

XÁC ĐỊNH THỂ VÀ DÒNG ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG KHỬ DDT TRÊN ĐƯỜNG PHÂN CỰC CV

Đến tòa soạn 12 - 07 - 2016

Trần Quang Thiện, Nguyễn Quang Hợp

Trường ĐHSP Hà Nội 2 – Xuân Hòa, Phúc Yên, Vĩnh Phúc

Lê Xuân Quế

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

SUMMARY

DETERMINING REACTION POTENTIALS AND KINETIC CURRENTS OF DDT DERIVATIVES REDUCTION ON CV POLARIZATION CURVES

Electrochemical method for the DDT decomposition has been recently interested due to its simplicity and disponibility. In previous paper, the cyclic voltammetry (CV) technique has been examined and reliably considered as suitable and strong electrochemical method for studying DDT reduction in solvent electrolyte $C_2H_5OH + CaCl_2$. In this paper the principal thermodynamical data of the DDT decomposition, such as reaction potential E_{pu} , wave half potential $E_{1/2}$, kinetic wave half current $J_{1/2}$ and limited current J_{gh} are determined using differential technique applied directly on the polarization curve with regard to CV cycle numbers. The accuracy and reliability of the parameters determination are controlled by technical differentiation with attention to the concentration of reactants.

Keywords: *Inseticide DDT, Cyclic Voltammetry (CV), differential of CV curve, reaction data.*

1. MỞ ĐẦU

Trong bài báo mới đây, phương pháp CV được khẳng định có thể áp dụng nghiên cứu phản ứng khử điện hóa DDT (diclorodiphenyl triclouroetan) trong hệ dung môi điện ly etanol + $CaCl_2$ [1]. Đã xác định trực tiếp bằng trực quan trên đường cong phân cực CV, với cả 5 chu kỳ quét thế c1 – c5, sự xuất hiện của 3 sóng phản ứng (wave reaction). Cả ba phản ứng này đều có tính đặc trưng cho quá trình khử dẫn xuất DDT [1 - 4]. Sự ảnh hưởng của nước ở các nồng độ khác nhau đã được loại trừ [1].

Tuy nhiên việc xác định chính xác các thông số nhiệt động học và động học của phản ứng khử dẫn xuất DDT trên đường cong CV gặp nhiều khó khăn, bị tác động bởi nhiều điều kiện phản ứng, bởi mức độ nhạy của thiết bị.

Bài báo này giới thiệu phương pháp xác định chính xác hơn thế và dòng động học của phản ứng khử dẫn xuất DDT trên đường cong phân cực CV. Kỹ thuật vi phân đường CV được áp dụng để hạn chế sai số, tăng độ tin cậy, độ chính xác của các thông số xác định được, đồng thời làm rõ thêm tác động của điều kiện thí nghiệm đến các thông số nhiệt động học phản ứng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp nghiên cứu được giới thiệu chi tiết trong bài [1]. Sau đây là tóm tắt các điểm chính.

Hóa chất

- + 4,4 – (2,2,2 – trichloroethan – 1,1 – diyl) bis (chlorobenzen) (DDT, 98%).
- + CaCl_2 99,9% (công ty hóa chất Aldrich).
- + Cồn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99,7% (Made in China).

Hệ điện cực và thiết bị đo đạc

Hệ ba điện cực truyền thống được sử dụng nghiên cứu khử điện hóa DDT: điện cực làm việc là điện cực thép không gỉ 316L diện tích $0,2 \text{ cm}^2$, điện cực đối là tấm platin diện tích 1 cm^2 , điện cực so sánh Ag/AgCl .

Phân cực điện hóa được đo trên máy Autolab với phần mềm NOVA 9.1 (hình 1).



Hình 1. Hệ đo điện hóa Autolab.

2. THỰC NGHIỆM

Dung dịch đo là etanol + 0,05M CaCl_2 , kí hiệu mẫu M0, thêm 0,03mM DDT được kí hiệu M1. Dung dịch đo được sục khí nitơ đuổi ôxy 45 phút. Bình đo với hệ ba điện cực được lắp vào thiết bị và kiểm tra tiếp xúc. CV được đo với tốc độ quét 10 mV/s , từ 0V đến -2,1V.

- Xác định các thông số đặc trưng

+ Thông số thế nhiệt động học E, gồm điện thế phản ứng E_{pr} , thế bán sóng phản ứng (wave half potential) $E_{1/2}$, điện thế xuất hiện dòng tới hạn E_{gh} . Từ các thông số nhiệt động học này có thể tính năng lượng ΔG^0 , số điện tử phản ứng.

