

循环伏安法测定铁胺络合物还原强度

赖宇坤, 王 炜*

(东华大学生态纺织科学技术教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要: 研究了以循环伏安法测定铁胺络合物还原强度的准确度及其影响因素, 优化阴极电解液(包括硝酸铁、三乙醇胺、氢氧化钠、硝酸钙)。实验表明, 由循环伏安法测定的铁胺络合物还原强度与浸染染色法测得的比较, 前者准确度高、稳定性高, 而且操作方便快捷, 在电化学还原染色生产和质量控制中具有重要的应用价值。

关键词: 循环伏安法; 强度; 铁胺络合物; 电化学还原

中图分类号: TS193.633

文献标识码: A

还原染料是一类性能优良、历史悠久的染料, 具有色彩鲜艳、色谱齐全、各项色牢度好等优点。还原染料大多不溶于水, 需要经过还原生成可溶性的隐色体才能实现染色。传统还原染色方法主要是以保险粉、烧碱等作为化学还原剂使染料还原后进行染色。但在工业上会产生大量含高浓度亚硫酸盐和硫酸盐的废水, 不符合绿色化学工艺要求^[1]。对此, 国内外许多研究者尝试开发环境友好型的新型还原体系, 电化学还原、有机还原、以及二价铁盐络合物还原等纷纷应运而生。其中清洁干净、易于实现自动控制的电化学还原染料染色技术是目前生态还原染料染色领域中最具吸引力, 也是未来发展的主要方向之一。

电化学还原染色法是利用铁胺络合物作媒介, 这一高价氧化态的铁胺络合物在阴极表面先还原成低价的还原态, 而该还原态媒介即可将染料分子还原后重新恢复成氧化态的铁胺络合物, 实现再生并扩散至阴极继续还原。如此反复循环, 媒介不会丧失或者溶入废水中, 起到像催化剂运载电子那样的作用^[2-3]。

在电化学还原染色工艺中, 所谓铁胺络合物的还原强度是指从电极表面得到电子, 并将其转移给染料的能力。其测定有助于确定电解液中各化学组分的组成。目前, 铁胺络合物还原强度测定的方法主要是染色法^[4-6]。但在还原染料染色工艺中, 氧化和皂煮过程对染色发色影响很大, 较难准

确测定铁胺络合物的还原强度。况且, 由于电化学还原染色过程操作复杂, 还原染色时间较长, 在需要快速检测铁胺络合物还原强度时, 会严重影响染色生产效率。

1 试 验

1.1 材料及试剂

材料: 纯棉漂白平纹织物, 石墨电极(成都阿泰克乐特种石墨有限公司), 隔膜材料(Nifion膜117, 杜邦), 自制玻璃电解池。

试剂: 三乙醇胺(TEA), 氢氧化钠, 硝酸铁, 硝酸钙均为分析纯, 靛蓝染料(徐州开达精细化工有限公司)。

1.2 仪 器

电化学工作站(郑州杜甫仪器公司); 三电极体系: 玻碳电极($\varnothing 4$ mm, 武汉高仕睿联科技有限公司)为工作电极, 铂片电极为对电极, 甘汞电极为参比电极, 电脑测配色仪(Data color 650, 美国Data color)。

1.3 溶液配置

阴极电解液: 将 8 ~ 12 g/L 氢氧化钠、25 ~ 45 g/L TEA 混合溶液搅拌(室温)30 min 后, 加 8 ~ 12 g/L 硝酸铁、4 ~ 8 g/L 硝酸钙与一定比例的水继续搅拌(1 h), 定容 250 mL。

阳极电解液: 30 g/L 硫酸溶液。

皂煮液: 5 g/L 标准皂片, 2 g/L 纯碱。

1.4 试验方法

1) 浸染染色法

将配置好的阴、阳极电解液分别放置在阴、阳极电解室中. 两室各置石墨电极, 通电 20 min, 待阴极电位达到 -760 mV 时, 再将 2 g/L 靛蓝染料加入到阴极电解液中. 电化学还原 40 min, 加入 1 g 纯棉布, 浴比 $1:50$, 染色 5 min 后, 再将染色布样置于空气中氧化 3 min, 重复染色氧化 4 次, 最后用配置好的皂煮液皂煮, 浴比为 $1:50$, 沸煮 30 min, 皂煮后水洗烘干.

