

На правах рукописи



Алексеевко Кира Викторовна

**РАЗРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ В ВОДАХ И
ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО
РАЗРУШЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Баталова Валентина Николаевна

Официальные оппоненты: Зайцев Николай Конкордиевич
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», кафедра энергетических технологий, систем и установок, заведующий кафедрой

Хустенко Лариса Анатольевна
кандидат химических наук,
ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Томской области», зам.директора по техническому регулированию

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

Защита состоится «20» декабря 2017 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru:7777/council/911/worklist>

Автореферат разослан «__» октября 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.269.04

 Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Многократное увеличение техногенной нагрузки на окружающую среду делает все более актуальной задачу мониторинга различных загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах. Особую опасность представляют органические загрязнители сточных вод, которые перед сбросом в водоемы необходимо дезактивировать.

Среди прогрессивных подходов к разрушению органических поллютантов, наиболее интересен метод фотокаталитической деградации. Особенно эффективными являются гетерогенные каталитические процессы, в которых активный материал и загрязнитель находятся в разных фазах, и поэтому легче отделимы друг от друга. Качественный и оперативный мониторинг органических веществ в процессе их деструкции предполагает создание более простых лабораторных методов, позволяющих с высокой чувствительностью и точностью контролировать содержание экотоксикантов и при этом обладающих экспрессной пробоподготовкой и небольшой стоимостью аппаратуры.

Для определения органических веществ в водах чаще всего применяют гибридные инструментальные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические, сорбционно-электрохимические с последующей десорбцией и экстракционно-хроматографические с различным окончанием.

Перспективным на наш взгляд и наиболее обоснованным для контроля за содержанием органических загрязнителей является использование вольтамперометрического способа в варианте инверсионной вольтамперометрии с УФ-излучением для удаления растворенного кислорода и фотоминерализации.

Данная работа посвящена разработке методик контроля за содержанием фенола, анилина, метилпирролидона и гидразина в процессах очистки сточных вод от этих загрязнителей. Фенол и анилин относятся к наиболее распространенным загрязнителям, попадающим в воды со стоками многих промышленных производств. Метилпирролидон (МП) – широко распространенный растворитель, применяется в нефтехимической промышленности и относится к трудноразлагаемым веществам. Гидразин используется как составная часть топлива в ракетных двигателях, в производстве лекарств, в сельском хозяйстве как регулятор роста растений. Являясь токсичным и высокоопасным веществом, гидразин оказывает

негативное воздействие на биосферу. Несмотря на то, что существует множество методов и методик по их определению, нами поставлена задача по сокращению времени вольтамперометрического анализа с сохранением метрологических характеристик методик и исследованию физико-химических закономерностей формирования аналитического сигнала определяемых веществ.

Цель работы: Разработать экспрессные и точные методики определения органических поллютантов (метилпирролидона, фенола, анилина и гидразина) в нормативно-очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии и применить их к оценке эффективности фотокаталитического разрушения загрязнителей.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи:**

1. Оценить влияние различных факторов (тип электрода, фоновый электролит, область и скорость развертки потенциала, область определяемых концентраций) на аналитический сигнал фенола, анилина, гидразина и N-метилпирролидона.
2. Исследовать физико-химические закономерности окисления-восстановления фенола, анилина, гидразина на рабочем электроде в фоновом электролите: определить продукт электродной реакции, рассчитать число электронов и стадийность процесса. Установить механизм электрохимических реакций исследуемых веществ.
3. Обосновать предложенный механизм электрохимического процесса для изучаемых органических веществ с использованием независимого метода.
4. Разработать методики измерений концентрации фенола, анилина, гидразина и метилпирролидона в водных растворах.
5. Применить методики к оценке эффективности разрушения органических загрязнителей в водных растворах на примере синтетических и природных железосодержащих катализаторов.

Научная новизна.

1. Впервые предложен вольтамперометрический метод определения метилпирролидона (защищен патентом), на основе катодного сигнала его электровосстановления на стационарном ртутном электроде.
2. Впервые использовано сочетание методов циклической вольтамперометрии и спектрофлуориметрии для установления механизма реакций окисления

фенола, анилина и гидразина на стеклоуглеродном электроде в фоновом растворе 0,003М NaOH.

3. Впервые метод вольтамперометрии применен к оценке эффективности разрушения анилина, фенола, гидразина в водных растворах с использованием нитридов кремния, бора и природных материалов.

4. Предложен новый способ удаления растворенного кислорода в методах ИВА- анализа с использованием системы Fe-ЭДТА и УФ-облучения, не требующий применения карбоновых кислот в качестве фоновых электролитов или барботирования растворов азотом (защищен патентом).

Практическая значимость. Разработана методика вольтамперометрического определения N-метил-2-пирролидона на ртутно-пленочном электроде в области концентраций 0,1-1,5 г/л на фоне этиленгликоля.

Для определения фенола, анилина и гидразина предложен фоновый электролит – 0,003М NaOH, позволяющий электрохимически очищать поверхность рабочего электрода от продуктов реакций окисления, что сокращает время анализа.

Разработаны и аттестованы 3 методики измерений массовой концентрации органических токсикантов в сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии: СТО ТГУ 119-2012 Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах сточных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии. Свидетельство об аттестации № 88-16374-244-01.00076-2012; СТО ТГУ 120-2012. Методика измерений массовой концентрации анилина в пробах сточных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии. Свидетельство об аттестации № 88-16374-245-01.00076-2012; СТО ТГУ 124-2013. Методика измерений массовой концентрации гидразина в пробах сточных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии. Свидетельство об аттестации № 88-16374-084-01.00076-2013.

Разработанные методики применены к оценке эффективности разрушения органических поллютантов: фенола, анилина и гидразина в водных растворах с использованием природных и синтетических катализаторов.

Методы исследования. Методом вольтамперометрии с использованием анализатора типа СТА, совмещенного с ПК, проводили выбор оптимальных условий получения аналитического сигнала анилина, фенола и гидразина, и

разрабатывали методики измерения их концентраций в анализируемых растворах. Методом флуориметрии с использованием спектрофлуориметра СМ2203 регистрировали спектры растворов фенола, анилина, гидразина до и после электрохимических превращений. Методом оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа «Ломо» «Миклид-6» изучали поверхность стеклоуглеродных электродов до и после электрохимических превращений. Методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-спектрометра Nicolet 6700 с приставкой НПВО исследовали адсорбцию изучаемых органических загрязнителей на катализаторах.

Положения, выносимые на защиту.

1. Условия вольтамперометрического определения фенола, анилина, гидразина и N-метил-2-пирролидона в водных растворах.
2. Основные закономерности реакций анодного окисления фенола, анилина, гидразина на стеклоуглеродном электроде и реакции восстановления продукта накопления метилпирролидона на ртутно-пленочном электроде.
3. Результаты идентификации продуктов электроокисления фенола, анилина и гидразина на стеклоуглеродном электроде в растворе NaOH.
4. Метрологические характеристики методик измерений массовых концентраций фенола, анилина, гидразина и N-метилпирролидона методом инверсионной вольтамперометрии.
5. Результаты вольтамперометрического исследования степени разрушения органических загрязнителей в водах на примере синтетических и природных железосодержащих катализаторов.

