

УДК 543.422: 54.412.2

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТА НАТРИЯ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Е.М. Басова*, В.М. Иванов, О.К. Апендеева*, Г.В. Прохорова

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Изучено окисление диэтилдителиокарбамината натрия на стеклоуглеродном электроде в водных и водно-этанольных растворах на фоне KCl и NaOH. Методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и вольтамперометрии на вращающемся электроде показано, что в водных и в водно-этанольных растворах электродная реакция необратима. Окисление в водном растворе KCl протекает с участием одного электрона, а в водно-этанольном растворе KCl с участием двух электронов. Обсуждается возможный механизм окисления.

Ключевые слова: диэтилдителиокарбаминат натрия, вольтамперометрия, стеклоуглеродный электрод, окисление.

Дитиокарбаминаты в аналитической химии широко используют для определения многих тяжелых металлов. Чаще других применяют диэтилдителиокарбаминат натрия $(C_2H_5)_2NC(S)SNa$ (ДЭДТК). Тиольная группа в молекулах дитиокарбаминатов обуславливает их восстановительные свойства. Реагенты окисляются, образуя нейтральные молекулы тиурамдисульфидов, которые при восстановлении снова превращаются в дитиокарбаминаты [1]:



Соли дитиокарбаминатов легко окисляются при взаимодействии даже со слабыми окислителями или при наложении внешнего электрического поля.

Изучено окисление ДЭДТК в водных растворах на вращающемся платиновом микроаноде. На вольтамперограмме имеются две горизонтальные площадки [1]. Микрокулонометрически определено число электронов, участвующих в электродной реакции, и установлено, что на первой стадии окисления ДЭДТК участвует один электрон; предполагается, что окисление реагента и на второй стадии идет также с участием одного электрона. Изучено окисление ДЭДТК на ртутном каплющем электроде в 0,1 М растворе KNO_3 [1]. Обычно наблюдается одна диффузионная анодная волна и адсорбционная предволна. Обратимый характер электродных процессов, осложненных адсорбцией, для ДЭДТК подтвержден методами осциллополярграфии, циклической вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде. Поведение

диалкилдителиокарбаминатов в среде ацетона и 60%-го этанола качественно схоже с их поведением в водных растворах: на классических полярограммах наблюдается одна волна, соответствующая восстановлению ионов натрия, и три волны, соответствующие анодным волнам дитиокарбаминатов, причем вторая и третья волны плохо разделяются и имеют близкие анодные потенциалы [1]. Показано наличие адсорбционных явлений, однако предельный ток всего электродного процесса контролируется диффузией. Методом переменного-токовой полярографии установлено, что в электродной реакции участвует один электрон.

Окисление ДЭДТК на стеклоуглеродном электроде не изучали, поэтому целью данной работы является вольтамперометрическое изучение механизма окисления ДЭДТК на стеклоуглеродном электроде в водных и водно-органических растворах.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Использовали вольтамперометрический анализатор «АВС-1.1» с трехэлектродной ячейкой со стеклоуглеродным индикаторным электродом, хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом.

Реагенты. Использовали KCl «х.ч.» и NaOH «ч.д.а.» (ЗАО «Вектон»), ДЭДТК, этанол-ректификат. Готовили 10^{-2} М раствор ДЭДТК, 1 М раствор KCl и 1 М раствор NaOH растворением точных навесок в дистиллированной воде.

*Международный университет природы, общества и человека «Дубна».

Методика эксперимента. Растворы с разной концентрацией ДЭДТК и фонового электролита готовили в колбах емкостью 25,0 мл. В стеклоглеродный стаканчик помещали 25,0 мл исследуемого раствора и задавали параметры режима измерения. Поверхность стеклоглеродного электрода регенерировали с помощью фильтровальной бумаги.