2) 循环伏安法测试

玻碳电极先经 3000 目金相砂纸打磨, 再置于专业抛光布上用 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末抛光至镜面, 然后超声 10 min 除去玻碳电极表面的 Al_2O_3 粉末.

将配置好的阴极电解液放入上述三电极体系电解池中, 通氮气除氧约 15 min 后, 使用电化学工作站测定体系的循环伏安曲线.

1.5 色度值测定

染色织物的色深值常用 K/S 值表示, 是吸光系数 (K) 和散射系数 (S) 之比. 根据 Kubelka-Munk, $K/S = (1 - R)^2 / 2R$. 式中, R 为染色织物在最大吸收波长处的反射率.

将染色棉织物在恒温恒湿条件下平衡一段时间后, 在 Datacolor 650 型测配色仪上测定其 K/S 值.

2 结果与讨论

2.1 硝酸铁浓度对铁胺络合物氧化峰电流及 K/S 值的影响

图 1 示出在固定 TEA 浓度为 35 g/L , 氢氧化钠浓度 10 g/L , 扫描速率 100 mV/s 下, 硝酸铁浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流的影响. 如图, 硝酸铁从低浓度起, 其氧化峰电流随着硝酸铁浓度增加而增加, 并在硝酸铁浓度 10 g/L (c) 时, 峰电流达到最大, 尔后下降 (d、e). 依照上述溶液组成, 图 2 给出了硝酸铁浓度对铁胺络合物染色 K/S 值的影响. 显然, 随着硝酸铁浓度的增加, K/S 值呈先增大而后减小趋势, 并在硝酸铁浓度为 10 g/L 时达到最大. 对比图 1 和图 2, 二者的变化是同步的.

以上变化究其原因可能是当硝酸铁浓度较低时, 随着其浓度的增加, 将会有更多的可溶性的氧化态铁胺络合物 (Fe^{3+}L) 吸附在电极表面被还原

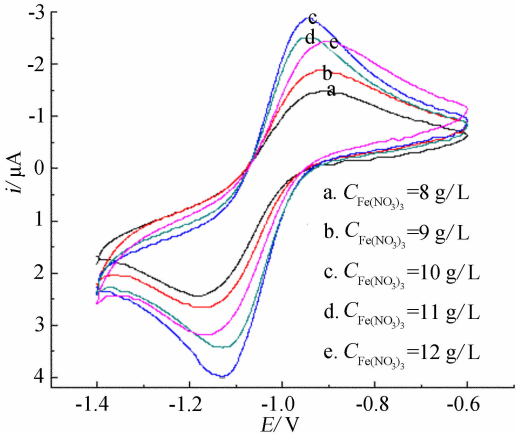


图 1 硝酸铁浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流的影响
Fig.1 Effect of ferric nitrate concentrations on the anodic peak currents of iron-amine complex

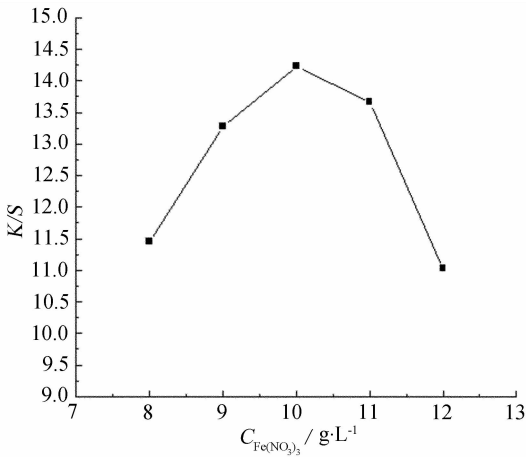


图 2 硝酸铁浓度对铁胺络合物 K/S 值的影响
Fig. 2 Effect of ferric nitrate concentrations on the K/S values of iron-amine complex