Степень достоверности результатов. Работа выполнена с привлечением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Достоверность результатов обусловлена достаточно большим объемом эксперимента, использованием современных методов метрологической обработки, непротиворечивостью результатов исследования, их соответствием теоретическим положениям и литературным данным.

Апробация работы. По материалам диссертации сделаны доклады на: VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Томск, 2008; Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 2012; IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 2012; IV Международной научно-практической конференции,

Москва, 2012; VII Международная научно-практическая конференция «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований», Москва, 2013; Всероссийская с международным участием научная конференция «Полифункциональные материалы и химические технологии», Томск, 2013; XI Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 2014.

Работа проводилась при поддержке грантов:

1. Проект № 14.132.21.1450 в рамках ФЦП «Разработка методик измерений концентрации органических загрязнителей сточных вод методами вольтамперометрии в процессе их фотокаталитического разрушения» - Руководитель: Алексеенко К.В.
2. Госконтракт в рамках ФЦП № 14.740.11.1101 «Получение водорода для топливных элементов фотокаталитическим разложением воды и органических веществ под действием солнечного излучения» - Руководитель: канд. хим. наук, доцент КАХ ХФ ТГУ Баталова В.Н.
3. Грант ННС_a №07-03-92001 РФФИ-Тайвань «Создание многокомпонентных металлосодержащих катализаторов для разложения органических загрязнителей методом каталитического озонирования» - Руководитель: профессор, доктор хим. наук Мокроусов Г.М.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ: 5 статей, 5 публикаций по материалам конференций и 2 патента.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость результатов исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту. В **первой главе** - обзор литературы, в котором изложены физико-химические и токсикологические свойства исследуемых загрязнителей, рассмотрены методики определения органических поллютантов в водных растворах. Рассмотрены способы каталитической очистки водных объектов от органических загрязнителей. Во **второй главе** описана используемая аппаратура, методики приготовления растворов реактивов, катализаторов для

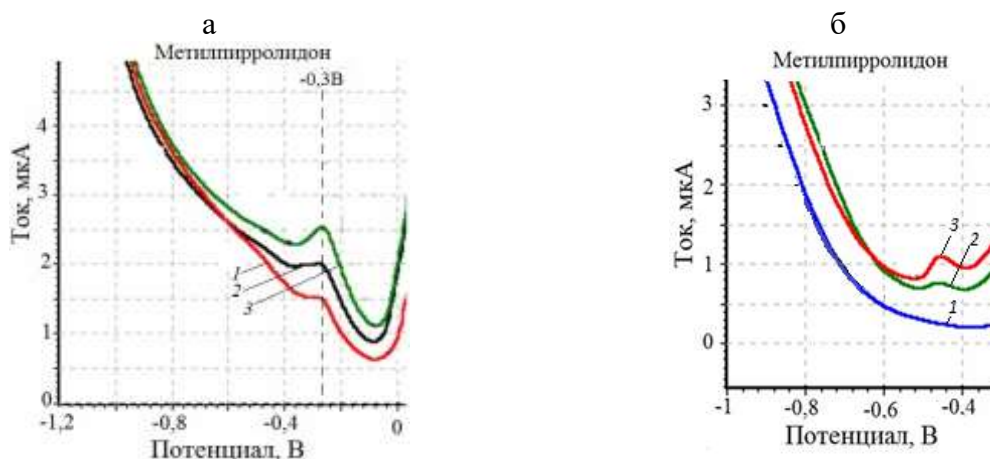
разрушения органических соединений. В **третьей главе** описаны исследования по выбору условий определения метилпирролидона, показана возможность качественной оценки методом ИК-спектроскопии и определены условия получения аналитического сигнала методом ИВА. В **четвертой главе** описаны условия эксперимента по установлению механизма аналитического сигнала определяемого вещества с применением комплексного подхода, сочетающего изучение классических электрохимических закономерностей и спектров флуоресценции исследуемых растворов. **Пятая глава** посвящена разработке вольтамперометрических методик определения фенола, анилина и гидразина в водных растворах, установлению метрологических характеристик. В **шестой главе** описывается применение разработанных методик для оценки каталитической активности синтетических и природных катализаторов в процессе очистки вод от фенола, анилина и гидразина.

Диссертационная работа изложена на 180 страницах и содержит 63 рисунка и 20 таблиц.

ВЫБОР СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛПИРРОЛИДОНА

Метилпирролидон (МП) относится к классу гетероциклических соединений, лактамам, которые во многом подобны амидам карбоновых кислот. В литературе описан газохроматографический метод определения МП в маслах базовых, включающий его экстрагирование гептаном и водой. Задачей данной работы было установить возможность определения МП электрохимическими методами и разработать методики.

Электрохимическое поведение метилпирролидона изучено на нескольких фоновых растворах с различным значением pH на золотографитовом (ЗГЭ), стеклоуглеродном (СУЭ) и ртутно-пленочном (РПЭ) электродах. Аналитический сигнал удалось получить только на РПЭ. В качестве фонового электролита выбраны муравьиная кислота и этиленгликоль (ЭГ), из-за их способности фотодезактивировать мешающий определению растворенный кислород под действием УФО. Вольтамперограммы (ВА) в растворе муравьиной кислоты и этиленгликоля представлены на рисунке 1.



1-фон 0,5М НСООН; 2-фон +0,001М МП; 3 - фон +0,002М МП

1- фон-ЭГ; 2-фон +0,001М МП; 3 - фон +0,002М М

Рис.1. Вольтамперограммы МП на фоне муравьиной кислоты (а) и этиленгликоля (б) с УФ-облучением при $E_0 = -0,05\text{В}$, $t_0 = 60\text{с}$, $W = 80\text{ мВ/с}$.

Оба фона можно использовать для определения МП в растворе. Обнаружено, что аналитический сигнал МП появляется только при потенциалах накопления положительнее $-0,05\text{В}$, где растворяется ртуть, что позволило предположить образование ртуть-органического соединения по схеме:

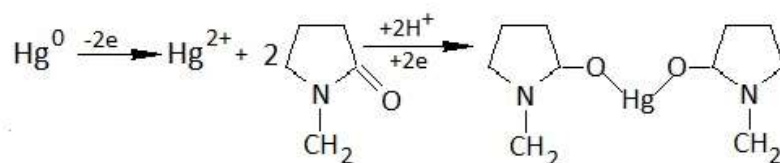


Рис. 2. Предположительная схема формирования аналитического сигнала МП

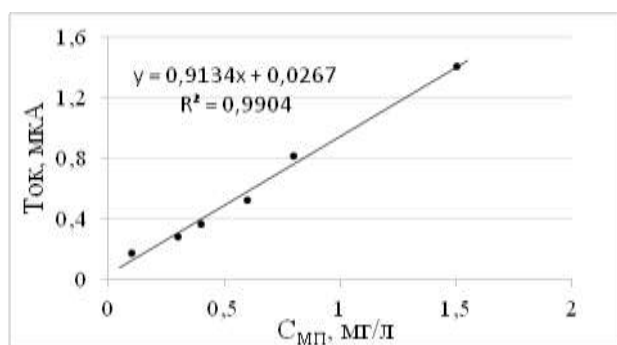


Рис.3. Концентрационная зависимость для МП на фоне этиленгликоля

правильность методики.