Результаты и их обсуждение

Изучение окисления ДЭДТК методом циклической вольтамперометрии в водных растворах

Основным методом изучения механизма окислительно-восстановительных процессов является циклическая вольтамперометрия с треугольной разверткой напряжения подаваемого потенциала. Однако в используемом нами приборе «АВС-1.1» предусмотрены только постоянно-токовая и переменноточковая с прямоугольной формой поляризующего напряжения вольтамперометрия. Поскольку наш прибор не предназначен для циклической вольтамперометрии, развертку напряжения подавали в два этапа: сначала от -200 до $+750$ мВ, затем от $+750$ до -200 мВ.

На рис. 1 приведены вольтамперограммы раствора ДЭДТК в фоновом электролите и самого фонового электролита. Видно, что на циклической вольтамперограмме ДЭДТК наблюдаются и анодный, и катодный пики, тогда как в растворе фонового электролита пиков нет в диапазоне от -200 до $+750$ мВ для КСl и от 0 до $+1000$ мВ для NaOH. Вероятно, из-за того, что треугольную развертку напряжения мы получали в два этапа, на вольтамперограммах между

кривой окисления и восстановления существуют разрывы аналитического сигнала. Кроме того, видно, что в случае NaOH диапазон потенциалов, в котором можно изучать окислительно-восстановительное поведение ДЭДТК, шире, чем в случае КСl.

Изучено число возможных циклов снятия вольтамперных кривых без очистки электрода. Установлено значительное уменьшение высоты пика при повторных измерениях. Поэтому перед каждым измерением для получения воспроизводимых результатов зачищали и полировали фильтровальной бумагой торцевую поверхность стеклоглеродного электрода.

На фоне NaOH при низких концентрациях фонового электролита, начиная с потенциала $+600$ мВ, наблюдается резкое возрастание силы тока и, следовательно, сужение рабочей области налагаемых на электроды потенциалов (рис. 2). В дальнейших экспериментах поддерживали $0,6$ М концентрацию фонового электролита.

На вольтамперограммах ДЭДТК на фоне КСl наблюдается катодный пик при 250 мВ и анодный пик при потенциале 370 мВ (рис. 3), причем катодный пик области плохо выражен (размытый). Известно, что для обратимых процессов окислительно-восстановительных систем потенциал пика E_p связан с потенциалом полуволны $E_{1/2}$ соотношением [2]:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{29,5}{n} \text{ мВ}.$$

Поскольку при анодной развертке потенциала пик смещен в анодную область, а при катодной развертке потенциала – в катодную (по сравнению с потен-

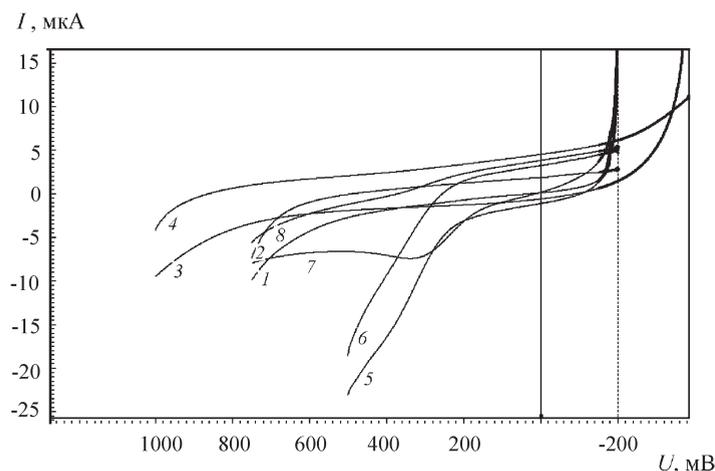


Рис. 1. Вольтамперные кривые $0,6$ М КСl (1, 2), $0,6$ М NaOH (3, 4), 10^{-3} М ДЭДТК в $0,6$ М NaOH (5, 6) и в $0,6$ М КСl (7, 8). Скорость сканирования 50 мВ/с; изменение потенциала от минуса (–) к плюсу (+) (1, 3, 5, 7) и от плюса (+) к минусу (–) (2, 4, 6, 8)