后, 形成具有还原能力的可溶性 Fe^{2+}L . 根据能斯特方程 $E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Fe}^{3+}\text{L}}{\text{Fe}^{2+}\text{L}}$, 如果 $\frac{\text{Fe}^{3+}\text{L}}{\text{Fe}^{2+}\text{L}}$ 浓度比减小至一定程度时, 必将产生一个负的氧化峰电流, $\frac{\text{Fe}^{3+}\text{L}}{\text{Fe}^{2+}\text{L}}$ 比越小, 该氧化峰电流也会随之提高. 但实验表明, 当硝酸铁浓度超过 10 g/L 时, 继续增加 Fe^{3+} 的浓度, 其氧化峰电流反而迅速下降. 这可能是由于电解液中 TEA 的数量是一定的, 超当量的 Fe^{3+} 不但不能和 TEA 络合剂发生螯合^[7], 反而会与溶液中 OH^- 离子生成氢氧化铁, 沉淀在电极表面, 极大地影响了 Fe^{3+}L 在阴极表面的还原, 峰电流下降. 由此可知, 在硝酸铁浓度为 10 g/L 时, 体系中可溶性的 Fe^{2+}L 数量达到最多, 相应的铁胺

络合物的还原强度呈现最佳状态,能最大限度促进靛蓝还原.

2.2 TEA 浓度对铁胺络合物氧化峰电流及 K/S 值的影响

图 3 和图 4 分别示出在固定硝酸铁浓度 10 g/L、氢氧化钠浓度 10 g/L、扫描速率 75 mV/s 下, TEA 浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流及其 K/S 值的影响. 由图 3 可知,起先,其氧化峰电流也是随着 TEA 的浓度增加而增加,并在 TEA 浓度为 35 g/L 时达到最大,尔后开始下降. 图 4 显示了与图 3 相似的变化规律,在 TEA 浓度为 35 g/L 时, K/S 值达到最大. 对比图 3 和图 4,二者的变化趋势也

是一致的.

以上过程,不仅有氢氧化铁和 TEA 发生络合,并吸附在电极表面,同时又因为 TEA 具有疏水性,可以凭借诱导吸附而吸附在电极表面,并与铁胺络合物的吸附存在着竞争关系. TEA 浓度偏小,则形成具有载体功能的铁胺络合物浓度较低. 但如 TEA 浓度过高,溶液中存在着大量游离的 TEA,超当量的 TEA 可能会在电极表面发生诱导吸附,不利于氧化态铁胺络合物媒介在电极表面的还原. 正因为如此,实验过程给出了最优化的三乙醇胺浓度为 35 g/L 时,铁胺络合物的还原强度达到最佳状态.

2.3 氢氧化钠浓度对铁胺络合物氧化峰电流及 K/S 值的影响

图 5 和图 6 分别示出氢氧化钠浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流及其染色 K/S 值的影响. 实验条件:硝酸铁浓度 10 g/L、TEA 浓度 35 g/L、扫描速率 150 mV/s. 由图可见,随着氢氧化钠含量增加,其氧化峰电流及染色 K/S 值变化也与前面(图 1 ~ 图 4)的相似,即二者均呈先增后减趋势,并在氢氧化钠浓度 9 g/L 时达到最大,显然此变化也是同步的.