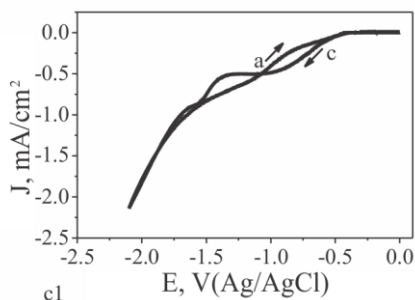
+ Dòng động học J, gồm dòng phản ứng J_{pr} , dòng phản ứng tại bán sóng $J_{1/2}$, dòng phản ứng tới hạn J_{gh} , mật độ dòng J được tính theo công thức: $J (\text{A}/\text{cm}^2) = I (\text{A}) / 0,2 (\text{cm}^2)$.

+ Các thông số trên đây có thể được xác định trên cả hai nhánh anôt và catôt.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

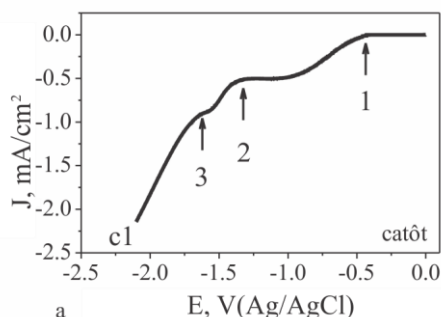
3.1. Phổ CV mẫu M1

Phổ phân cực CV khảo sát phản ứng khử dẫn xuất DDT, giữa các mẫu có (M1) và không có (M0) DDT đã được đánh giá trong bài [1]. Kết quả đo phổ CV của mẫu M1, chu kì c1, được giới thiệu trong hình 2.



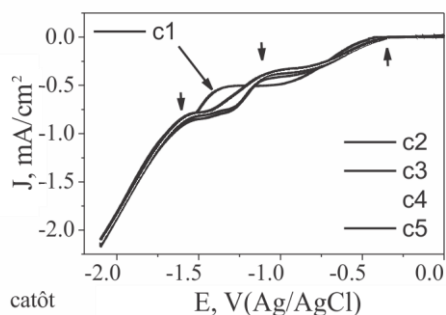
Hình 2. Phân cực CV chu kì 1.

Để nghiên cứu cụ thể các thông số điện hóa trên các nhánh catôt ứng với quá trình khử điện hóa DDT, nhánh catôt trong từng chu kì CV được tách riêng, hình 3.



Hình 3. Ba phản ứng khử dẫn xuất DDT trên nhánh catôt của phân cực CV chu kì 1.

Có thể dễ dàng phân biệt 3 phản ứng khử các dẫn xuất DDT. Phân tích dạng đường cong phân cực catôt đối với mỗi phản ứng đều có thể nhận biết điểm bắt đầu, vùng động học và vùng dòng tới hạn. Tuy nhiên dạng đường cong catôt chu kì 1 khác với 4 chu kì sau, hình 4 [1]. Chu kì 2 đến 5 có dạng đường tương tự như nhau, chứng tỏ quá trình điện hóa đã ổn định.

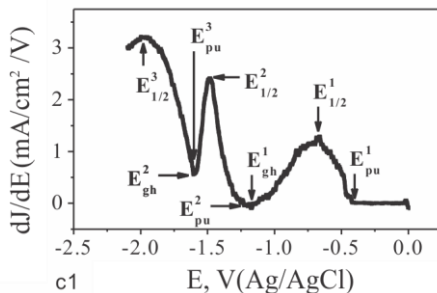


Hình 4. Đường catôt phổ CV chu kì c1 đến c5, 4 đường c2 đến c5 có dạng như nhau.

Đọc trực tiếp giá trị thế phản ứng trên đường cong catôt gặp nhiều khó khăn, độ chính xác phụ thuộc độ nhạy, dải giá trị và cả nồng độ chất phản ứng. Để xác định chính xác các giá trị thế phản ứng này cần lấy vi phân đường phân cực.

3.2. Vi phân nhánh catôt

Kết quả xác định vi phân nhánh catôt (dJ/dE) được giới thiệu trong hình 5.



Hình 5. Vi phân dJ/dE đường catôt c1, 3 pic là 3 bán sóng $E_{1/2}$ của 3 phản ứng 1 – 3.