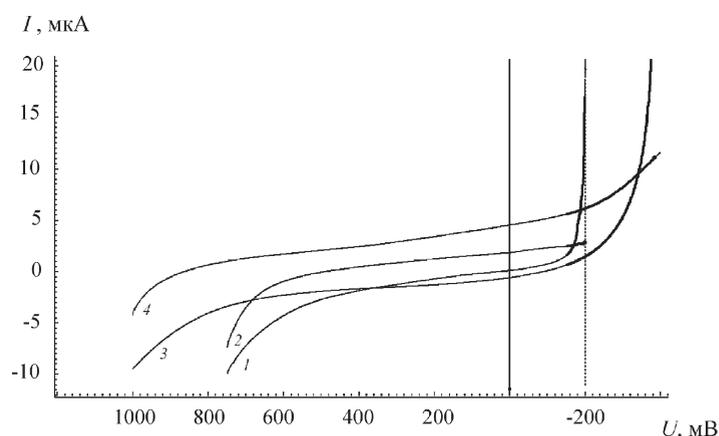


Рис. 2. Вольтамперные кривые 0,1 М (1, 2) и 0,6 М (3, 4) растворов NaOH. Скорость сканирования 50 мВ/с; изменение потенциала от минуса (-) к плюсу (+) (1, 3) и от плюса (+) к минусу (-) (2, 4)

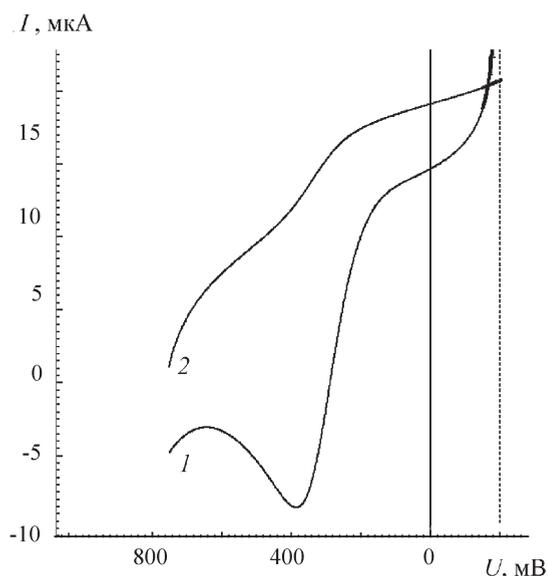


Рис. 3. Вольтамперные кривые 10^{-3} М ДЭДТК в 0,6 М KCl. Скорость сканирования 50 мВ/с; изменение потенциала от минуса (-) к плюсу (+) (1) и от плюса (+) к минусу (-) (2)

циалом полуволны), $E_{p1} - E_{p2} = 59,16/n$ мВ (n – число электронов) [2].

Для изученной системы (рис. 3) разность $E_{p1} - E_{p2}$ составляет 118 мВ, значит $n = 1/2$, а этого быть не может. Следовательно, реакция окисления-восстановления ДЭДТК на стеклоглеродном электроде в водном растворе является необратимой.

Изучено влияние скорости сканирования на потенциал и ток анодного пика на фоне 0,6 М раствора KCl (рис. 4). Видно, что с увеличением скорости раз-

вертки наблюдается сдвиг потенциала пика в положительную область. При изменении скорости развертки в диапазоне от 10 до 35 мВ/с потенциал монотонно увеличивается, тренд увеличения сохраняется и во всем изученном диапазоне, однако некоторые точки выпадают. Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала линейна с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,858$ во всем изученном диапазоне (рис. 5, линия 1), с $R^2 = 0,979$ (рис. 5, линия 2) – в более узком диапазоне (от 10 до 35 мВ/с). Линейная зависимость тока пика от скорости сканирования указывает, что процесс окисления контролируется поверхностью и является адсорбционным [3, 4]. Вероятно, при начальных потенциалах анион ДЭДТК сначала адсорбируется на поверхности стеклоглерода, затем адсорбированный анион окисляется при сканировании в области положительных потенциалов.