Катодный пик, вероятно, обусловлен восстановлением ионов Hg^{2+} из полученного за время накопления металлорганического соединения. Концентрационная зависимость линейна в области $(0,1 - 1,5) \text{ г/дм}^3$ (рис.3). Методом «введено-найдено» доказана

Таким образом, впервые получен аналитический сигнал МП на ртутно-пленочном электроде в растворе этиленгликоля и на основании полученных данных разработана методика его определения в модельных растворах.

УСЛОВИЯ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЙ ФЕНОЛА, АНИЛИНА, ГИДРАЗИНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Вольтамперометрическое определение фенола. В литературных источниках указаны различные варианты определения фенола ВА методом на разных типах электродов в кислых и нейтральных растворах. Широко применяются специфические органические вещества с целью его концентрирования на поверхности углеродсодержащих электродах, в том числе модифицированных.

В работе не требовалось определять низкие концентрации фенола. Для выбора оптимального метода очистки вод от фенола, поставлена задача по разработке более экспрессной вольтамперометрической методики контроля за его содержанием в модельных растворах.

Нами изучено электрохимическое поведение фенола на золотографитовом (ЗГЭ) и стеклоуглеродном (СУЭ) электродах в нейтральных и слабощелочных растворах: KCl , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaOH . В наших условиях при использовании кислых фоновых растворов наблюдали образование полифенолов, которые блокировали поверхность твердого электрода.

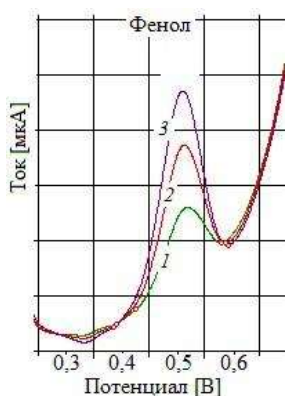


Рис.4. Вольтамперограммы фенола в 0,003М NaOH на СУЭ: $E_n=0,0$ В; $t_n=60$ с, $W=50$ мВ/с. C_{Ph} , мг/дм³: 1 - 0.04, 2 - 0.08, 3 – 0.12

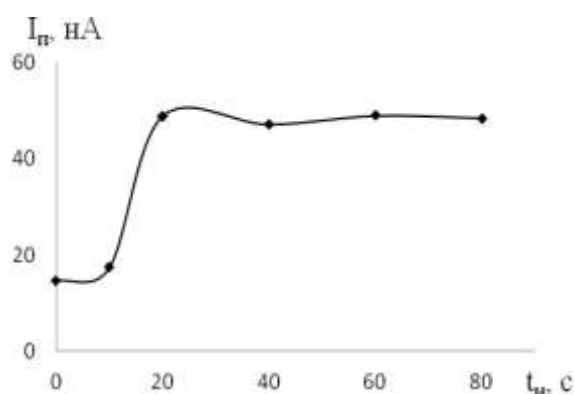


Рис.5. Зависимость тока пика от времени накопления на фоне 0,003 М NaOH: $E_n=0,0$ В; $w=50$ мВ/с; $C_{Ph}=0,05$ мг/л

Золото-графитовый электрод быстро загрязнялся продуктами электроокисления фенола, что требовало частого обновления пленки золота, поэтому для разработки методики использовали СУЭ. Для дальнейших исследований выбран фон 0,003М NaOH, рис. 4. Преимущество данного фона в том, что не требуется механическая очистка электрода, достаточно электрохимической очистки электрода в течение 10 секунд. Для выяснения природы аналитического сигнала фенола на СУЭ исследована кинетика

формирования анодного пика (рис.5). Установлено, что ток пика фенола практически не зависит от времени накопления и после 20с выходит на

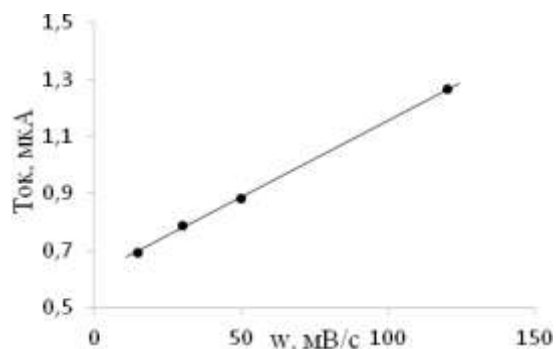


Рис.6. Зависимость I_p от w на фоне 0,003М NaOH, $E_n=0,0$ В, $C_{ph}= 0,05$ мг/дм³

предел, что связано с адсорбционным характером процесса электроокисления фенола на поверхности СУЭ.

Процесс адсорбции подтверждает вид зависимости тока пика от скорости развертки потенциала (рис.6).

Концентрационная зависимость в диапазоне (0,02 - 0,1) мг/дм³ имеет два линейных участка (рис.7), что говорит о смене механизма реакции окисления фенола при повышении его концентрации в растворе.

Нами изучен механизм электроокисления сочетанием методов циклической ВА и фотолюминесцентной спектроскопии. Последний позволил установить продукт реакции электроокисления.

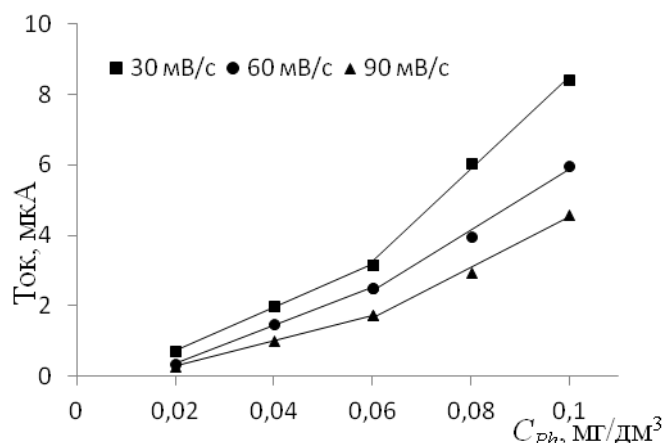


Рис.7. Концентрационные зависимости для фенола при разных скоростях развертки потенциала

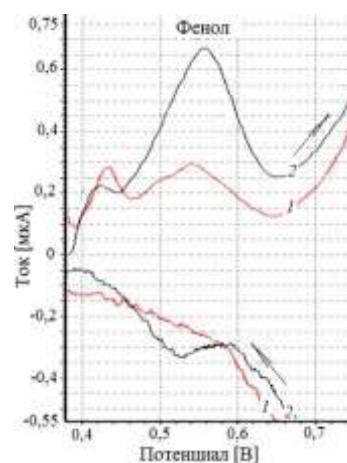


Рис.8. Циклические ВА фенола на фоне 0,003М NaOH и СУЭ C_{ph} , мг/дм³: 1-0,05; 2-0,52

Циклические ВА фенола, подтверждают предположение о смене механизма реакции окисления фенола при переходе к большим концентрациям, (рис.8, кривая 2). При концентрациях фенола $\geq 0,05$ мг/дм³ процесс является обратимым, разница потенциалов катодного и анодного пиков составила 0,049В, число электронов, участвующих в потенциалопределяющей реакции $n=1,16$ или ~ 1 . Наличие второго пика (0,42В) на анодной кривой (рис.8) также указывает на процесс адсорбции фенола на поверхности электрода, что подтверждают литературные данные.