TEA 主要是通过羟基与铁离子形成络合物,但在酸性条件下,由于羟基大部分被质子化,TEA 失去对金属离子的络合作用. 随着 pH 值的增加,游离羟基的数量增多,从而它与铁离子的络合能力(形成可溶性的 Fe^{2+}L)也逐渐提高. 倘若溶液的 pH 值过高,又会提高 OH^- 的竞争作用,过多的 OH^- 从 Fe^{3+}L 络合物中夺取 Fe^{3+} 而产生氢氧化铁沉淀,不利于 TEA 对 Fe^{3+} 的络合. 根据实验结果,当氢氧化钠浓度为 9 g/L 时,体系中可溶性的 Fe^{2+}L 数量也达到最多,铁胺络合物的还原强度呈现最佳状态,染色布样 K/S 值达最大.

2.4 硝酸钙浓度对铁胺络合物氧化峰电流及 K/S 值的影响

图 7 示出在给定的硝酸铁浓度为 10 g/L、氢氧化钠 10 g/L、TEA 35 g/L、扫描速率 150 mV/s 下,硝酸钙浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流的影响. 如图可知,体系加入硝酸钙之后,其铁胺络合物氧化峰电流(b ~ f)比不含硝酸钙的(a)明显升高,而且随着钙离子含量的增加,峰电流亦呈先增大后减小的趋向,并在硝酸钙浓度为 7 g/L 时,峰电流达到最大. 图 8 给出染色 K/S 值随硝酸钙浓度的变

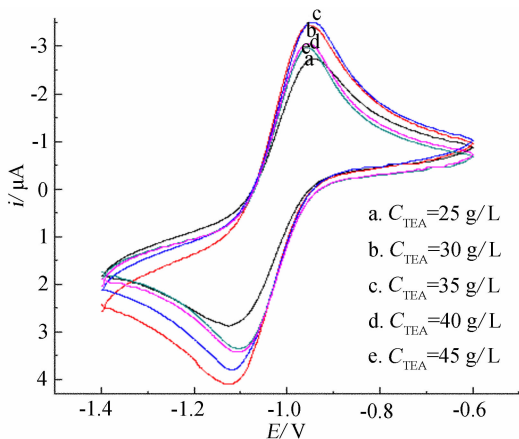


图 3 三乙醇胺浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流的影响

Fig. 3 Effect of triethanolamine concentrations on the anodic peak current of iron-amine complex

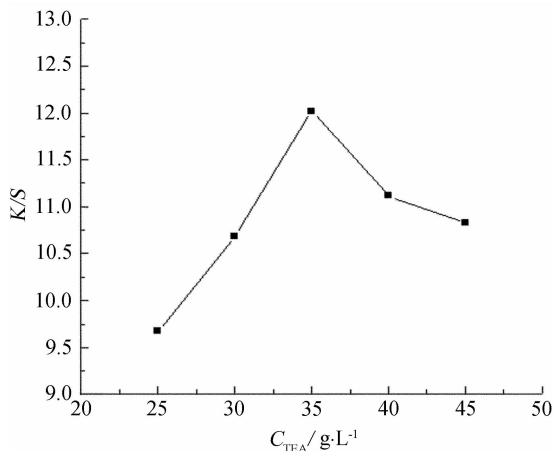


图 4 三乙醇胺浓度对铁胺络合物 K/S 值的影响

Fig. 4 Effect of triethanolamine concentrations on the K/S values of iron-amine complex

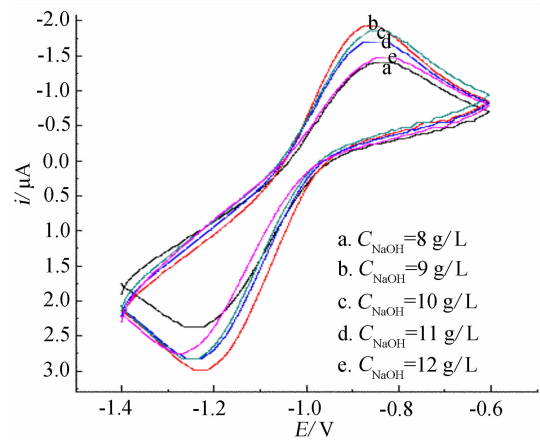


图 5 氢氧化钠浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流的影响

Fig. 5 Effect of sodium hydroxide concentrations on the anodic peak current of iron-amine complex