Trên đường vi phân này dễ dàng xác định chính xác ba thế đặc trưng cho mỗi phản ứng: E_{pu} , thế bán sóng $E_{1/2}$ và thế xuất hiện dòng tới hạn E_{gh} , hình 5. Lưu ý là E_{gh} của phản ứng trước lại chính là E_{pu} của phản ứng sau:

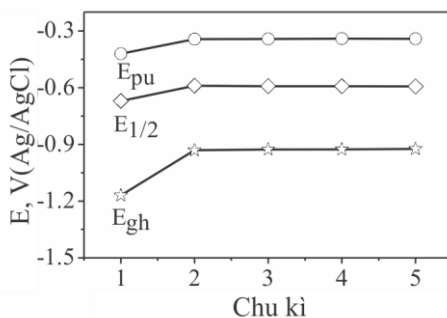
$$E_{gh}^1 = E_{pu}^2 ; \quad E_{gh}^2 = E_{pu}^3$$

Tương ứng với thế, chính tại điểm xác định dòng giới hạn J_{gh} của phản ứng trước xác định được dòng phản ứng của phản ứng ngay sau đó là J_{pu} , lưu ý là dòng phản ứng tại E_{pu} của mỗi phản ứng đều có giá trị qui về bằng 0: $J_{pu} = 0$. Với các chu kì tiếp của phân cực CV, việc xác định các vị trí đặc trưng của các phản ứng khử dẫn xuất DDT được thực hiện bằng vi phân tương tự như trên.

3.3. Xác định thế và dòng động học

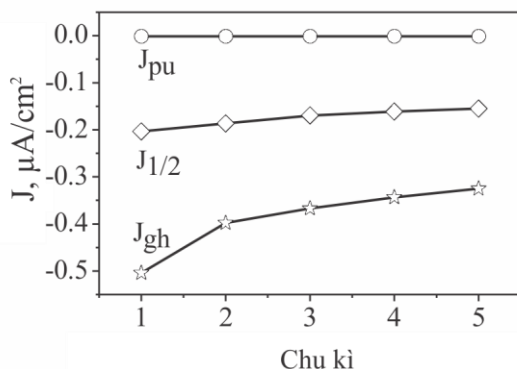
3.3.1. Phản ứng 1

Kết quả xác định thế phản ứng E_{pu} , thế điểm tới hạn E_{gh} , thế bán sóng $E_{1/2}$ tại các chu kì khác nhau của phản ứng 1 được giới thiệu trong hình 6. Với chu kì c1 các giá trị thế đặc trưng đều âm hơn so với chu kì sau c2 – c5. Từ chu kì 2 các giá trị điện thế ổn định và lặp lại theo chu kì quét.



Hình 6. Biến thiên các giá trị thế đặc trưng phản ứng 1 nhánh catôt theo số chu kì quét CV.

Tương tự, tại các điểm thế đặc trưng xác định được dòng đặc trưng J_{pu} , $J_{1/2}$ và J_{gh} , hình 7.

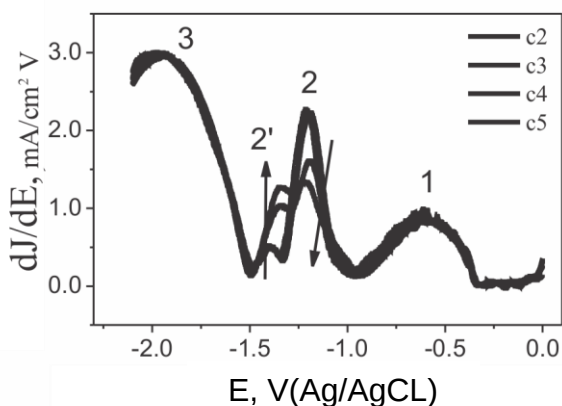


Hình 7. Biến thiên các giá trị dòng đặc trưng phản ứng 1 nhánh catôt theo số chu kỳ quét CV.

Tương tự đối với các giá trị thế đặc trưng hình 6, giá trị dòng chu kỳ c1 thấp hơn các chu kỳ sau c2-c5, riêng dòng tới hạn J_{gh} tăng rõ rệt theo chu kỳ quét g2-g5, hình 7. Trường hợp tăng dòng theo số chu kỳ quét có thể do sản phẩm phản ứng khuếch tán đến bề mặt điện cực sau mỗi chu kỳ và tham gia trực tiếp vào phản ứng [1, 5].

3.3.2. So sánh các phản ứng khử dẫn xuất DDT

Bắt đầu từ chu kỳ 2 trên đường vi phân có thể nhận biết đến 4 phản ứng khử dẫn xuất DDT đặc trưng bởi 4 cực đại dJ/dE , phản ứng mới xuất hiện được ký hiệu là 2', hình 8.

