pH)$ отвечают областям перехода КАН из одной равновесной кислотно-основной формы в другую и согласуются с данными о его кислотной диссоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты химического анализа. — 2009. — Т.4. — № 1. — С.11-17.
2. Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)-нафтол-1 — редокс-реагент для фотометричного визначення ряду іонів металів у вищих ступенях окиснення: Автореф. дис...канд. хім. наук / ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. — Одеса, 2010. — 16 с.
3. *Karmoazin* as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water / A.N. Chebotarev, E.V. Raboshvil, D.V. Snigur, A.A. Polishchuk // J. Water Chem. Technol. — 2015. — Vol.37. — P.172-178.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1971. — 456 с.
5. Švancara I., Kalcher K. Carbon Paste Electrodes. — Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2015. — 379-424 p.
6. Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths // Talanta. — 2001. — Vol.54. — P.221-231.
7. Wang L.H., Shu-Juan H. Studies on the voltammetric behavior of azo dyes and its determination in cosmetic products // Russian Journal of Electrochemistry. — 2010. — Vol.46. — P.1414-1418.
8. Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by Differential Pulse Polarography / Chanlon S., Joly-Pottuz L., Chatelut M. et al. // Journal of Food Composition and Analysis. — 2005. — Vol.18. — P.503-515.

Поступила в редакцию 11.11.2016

VOLTAmmETRIC BEHAVIOR OF CARMOISINE ON CARBON PASTE ELECTRODE IN AQUEOUS SOLUTIONS

A.N. Chebotarev, K.V. Pluta, K.V. Raboshvil, K.V. Beviuk, D.V. Snigur
Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

The voltammetric behavior of carmoisine on carbon paste electrode has been studied in aqueous solutions. It was found by means of cyclic voltammetry that the current peaks of oxidation and reduction are observed for carmoisine in an acidic environment ($pH\ 2$) at 935 mV and 170 mV, respectively. It was shown by Semerano's test that the currents of oxidation and reduction carmoisine have adsorption nature, and the overall redox process at scan rates higher than 100 mV s⁻¹ is limited by the kinetics of charge transfer on the electrode surface. The influence of pH on shifting the oxidation and reduction current peaks of carmoisine has been studied; the number of protons and electrons involved in the electrochemical processes under study has been determined. It was shown that the salient points of the dependences E vs. pH correspond to the region of the transition of carmoisine from one acid-base form equilibrium to another; this agrees well with the data on its acid dissociation. It was established that after preliminary accumulation ($pH\ 2$) at potentials above the oxidation potential of carmoisine, new oxidation and reduction peaks are observed at 536 mV and 405 mV, respectively. The difference between these peaks indicates a low rate constant of charge transfer. The scheme of the redox processes of the equilibrium transformations of carmoisine on carbon paste electrode in aqueous solutions has been developed.

Keywords: voltammetry; carmoisine; carbon paste electrode; redox processes; electrode potential.

REFERENCES

1. Chebotarev A.N., Efimova I.S. Kislотно-osnovnye svoistva funktsional'no-analiticheskikh grupp 4-sul'fo-2 (4'-sul'fonaf-talin-1'-azo) naftola-1 v vodnom i vodno-organicheskikh ras-tvorakh [Acid-base properties of the functional and analytical groups of 4-sulfo-2 (4'-sulfonafthalin-1'-azo) 1-naphthol in aqueous and aqueous-organic solutions]. *Metody i Ob'ekty Khimicheskogo Analiza*, 2009, vol. 4, no. 1, pp. 11-17. (in Russian).
2. Efimova I.S., 4-sul'fo-2 (4'-sul'fonaf-talin-1'-azo) naftol-1- redoks-reagent dl'ya fotometrychnogo vyznachenn'ya r'yadu ioniv metaliv u vyshchykh stupen'yakh oksynenn'ya [4-sulfo-2 (4'-sulfonafthalin-1'-azo) naphthol-1 as a redox reagent for the photometric determination of a number of metal ions in high oxidation levels]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa, 2010. (in Ukrainian).
3. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Carmoisine as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2015, vol. 37, no. 4, pp. 172-178.
4. Lur'ye Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook on Analytical Chemistry]. Khimiya, Moscow, 1971. 456 p. (in Russian).
5. Švancara I., Kalcher K., *Carbon paste electrodes*. In: *Electrochemistry of carbon electrodes*. Eds.: R.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015, pp. 379-424. Available at: <https://doi.org/10.1002/9783527697489.ch11>.
6. Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths. *Talanta*, 2001, vol. 54, pp. 221-231.
7. Wang L.H., Shu-Juan H. Studies on the voltammetric behavior of azo dyes and its determination in cosmetic products. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 1414-1418.
8. Chanlon S., Joly-Pottuz L., Chatelut M., Vittori O., Cretier J.L. Determination of carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by differential pulse polarography. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2005, vol. 18, pp. 503-515.