Из зависимости функции тока $I_p/w^{1/2}$ от скорости изменения потенциала развертки (рис.9а), имеющей экспоненциальный характер, следует, что электрохимической стадии окисления фенола предшествует химическая стадия (СЕ – механизм), которая в данном случае является реакцией диссоциации с образованием фенолят-иона (рис.10). Смещение потенциала анодного пика фенола в положительную область с увеличением скорости развертки потенциала также говорит о протекании предшествующей химической реакции.

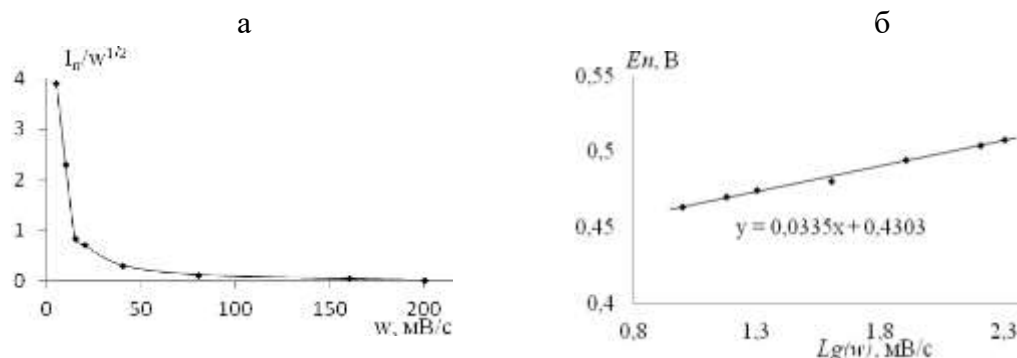


Рис.9. Влияние скорости развертки потенциала на функцию тока (а) и потенциал пика (б) фенола в растворе 0,003 М NaOH, $C_{Ph} = 0,15$ мг/дм³, $E_H = 0,0$ В, $t_H = 30$ с

Расчет числа электронов из уравнения зависимости (рис.9,б) тока пика фенола от логарифма из скорости развертки потенциала $E_p = RT/nF \cdot \lg(w)$ показал, что в реакции участвует 1 электрон. Найденное значение совпадает с результатом, полученным методом ЦВА, и с литературными данными.

На основании полученных данных предположили следующий механизм: в щелочной среде протекает химическая реакция образования фенолят-иона, который адсорбируясь на поверхности электрода, окисляется до аниона гидрохинона с переносом одного электрона (рис.10). При увеличении концентрации фенола в растворе, скорость химической реакции увеличивается и перестает влиять на скорость переноса заряда к электроду, процесс становится обратимым.

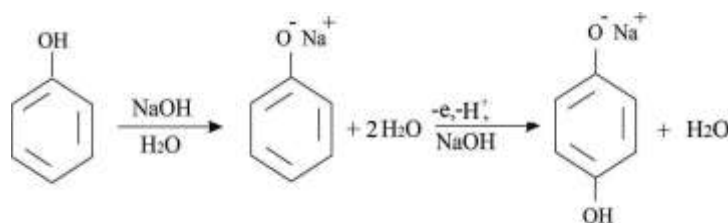


Рис.10. Схема превращения фенола в щелочном растворе

Продукт окисления фенола идентифицировали спектрально-люминесцентным методом, исследуя растворы на разных этапах анализа: 1 - раствор фенола в щелочи, 2 - раствор после многократного анодного

растворения накопленного на электроде фенола, который получен методом переноса: накопление в растворе 1, перенос электрода и анодное растворение – в растворе 2. Из рисунка 11 видно, что в модельном растворе 1 наблюдается два пика флуоресценции, которые относятся к излучению нейтральной (290-300 нм) и анионной форм (320-340 нм) фенола. На спектре раствора 2 сигнала флуоресценции фенола не наблюдается и все регистрируемое излучение в диапазоне 320-390 нм связано с продуктами электрохимической реакции. Для сравнения исследованы спектры флуоресценции возможных продуктов окисления фенола: гидрохинона и пирокатехина в аналогичном щелочном растворе 0,003 М NaOH (рис.12).

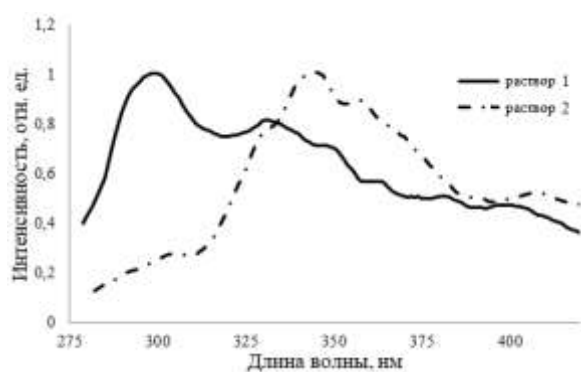


Рис.11. Спектры флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}}=233$ нм: 1-раствор фенола в 0,003М NaOH; 2-раствор после анодного растворения

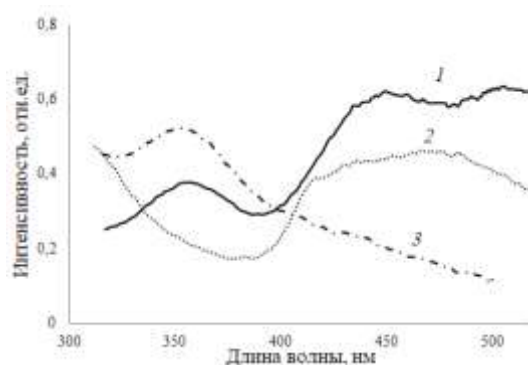


Рис.12. Спектры флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}}=268$ нм: 1–1 мг/дм³ гидрохинона в 0,003М NaOH; 2–1 мг/ дм³ пирокатехина в 0,003М NaOH; 3–раствор после анодного растворения

Из рисунка видно, что полоса излучения продукта электроокисления фенола (раствор 2) совпадает с полосой излучения гидрохинона в щелочном растворе – 350 нм, в то время как у пирокатехина такой полосы не наблюдается. В литературе найдено, что гидрохинон, также имеет анион в щелочной среде (рис.13). Таким образом, установлено, что продуктом электроокисления фенола на стеклоуглеродном электроде в щелочном растворе (pH=11) является анион гидрохинона. Подобным образом проведены исследования для анилина и гидразина.

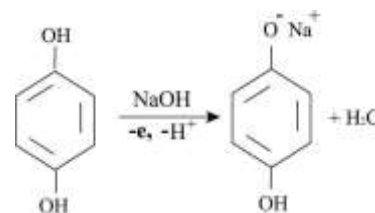


Рис.13. Схема превращения гидрохинона в щелочном растворе

Вольтамперометрическое поведение и механизм окисления анилина.