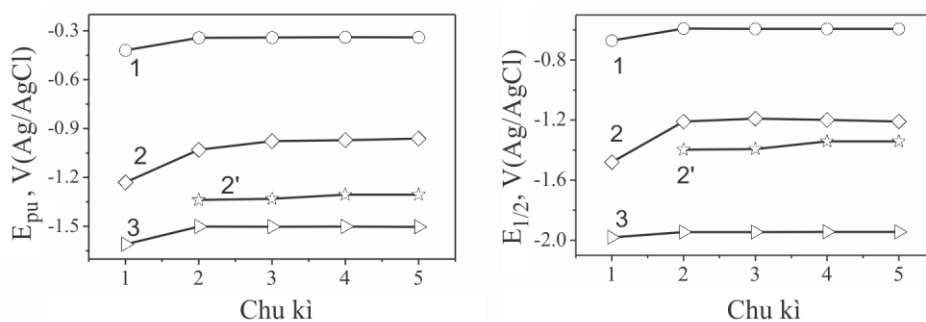


Hình 8. Vi phân dJ/dE nhánh catôt phổ CV, chu kỳ c2 đến c5.

Việc xuất hiện thêm phản ứng 2' trên đường dJ/dE c2 cho thấy có thể đó là phản ứng thứ cấp của sản phẩm phản ứng trước đó, hoặc phản ứng trước nửa từ chu kỳ c1.

❖ Thế E đặc trưng của phản ứng

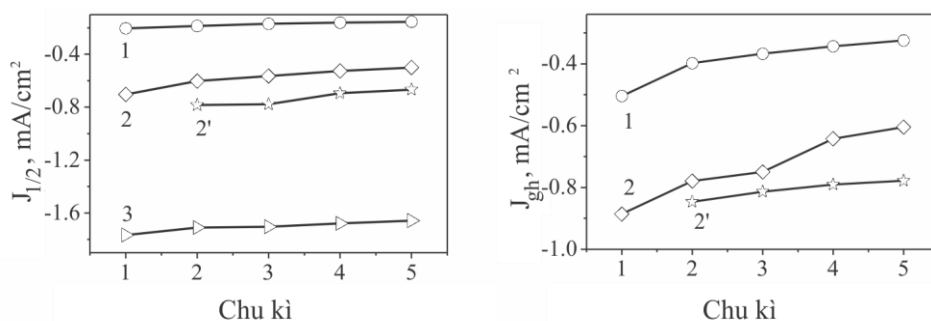
Sự biến đổi thế phản ứng E_{pu} và $E_{1/2}$ của các phản ứng được giới thiệu trong hình 9. Thế E_{pu} của phản ứng 1, 2, 2' và 3 đều tăng từ chu kỳ c1 sang chu kỳ c2, sau đó hầu như ổn định đến chu kỳ c5. Đây là 4 phản ứng khử tách biệt hoàn toàn, ứng với 4 mức năng lượng khác nhau.



Hình 9. Biến thiên E_{pu} , $E_{1/2}$ theo chu kì quét CV, chỉ số phản ứng được ghi trên đồ thị.

Dòng J đặc trưng của các phản ứng

Sự biến đổi dòng động học J của các phản ứng từ 1 đến 3 theo chu kì CV được giới thiệu trong hình 10.



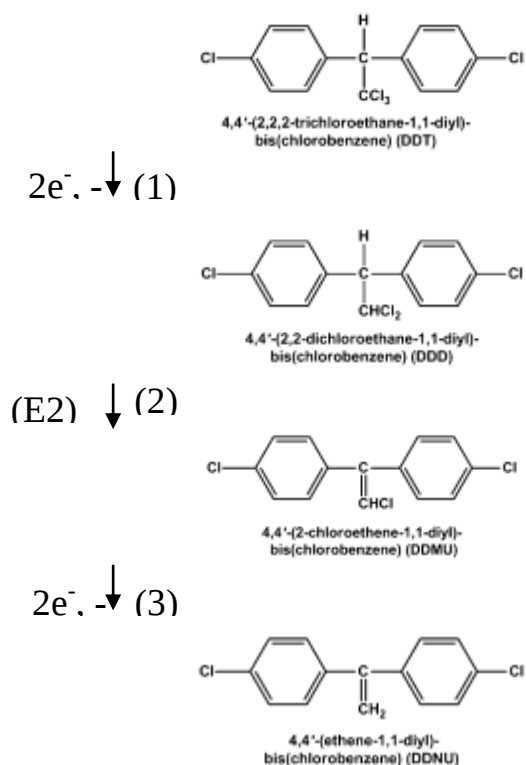
Hình 10. Biến thiên $J_{1/2}$ và J_{gh} phản ứng catôt 1 đến 3 theo số chu kì CV.