Согласно теории для необратимых анодных реакций, зависимость потенциала пика от скорости сканирования описывается уравнением [5]:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{-nF} \cdot \ln \frac{RTk_s}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \cdot \ln v,$$

где E^0 – стандартный потенциал, α – коэффициент переноса заряда, n – число переносимых электронов, F – постоянная Фарадея, k_s – константа скорости гетерогенной реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, v – скорость сканирования. Из этого уравнения следует, что зависимость E_p от $\ln v$ должна быть линейной. Зависимость E_p от $\ln v$, приведенная на рис. 6, линейна с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,989$. Из

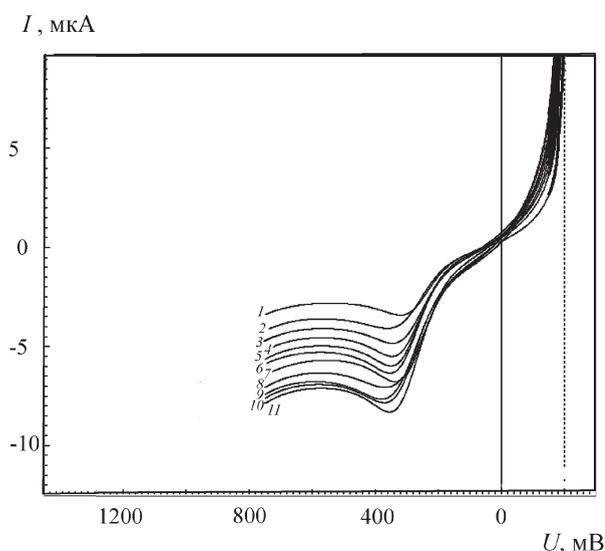


Рис. 4. Вольтамперные кривые 10^{-3} М ДЭДТК в 0,6 М КСI при разных скоростях сканирования. Скорость сканирования, мВ/с: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 35, 7 – 40, 8 – 45, 9 – 50, 10 – 55, 11 – 60; изменение потенциала от минуса (-) к плюсу (+)

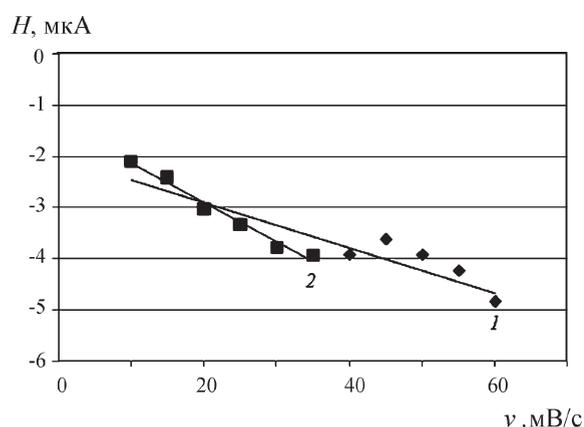


Рис. 5. Зависимость тока пика от скорости сканирования в диапазонах 10 – 60 (1) и 10 – 35 (2) мВ/с

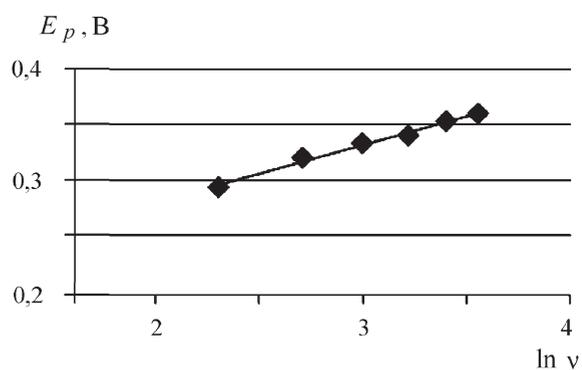


Рис. 6. Зависимость E_p от $\ln \nu$

тангенса угла наклона этой зависимости (при условии $\alpha = 0,5$) найдено, что в электродном процессе участвует один электрон ($n = 0,99$).