Для получения вольтамперометрического сигнала анилина на ЗГЭ и СУЭ исследован ряд фоновых электролитов: 0,1М раствор NaH₂PO₄ (pH=9), 0,1М KCl, Na₂B₄O₇, HCl, ацетатный буфер (pH=3,8), 0,003М NaOH. Последний проявил преимущества, также, как и в случае с фенолом. Золото-графитовые

электроды быстро загрязнялись продуктами электрохимической реакции и требовали частого обновления поверхности. Ток пика анилина возрастает пропорционально его концентрации в ячейке в диапазоне 0,01 – 2 мг/дм³. Циклические вольтамперные (ЦВА) зависимости анилина (рис.14) указывают на обратимый электрохимический процесс,

рассчитанное число электронов, участвующих в электродном процессе равно двум ($n = 2,37$). При высоких значениях концентрации анилина в растворе происходит смещение потенциала пика в анодную область, что указывает на наличие предшествующей химической реакции. На это же указывает уменьшение функции анодного тока в интервале скоростей от 10 мВ/с до 120 мВ/с на зависимости ($I_p/w^{1/2} - w$), рис.15. Таким образом, электроокисление анилина, вероятно, происходит по СЕ-механизму. Расчет числа электронов, проводили по уравнению Шевчика-Ренделса для обратимых процессов.

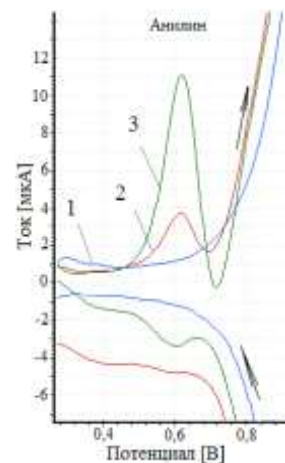


Рис.14. ЦВА анилина в растворе 0,003М NaOH и СУЭ: C_{An} , мг/дм³: 1-0; 2-0,2; 3-0,6

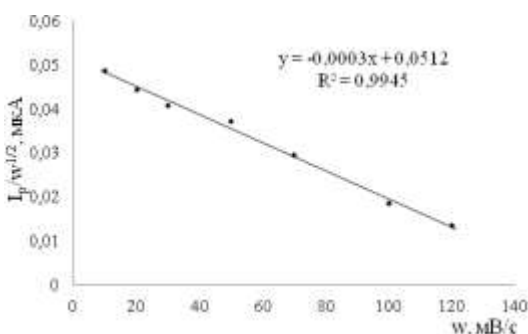


Рис.15. Зависимость функции $I_p/w^{1/2}$ от скорости развертки потенциала для анилина

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{2/3} A D_0^{1/2} w^{1/2} C_0$$

D – коэффициент диффузии, $2 \cdot 10^{-6}$ м²/с;

n – число отданных электронов;

w – скорость развертки, В/с;

C – концентрация электроактивного вещества, 0,5 мг/л ($5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л);

A – площадь электрода, 9- 11 см².

Значение числа электронов равно 2 и совпадает с данными из ЦВА. На основании полученных результатов и литературных источников предложен механизм электрохимического окисления анилина на СУЭ в щелочном фоне (рис.16).

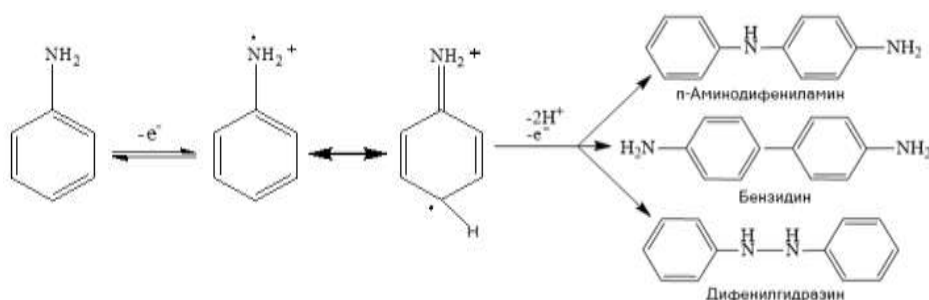


Рис.16. Схема электроокисления анилина в щелочном растворе

Анилин в растворе образует радикал-ион с отдачей одного электрона, после чего устанавливается равновесие между двумя формами радикал-иона, которые впоследствии окисляются с образованием димеров: п-аминодифениламина, бензидина, дифенилгидразина.

При этом реакция димеризации может протекать как с образованием одного из продуктов, так и с образованием каждого из них, но в разном процентном соотношении. Для подтверждения предположенных продуктов реакции электроокисления анилина,

применен метод спектролюминесценции. Из рисунка 17 видно, что спектр люминесценции раствора 2, в котором проводили электрорастворение продукта, накопленного в растворе 1, по сравнению со спектром анилина уширен и сдвинут в длинноволновую область ~ на 10 нм. Широкий бесструктурный длинноволновый «хвост» позволяет

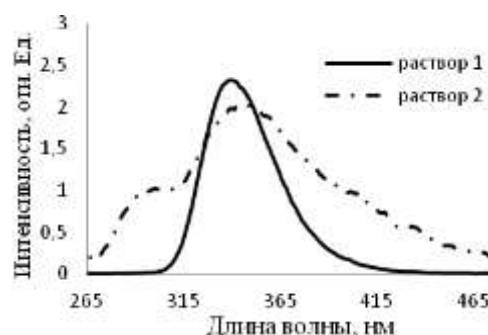


Рис.17. Спектры флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}}=230$ нм. 1 – раствор анилина в 0,003М NaOH, 2 – раствор после анодного растворения.

предположить, что образуется несколько продуктов окисления, близких по спектру, однако однозначно идентифицировать их невозможно. Таким образом, метод спектрофлуоресценции показал, что при электроокислении анилина образуются димеры. При этом образования полианилина не происходит из-за сильно щелочной среды, что важно для воспроизводимой работы электрода.

Вольтамперометрическое поведение гидразина. При определении гидразина на СУЭ в качестве фонового электролита преимущественно используют буферные растворы с различными значениями pH. Все исследуемые фоновые электролиты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Выбор фонового электролита для определения гидразина

Фоновый электролит	pH	Потенциал пика (E_p), В	Нижняя граница ОС, мг/дм ³
0,1 М HCl	1	-	-
0,001 М HCl	3	-	-
0,1 М H ₂ SO ₄	1	-	-
0,1 М KCl	7	0,74	0,12
0,1 М NaCl	7	0,71	0,12
0,1 М KNO ₃	7	0,73	0,2
Na ₂ HPO ₄ + NaH ₂ PO ₄	8	0,50	0,2
0,05 М Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	8	0,45	0,3

NH ₃ + NH ₄ Cl	9	0,90	0,3
0,002 М NaOH	11	0,48	0,04
0,002 М KOH	11	0,50	0,04

Установлено, что в кислых средах гидразин не дает аналитического сигнала на вольтамперных кривых, по-видимому, в сильноокислой среде он окисляется до азота. В растворах с pH выше 7 возможна регистрация пика гидразина.