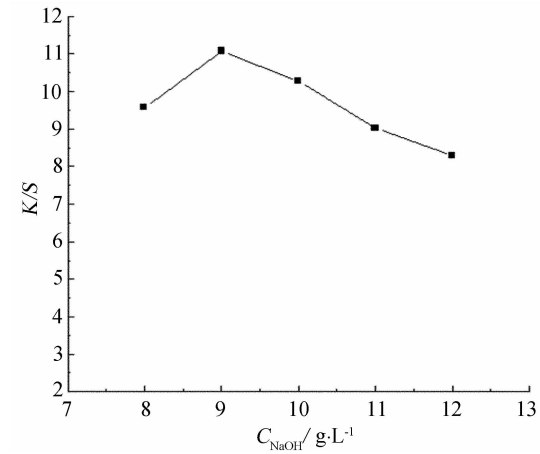


图 6 氢氧化钠浓度对铁胺络合物 K/S 值的影响

Fig. 6 Effect of sodium hydroxide concentrations on the K/S values of iron-amine complex

化,实验条件同前. 显然,随着硝酸钙浓度的增加, K/S 值的变化也是先增而后减,并在硝酸钙浓度为 7 g/L 时达到最大,与上述氧化峰电流的变化相符.

参照文献[9],当硝酸钙为 7 g/L 时,体系中即铁和钙的摩尔比大致为 1: 1,此时可能更加有利于生成铁钙双核金属络合物. 该络合物整个基团带 5 个正电荷,比单核铁胺络合物的多 2 个,因而更容易吸附在电极表面. 又从图 7 可见,引入钙离子后,其氧化峰电位比原先负移了将近 100 mV. 众所周知,体系的氧化峰电位越高,越有利于染料的还原,提高铁胺络合物的还原强度. 但如硝酸钙浓度超过 7 g/L 时,过多的硝酸钙反而会在碱性溶液中形成沉淀并沉积在电极表面,极大地影响铁

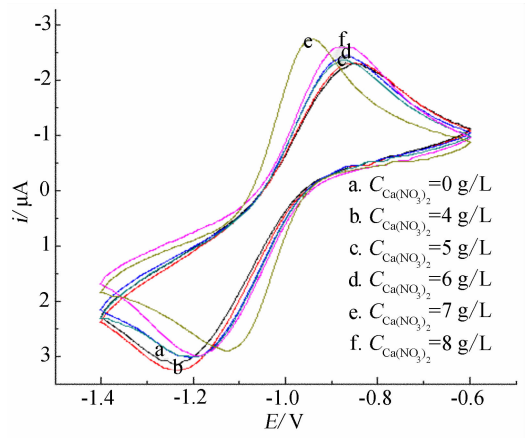


图 7 硝酸钙浓度对铁胺络合物 CV 氧化峰电流的影响

Fig. 7 Effect of calcium nitrate concentrations on the anodic peak currents of iron-amine complex

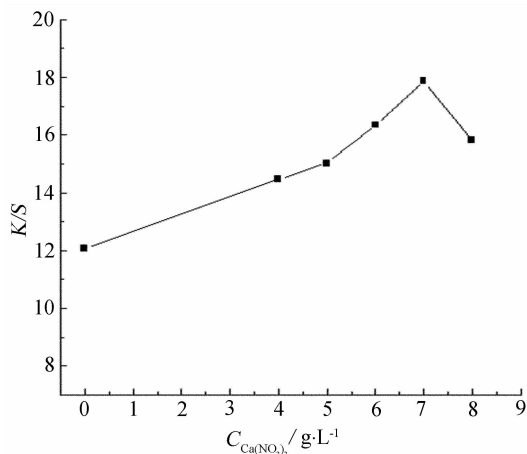


图 8 硝酸钙浓度对铁胺络合物 K/S 值的影响

Fig. 8 Effect of calcium nitrate concentrations on the K/S values of iron-amine complex

胺络合物在电极的吸附.