Изучение окисления ДЭДТК методом циклической вольтамперометрии в водно-спиртовых растворах

При окислении ДЭДТК в водно-спиртовом растворе КСI на вольтамперограммах, в отличие от водного раствора, наблюдали два анодных пика с $E_1 \approx 250$ мВ и $E_2 \approx 900$ мВ. Оба пика размыты и плохо выражены (рис. 7). Для первого из них наблюдается линейная зависимость тока пика от скорости сканирования с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,968$. Зависимость E_p первого пика от $\ln \nu$ линейна с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,892$. Из величины тангенса угла наклона получаем, что в электродном процессе участвуют два электрона ($n = 1,90$).

Вероятно, второй пик при потенциале ~ 900 мВ принадлежит продукту окисления тиурамдисульфида. В литературе отмечено образование димера тиурамдисульфида [6]. В этой работе изучали окисление пирролидиндитиокарбамината аммония и морфолиндитиокарбамината натрия, а также их хелатов с медью(II) и ртутью(II) на стеклоуглеродном электроде в среде ацетонитрила на фоне перхлората тетраэтиламмония. Окисление обоих дитиокарбаминатов происходило при 180 мВ, а окисление тиурамдисульфида – при 1080–1100 мВ. Таким образом, общая картина и потенциал второго пика для ДЭДТК в водно-спиртовом растворе близки к полученным в работе [6]. Обратимость процесса и количество электронов, участвующих в процессе окисления, авторы не изучали, поскольку работа посвящена исследованию образования тройных комплексов в ВЭЖХ с обращенными фазами.

Изучение обратимости процесса окисления ДЭДТК в водном растворе другими методами

Вывод об обратимости электродного процесса можно также сделать с помощью переменноточковой вольтамперометрии и вольтамперометрии на вращающемся электроде. Изучена зависимость величины тока от потенциала при вращении электрода со скоростью 1000 об/мин и скорости сканирования 50 мВ/с (рис. 8). Вольтамперограмма имеет вид кривой с плато, причем область плато ($H_{пр}$) обнаружена только при значениях концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ М ДЭДТК, при меньших концентрациях предельный диффузионный ток не достигается. Зависимости $\lg[H/(H_{пр} - H)]$ от E (рис. 9) линейны с

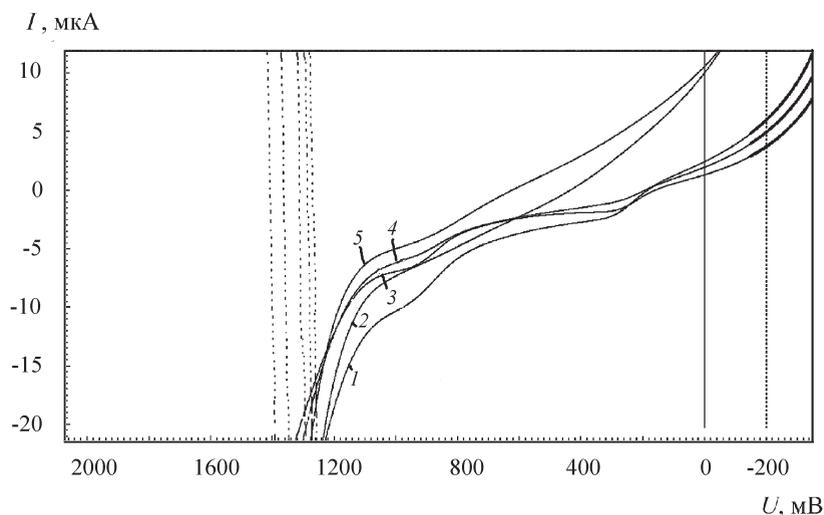


Рис. 7. Вольтамперные кривые 10^{-3} М ДЭДТК в 0,6 М КСІ в присутствии 40 об.% C_2H_5OH . Скорость сканирования, мВ/с: 1 – 30, 2 – 50, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 40; изменение потенциала от от минуса (-) к плюсу (+)