На фоне 0,003 М NaOH получены линейные градуировочные зависимости для гидразина в области 0,04 до 1,1 мг/дм³, (рис.18). Установлено, что ток пика гидразина

(рис.19) уменьшается с увеличением времени накопления (t_{Σ}), а при $t_{\Sigma} = 0$ с пик гидразина хорошо воспроизводим.

Отсутствие катодного пика на ЦВА и соблюдение прямолинейности Тафелевских зависимостей (рис.20) указывает на необратимость процесса электроокисления гидразина.

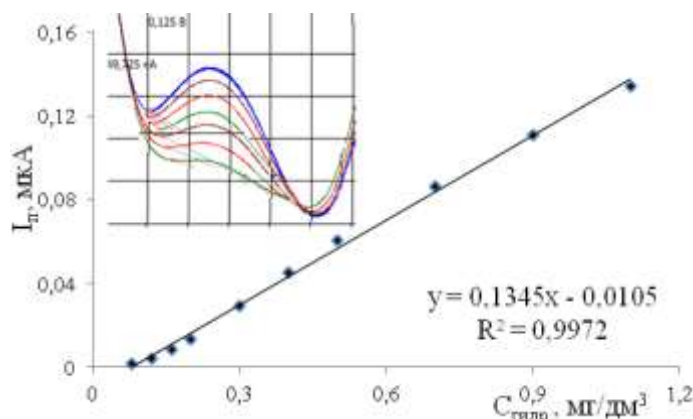


Рис.18. Вольтамперограммы гидразина $t_{\Sigma}=10$ с, $E_{\text{н}}=-0,2$ В, $w=50$ мВ/с

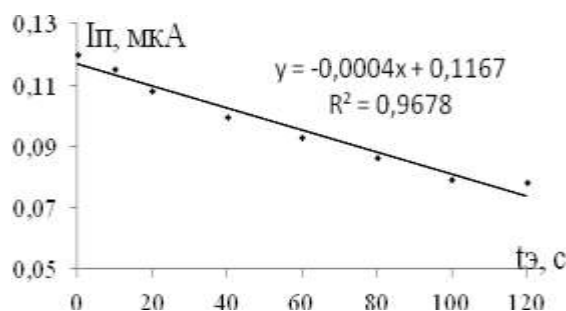


Рис.19. Зависимость I_p гидразина от t_{Σ} в растворе 0,003М NaOH, $C_{\text{г-на}}=0,6$ мг/дм³

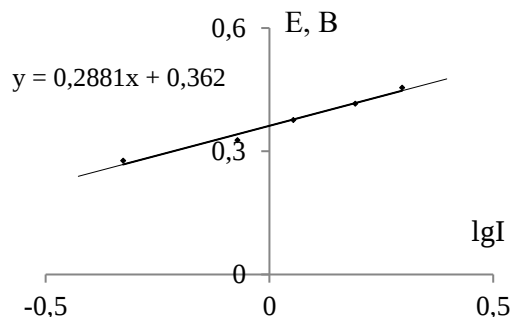


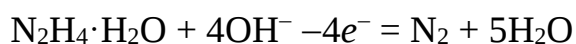
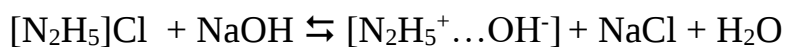
Рис.20. Зависимость E_p от $\lg I$ (по уравнению Тафеля)

Характер зависимости I_p-t_{Σ} указывает на то, что процесс окисления гидразина протекает в приэлектродном слое, и уменьшение тока связано с отводом молекул гидразина от поверхности электрода в процессе перемешивания. Число электронов, участвующих в реакции рассчитывали по уравнению для необратимых процессов, учитывающему число переноса, определяемое из уравнения Тафеля, $\alpha=0,205$:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot [(1-\alpha) \cdot n\alpha]^{1/2} \cdot S \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot w^{1/2}$$

Расчет показал, что в суммарном процессе электроокисления гидразина принимают участие четыре электрона.

Таким образом, механизм реакции электроокисления следующий: при добавлении раствора солянокислого гидразина в щелочной фон образуется катион гидразиния, который впоследствии окисляется в приэлектродном слое до азота с передачей 4-х электронов:



МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ И АПРОБАЦИЯ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Нами проверено мешающее влияние ряда органических соединений. Установлено, что наибольшее мешающее влияние оказывает присутствие анилина в концентрациях выше концентраций фенола (в соотношении 1:10). В таких случаях необходимо провести экстракционное отделение фенола по известным методикам перед его определением.

Аттестацию методик измерений проводили в соответствии с требованиями РМГ 61. В качестве образца для оценивания использовали водопроводную воду, в которую вносили аликвоты аттестованных смесей органических веществ. Использовали две серии модельных растворов проб. В одной серии добавка стандартного раствора определяемого вещества, была примерно в 2 раза больше, чем в другой. Провели по десять измерений каждой серии проб, с тремя параллельными. Таким образом, для оценки метрологических характеристик для каждого вещества получено по 60 результатов измерений, по которым, проведена обработка данных. Результаты оценки метрологических характеристик представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения метрологических характеристик

Вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Метрологическая характеристика		
		Стандартное отклонение повторяемости σ_r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости σ_R , %	Показатель точности, $\pm \delta$, %
Фенол	От 0,01 до 0,1 включ.	7	10	20
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	5	7,5	15
Анилин	От 0,01 до 0,1 включ.	5	7,5	15
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	3	5	10
Гидразин	От 0,1 до 1 включ.	13	17,5	35
	Св. 1 до 10 включ.	11	15	30

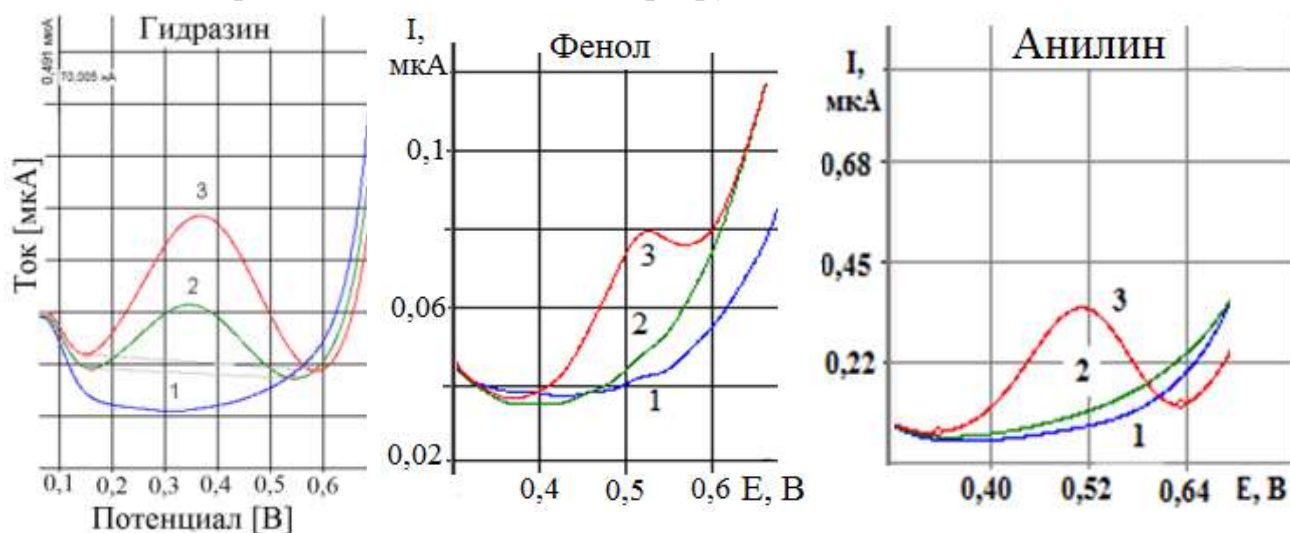
Таким образом, разработаны методики количественного химического анализа вод на содержание анилина, фенола и гидразина, отличающиеся

экспрессностью и не требующие дополнительных процедур по очистке электродов в процессе работы.