Tương tự như thế phản ứng, chu kì c1 dòng động học nhỏ, sau đó tăng theo số chu kì CV, đặc biệt là J_{gh} . Dòng động học của phản ứng 3 là lớn nhất, phản ứng 1 là nhỏ nhất. Riêng phản ứng 3 không xác định được điểm tới hạn do nằm ngoài vùng thế phân cực, tuy nhiên nhờ pic dJ/dE, hình 8, nên vẫn xác định chính xác.

❖ Thảo luận

Hệ DDT có nhiều dẫn xuất có tính chất khá gần nhau, do đó có thể xuất hiện nhiều phản ứng điện cực trên phổ CV [2-7]. Theo Caitlyn M. McGuire [2] thì điện thế phản ứng khử điện hóa của DDT là -0,56V, DDD là -1,17V, của DDMU là -1,33V. Tuy không trùng lặp về giá trị nhưng theo thứ tự năng lượng sắp xếp cho thấy phản ứng 1 tương ứng với khử phân hủy DDT, phản ứng 2 tương ứng với khử phân hủy DDD và phản ứng 3 ứng với quá trình khử DDMU. Quá trình này được mô tả trong một quá trình biến đổi trên hình 11. Kết quả cho thấy, quá trình khử DDT nhường 2e tạo thành DDD, quá trình này ứng với phản ứng 1 được xác định trên đường phân cực CV. Quá trình chuyển hóa DDD thành DDMU xảy ra theo cơ chế tách 2e với tác nhân là OH^- . Quá trình chuyển hóa DDMU nhường 2e thành DDNU được xác định như một phản ứng thứ 3 trong phản ứng khử dẫn xuất DDT trong hệ dung môi etanol.

Thực tế còn xuất hiện phản ứng 2', do đó có thể thêm một lần khẳng định quá trình điện hóa các dẫn xuất DDT là chuỗi phản ứng rất phức tạp [1, 2]. Hơn nữa các phản ứng ghi được trên nhánh anốt của phân cực CV cũng cần được phân tích khảo nghiệm hướng tới thảo luận sâu hơn về cơ chế.



Hình 11. Quá trình khử điện hóa các dẫn xuất DDT.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, bằng kỹ thuật vi phân cho phép xác định chính xác và tin cậy hơn số lượng các phản ứng điện hóa trên đường phân cực CV, các đại lượng hóa lý – nhiệt động học và động học – của một hay nhiều phản ứng xác định được. Việc xác định chính xác các đại lượng thế E và dòng động học J của phản ứng điện hóa cho phép nghiên cứu quá trình xảy ra cả về nhiệt động học và động học. Sự ổn định các thông số E và J đặc trưng của phản ứng trên đường phân cực CV cho thấy độ tin cậy và độ lặp lại cao của kết quả đo, đảm bảo cho độ chính xác trong nghiên cứu động học và cơ chế phản ứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Quang Thiện, Lê Xuân Quế (2016), *Nghiên cứu khử phân hủy DDT bằng phân cực điện hóa*, Tạp chí Hóa học (chờ đăng).
2. Caitlyn M. McGuire, Dennis G. Peters (2014), *Electrochemical dechlorination of 4,4 - (2,2,2 -trichloroethane -1 , 1- diyl)bis(chlorobenzene) (DDT) at silver cathodes*, *Electrochimica Acta* **137**, 423–430.
3. A.A. Peverly, J.A. Karty, D.G. Peters (2013), *Electrochemical reduction of (1R,2r,3S,4R,5r,6S) - hexachlorocyclohexane (Lindane) at silver cathodes in organic and aqueous–organic media*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **692**, 66.
4. A.A. Isse, S. Gottardello, C. Durante, A. Gennaro (2008), *Dissociative electron transfer to organic halides: Electrocatalysis at metal cathodes*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 2409.
5. A.A. Isse, G. Sandonà, C. Durante, A. Gennaro (2009), *Voltammetric investigation of the dissociative electron transfer to polychloromethanes at catalytic and noncatalytic electrodes*, *Electrochimica Acta* **54**, 3235.
6. M.P. Foley, P. Du, K.J. Griffith, J.A. Karty, M.S. Mubarak, K. Raghavachari, D.G. Peters (2010), *Electrochemistry of substituted salen complexes of nickel(II): Nickel(I)- catalyzed reduction of alkyl and acetylenic halides*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **647**, 194.
7. P. Vanalabhpatana, D.G. Peters (2005), *Catalytic reduction of 1,6-dihalohexanes by nickel(I) salen electrogenerated at glassy carbon cathodes in dimethylformamide*, *Journal of The Electrochemical Society* **152**, E222.