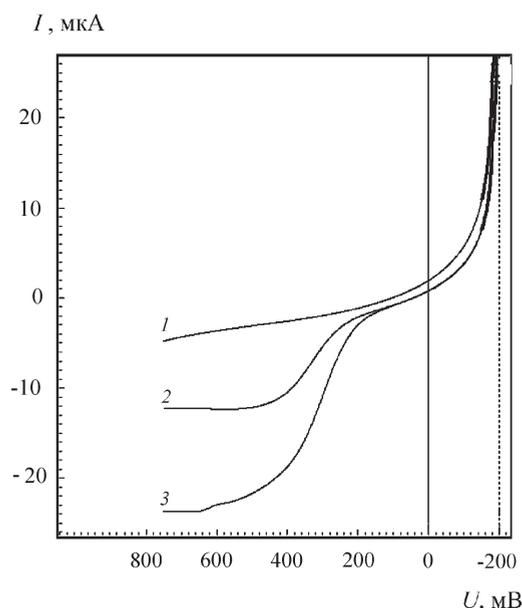


Рис. 8. Вольтамперные кривые фонового электролита (I), с концентрацией, М: $1 \cdot 10^{-3}$ (2) и $4 \cdot 10^{-3}$ (3) растворов ДЭДТК в 0,6 М КСІ на вращающемся (1000 об/мин) стеклоуглеродном электроде. Скорость сканирования 50 мВ/с; изменение потенциала от от минуса (-) к плюсу (+)

котангенсами угла наклона 168 и 161 мВ, с коэффициентами корреляции 0,987 и 0,995 при концентрации ДЭДТК $1 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ М соответственно. Поскольку для обратимого процесса котангенс должен быть равен $59,16/n$ мВ (n – число электронов) [2], процесс окисления ДЭДТК является необратимым. Найдено, что потенциалы полуволны для $1 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ М растворов ДЭДТК составляют 320 и 280 мВ соответственно. Зависимость $E_{1/2}$ от концентрации деполаризатора является дополнительным подтверждением необратимости процесса его окисления.

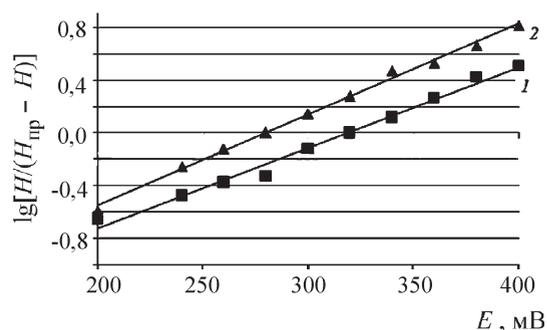


Рис. 9. Зависимости $\lg[H/(H_{np} - H)]$ от E при концентрации ДЭДТК, М: $1 \cdot 10^{-3}$ (1) и $4 \cdot 10^{-3}$ (2)