Разработанные тексты методик и обработка экспериментальных данных прошли экспертизу в г. Екатеринбург, получены свидетельства об аттестации. На методику определения метилпирролидона получен патент РФ.

Ранее в работах сотрудников кафедры аналитической химии ТГУ по поиску эффективных методов разрушения РОВ в водах обнаружена высокая каталитическая активность нитридов кремния и бора, содержащих фазу железа, в процессе деградации щавелевой кислоты под действием УФ-излучения и озонирования. Эффективность обусловлена возможностью создания различных каталитических систем (Фентона, Раффа-Фентона, ферриоксалатной) и обеспечения непрерывного процесса фотовосстановления солей Fe^{3+} до Fe^{2+} с генерацией ОН-радикалов, при внесении в систему H_2O_2 и УФО.

Поэтому апробация разработанных нами методик вольтамперометрического определения органических веществ была проведена при оценке эффективности данных систем для разрушения фенола, анилина и гидразина. На рисунке 21 представлены вольтамперограммы при исследовании различных систем для их разрушения.



1–фон; 2–проба после
УФО 200с; 3–добавка
 $\text{C}_{\text{гн}}=0,4 \text{ мг/дм}^3$

1 – фон, 2 – проба + Si-N-B+ H_2O_2 +УФО30 мин, 3 – то же +
добавка вещества (анилина или фенола)

Рис.21. Вольтамперограммы при исследовании разрушения гидразина, фенола и анилина

Сравнительная характеристика различных систем с помощью вольтамперометрической оценки степени разрушения фенола, анилина и гидразина представлена на диаграммах (рис.22).

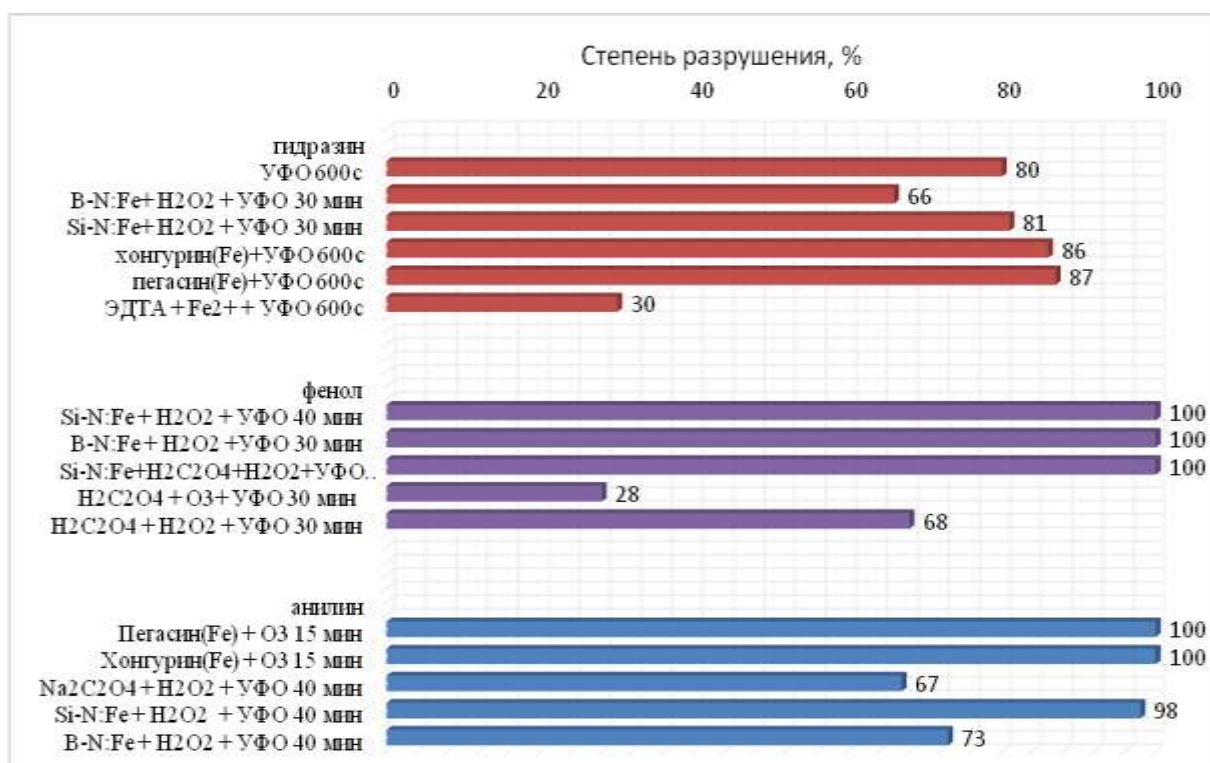


Рис.22. Сравнение эффективности некоторых каталитических систем для разрушения фенола, анилина и гидразина

Таким образом, нами впервые вольтамперометрическим методом показано, что система Раффа-Фентона, создаваемая любым из изученных твердых катализаторов, модифицированных железом (Si-N:Fe, B-N:Fe, хонгурин, пегасин) в сочетании с пероксидом водорода и УФ-облучением является одинаково эффективной для деградации фенола, анилина и гидразина в водных растворах.

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МЕТОДАХ ИНВЕРСИОННОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При исследовании системы железо-ЭДТА было замечено полное удаление O₂ в облучаемом растворе, что позволило предложить новый способ удаления растворенного кислорода в водных растворах. Мы испытали его в методах вольтамперометрии. На рисунке 21 показаны вольтамперные кривые до и после УФ-облучения раствора фона с добавкой по $1 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe}^{2+}$ и EDTA. Предлагаемый способ позволяет в качестве фона использовать водные растворы минеральных кислот и солей (в концентрации 0,1M) с добавкой малых концентраций ($1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) солей переходного металла (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{2+}) и лиганда, например, ЭДТА, цитрат-, дегидрофосфат-ионов и тому подобное.