3 结 论

应用循环伏安法测定铁胺络合物还原强度较之染色法测定的重现性更好、精度可以达到 10^{-6} , 更可靠、且操作简单. 优化实验测试表明,最佳电解液组成为:硝酸钙 7 g/L、硝酸铁 10 g/L、TEA35 g/L、氢氧化钠 9 g/L. 硝酸钙的加入能够使原先的铁胺络合物形成铁钙双核络合物,不仅有效增强了络合物与电极之间的吸附,同时还还原电位负移了近 100 mV,从而提高了铁胺络合物还原强度.

参考文献 (References) :

[1] Chen Shengzhou(陈胜洲), Xie Huiying(谢慧英), Liu

- Zili(刘自力). Development of electrochemical for the reduction of vat dyes[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2008, 35(7): 65-68.
- [2] Thomas B, Aurora T. Iron-complexes of bis(2-hydroxy-ethyl)-amino-compounds as mediators for the indirect reduction of dispersed vat dyes—cyclic voltammetry and spectroelectrochemical experiments[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 591(27): 118-126.
- [3] Albert R, Xiunan J. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes[J]. Dyes and Pigments, 2003, 53(7): 223-235.
- [4] Cheng Qihong(陈启宏), Xia Jun(夏军), Zhou Li(周莉). Study on electrochemistry indirect reduction of vat dyes[J]. Journal of Wuhan Textiles Technology of Institute(武汉纺织工学院学报), 1999, 12(1): 8-11.
- [5] Zhou Shijuan(周诗娟), Fan Zenglu(樊增禄). Investigation of electrochemical reduction and dyeing technology of vat olive green B[J]. Textile Auxiliaries(印染助剂), 2009, 26(6): 32-35.
- [6] Qu Xinqi(屈新奇), Fan Zenglu(樊增禄), Zhou Wenqiang(周文强). The application of Fe(II)-sodium gluconate complexes on indirect electrochemical reduction and dyeing[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University(西安工程大学学报), 2009, 23(4): 62-66.
- [7] Chen Shengzhou(陈胜洲), Xie Huiying(谢慧英), Dong Xinfu(董新法). Mediator Indirect electrochemical reduction of indigo and its kinetics[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology(化学反应工程与工艺), 2008, 24(6): 516-521.
- [8] He Yaoyao(何耀耀), Fan Zenglu(樊增禄), Suo Wei(索伟). Process study of indirect electrochemical reduction[J]. Shanghai Wool Hemp Technology(上海毛麻科技), 2009, (4): 5-8.
- [9] Thomas B, Aurora T. Fe^{3+} -D-gluconate and Ca^{2+} - Fe^{3+} -D-gluconate complexes as mediators for indirect cathodic reduction of vat dyes—cyclic voltammetry and batch electrolysis experiments[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(12): 1221-1227.

Determinations in Reducing Degree of Iron-Amine Complex by Cyclic Voltammetry

LAI Yu-kun, WANG Wei*

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The veracity and influence factors in reducing degree on iron-amine complex were tested by cyclic voltammetry. The types of cathode electrolytes including ferric nitrate, triethanolamine, sodium hydroxide and calcium nitrate were optimized. Compared with dip-dyeing coloration method, the cyclic voltammetry method can be used to measure the reducing degree of iron-amine complex more accurately with better stability, easier and faster operation. Potential applications of cyclic voltammetric determination method can be found in the fields of electrochemical dye production and related quality control.

Key words: cyclic voltammetry; colour strength; iron-amine complex; electrochemical reduction