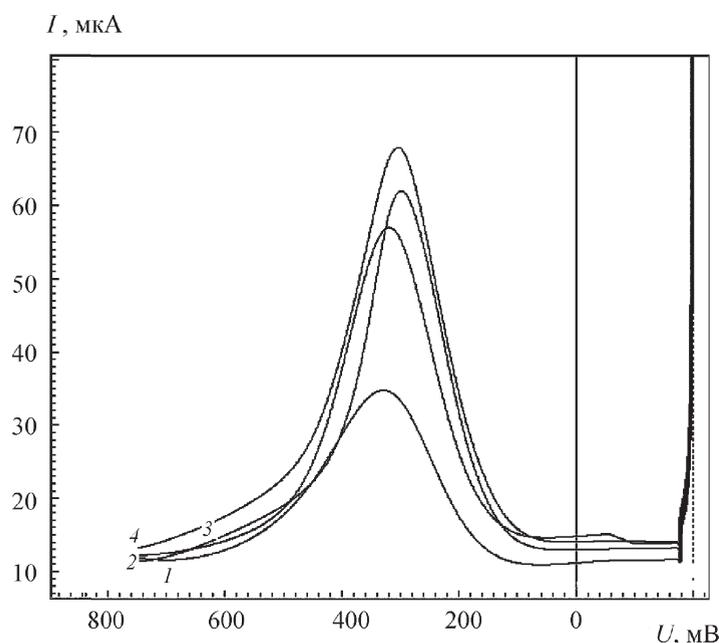


Рис. 10. Квадратно-волновые вольтамперограммы 10^{-3} М раствора ДЭДТК в 0,6 М КСl без вращения электрода (1) и при вращении со скоростью, об./мин: 1000 (2), 1500 (3) и 2000 (4). Амплитуда 50 мВ; частота 75 Гц; изменение потенциала от минуса (-) к плюсу (+)

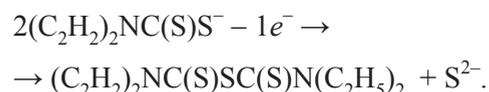
При использовании квадратно-волновой вольтамперометрии кривые записывали на фоне растворов КСl и NaOH при постоянной амплитуде 50 мВ, варьируя частоту прямоугольного напряжения (от 30 до 75 Гц) и скорость вращения. Установлено, что во всех изученных условиях пики достаточно широки, без вращения электрода пик более широкий, однако изменение скорости вращения электрода от 1000 до 2000 об/мин не повлияет на ширину пика (рис. 10). Ширина пика на половине высоты составляет 176 и 145 мВ на фоне 0,6 М раствора КСl и 0,6 М раствора NaOH соответственно. Это больше, чем $90/n$ [2] (n – число электронов в электродной реакции, для КСl найдено $n = 1$), что также свидетельствует о необратимости реакции окисления ДЭДТК на стеклоуглеродном электроде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

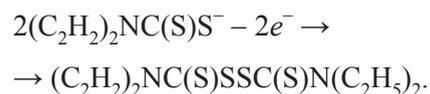
1. Бьрько В. М. Дитиокарбаминаты. М., 1984.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2002. С. 324.
3. Yang S., Qu L., Yang J., Yu L. // J. Appl. Electrochem. 2010. **40**. P. 1371.
4. Zhu Y., Cao L., Hao J., Qu Q., Xin S., Zhang H. // Microchim Acta. 2010. **170**. P. 121.
5. Laviron E. // J. Electroanal. 1979. **101**. P. 19.
6. O'Riordan K. P., Heneghan G., Wallace G. G. // Anal. Chem. 1985. **57**. N 7. P. 1354.

Механизм окисления

В водном растворе КСl в реакции участвует один электрон, поэтому возможным продуктом окисления ДЭДТК является тиураммоносульфид:



В водно-спиртовом растворе в присутствии КСl в реакции окисления на стеклоуглеродном электроде участвуют два электрона, поэтому возможным продуктом окисления является тиурамдисульфид:



**STUDY OF OXIDATION DIETHYLDITHIOCARBAMATE OF SODIUM
ON GLASSY CARBON ELECTRODE IN WATER AND WATER-ORGANIC
SOLUTIONS**

E.M. Basova, V.M. Ivanov, O.K. Apendeeva, G.V. Prokhorova

(Division of Analytical Chemistry)

The oxidation of diethyldithiocarbamate of sodium on glassy carbon electrode in water and water-organic solutions on a background KCl and NaOH is investigated. By methods cyclic, square-wave voltammetry and voltammetry on a rotating electrode is shown, that in water and in water-organic solutions the electrode reaction is irreversible. The oxidation in a water solution KCl proceeds with participation one electron and in water-organic solution KCl with participation two electrons. The possible mechanism of oxidation is discussed.

Key words: *diethyldithiocarbamate of sodium, voltammetry, glassy carbon electrode, oxidation.*

Сведения об авторах: *Басова Елена Михайловна* – профессор Международного университета природы, общества и человека «Дубна», докт. хим. наук; *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (*mvonavi@mail.ru*); *Апендеева Олеся Кенжигалиевна* – студентка Международного университета природы, общества и человека «Дубна»; *Прохорова Галина Васильевна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.