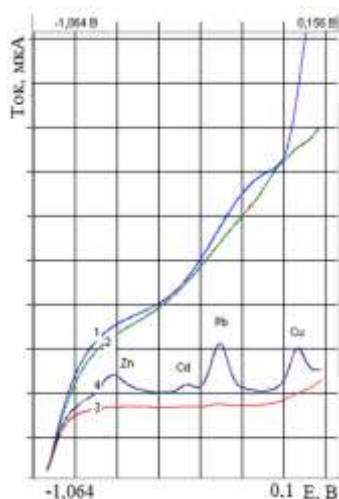
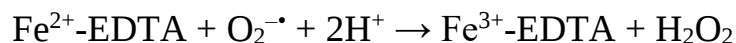
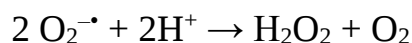
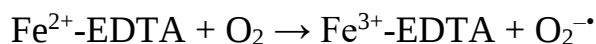


Рис.21. Вольтамперограммы на РПЭ в растворе Na_2SO_4 : 1 - фон без удаления кислорода; 2 - фон $+3 \cdot 10^{-5} \text{M Fe}^{2+} + 1 \cdot 10^{-5} \text{M ЭДТА}$; 3 - то же + УФО 5 мин; 4 - то же $+ \text{Me}^{2+}$ ($C_{\text{Zn}}, \text{Pb}, \text{Cu} = 5 \cdot 10^{-8} \text{M}$, $C_{\text{Cd}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{M}$)

При УФ облучении такого раствора в течение 4-5 минут происходит удаление растворенного кислорода. Механизм следующий:



Таким образом, в процессе УФО растворенный кислород переходит в электронеактивную форму – супероксидный анион-радикал, который участвует во вторичных реакциях с образованием сильного окислителя – гидроксил-радикала. Способ защищен патентом.

ВЫВОДЫ

1. Оценено влияние различных факторов и предложены условия вольтамперометрического определения органических веществ в водных растворах: для фенола, анилина, гидразина - стеклоуглеродный электрод, фон – $0,003 \text{M NaOH}$, анодная область развертки потенциала; для метилпирролидона - ртутно-пленочный электрод, фон – этиленгликоль с добавкой ионов тетраалкиламмония, катодная область развертки.

2. Исследованы физико-химические закономерности окисления – восстановления фенола, анилина, гидразина на СУЭ и установлен механизм электрохимических реакций: окисление фенола протекает с отдачей одного электрона с предшествующей адсорбцией на поверхности электрода, анилин окисляется с отдачей 2-х электронов и последующей химической реакцией с образованием димеров, гидразин окисляется из приэлектродного слоя с отдачей 4-х электронов.

3. Впервые сочетанием методов циклической вольтамперометрии и спектрофлуоресценции обоснованы механизм и продукты электрохимических реакций: фенол в щелочной среде образует фенолят натрия, который окисляется на СУЭ до гидрохинона, анилин окисляется по сложной схеме с образованием смеси димерных соединений, таких как п-аминодифениламин, бензидин и дифенилгидразин. Гидразин в щелочном фоновом электролите

переходит в форму катиона гидразиния, который окисляется в приэлектродном слое до азота.

4. Разработаны методики вольтамперометрического определения фенола, анилина, гидразина на СУЭ и N-метилпирролидона на ртутно-пленочном электроде в водных растворах. Установлены диапазоны определяемых концентраций: для N-метилпирролидона 0,1-1,5 г/дм³, для фенола и анилина 0,01-1,0 мг/дм³, для гидразина 0,1-10,0 мг/дм³.

5. Разработанные методики применены к сравнительной оценке каталитической активности железосодержащих нитридов кремния и бора, а также природных цеолитов и торфа в реакциях фотокаталитического разрушения анилина, фенола, гидразина в водных растворах.

6. Проведена метрологическая аттестация разработанных методик анализа вод и получены свидетельства об аттестации. На методику определения метилпирролидона получен патент РФ.

7. Предложен новый способ удаления растворенного кислорода в методах вольтамперометрического анализа с использованием системы Fe-ЭДТА и УФ-облучения (УФО), не требующий применения карбоновых и оксикислот в качестве фоновых электролитов или барботирования растворов азотом (защищен патентом).

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Пат. 2391658 Российская Федерация, МПК G 01 N 31/00, 27/49. Способ определения n-метил-2-пирролидона методом инверсионной вольтамперометрии / Г.М. Мокроусов, В.Н. Баталова, К.В. Алексеенко. - № 2009110797/04, заявл. 24.03.2009; опубл. 10.06.2010, Бюл. №16.
2. Пат. 2490621 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/26, 27/48. Способ удаления кислорода из фоновых растворов для вольтамперометрического анализа / В.Н. Баталова, К.В. Алексеенко, О.З. Гудкова. - №: 2012130725/04, заявл. 18.07.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. №23.
3. Ильина К.В. (Алексеенко К.В.) Определение N-метил-пирролидона в водных растворах электрохимическими методами / Ильина К.В. (Алексеенко К.В.), Баталова В.Н., Усанова В.А. // Материалы VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск: изд-во ТПУ, – 2008 – С.114.
4. Алексеенко К.В. Фотокаталитическое разрушение анилина в водах с использованием ферриоксалатных систем / Алексеенко К.В., Баталова В.Н., Наумова Л.Б., Падалко Т.З. // Материалы IV Международной научно-

- практической конференции, Москва, 26.09.2012. – М.: Издательство «Перо» – 2012 – С.26-30.
5. Алексеенко К.В. Разрушение устойчивых органических загрязнителей водах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа / Алексеенко К.В., Баталова В.Н., Падалко Т.З. // В кн. Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей / Под ред. Ю.Г. Слижова, – Томск, – 2012. – С.301-302.
 6. Алексеенко К.В. Определение фенола и анилина в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии / Алексеенко К.В., Падалко Т.З., Баталова В.Н. // Материалы IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», – 2012. – С.324.
 7. Алексеенко К.В. Вольтамперометрическое определение гидразина на стеклоуглеродном электроде в водных растворах / К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова, Г.М. Мокроусов, Д.Н. Мартынова // Вестник Том. Гос. Ун-та. – 2013. – №376. – С.192-194.
 8. Алексеенко К.В. Разработка методики измерений фенола методом вольтамперометрии в сточных и нормативно-очищенных сточных водах / К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова // Вестник Том. Гос. Ун-та. – 2013. – №370. – С.187–189.
 9. Алексеенко К.В. Исследование продуктов окисления фенола на стеклоуглеродном электроде в щелочных растворах спектрофотолуминесцентным методом / К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова // Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – 2014. – С.275–277.
 10. Alekseenko K.V. Study of phenol oxidation products over glassy carbon electrode in alkaline solutions by photoluminescence spectroscopy / Alekseenko K.V., Batalova V.N. // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol.1085. – P.23–28.
 11. Alekseenko K.V. Peat- and Natural Zeolite-Based Solid Composite Modified by Metal Ions for Photodegradation of Dyes in Waters / Alekseenko K.V., Batalova V.N., Naumova L.B. // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 670. – P.218–223.
 12. Алексеенко К.В. Изучение механизма формирования аналитического сигнала фенола в прямом вольтамперометрическом определении на стеклоуглеродном электроде / К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова // Вестник Том. Гос. Ун-та. – 2015. – №400. – С.309–314.