DOI: 10.17117/na.2015.08.1031

Поступила (Received): 21.08.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.08.1031.pdf>

**Мокбель С.М., Колосов Е.Н., Михаленко И.И.,
Различия в путях окисления 3-хлорфенола, 4-
хлорфенола, 2, 4-дихлорфенола на электродах
разного состава -- Pt/Ti, SnO₂/Ti и IrO₂/Ti**

**Mokbel S.M., Kolosov E.N., Mikhalenko I.I.
Differences in path oxidation of 3-chlorophenol, 4-
chlorophenol, 2,4-dichlorophenol on electrodes of
different composition – Pt/Ti, SnO₂/Ti, IrO₂/Ti**

Мокбель Салех Мохаммед

Аспирант

Российский университет дружбы народов
г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6 E**Mohamed Saleh Mokbel**

Graduate

Russian Peoples' Friendship University
Moscow, Mikluho-Maklay st., 6 E**Колосов Евгений Николаевич**

Кандидат химических наук, доцент

Российский университет дружбы народов
г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6 E**Kolosov Evgenyi Nikolaevich**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Russian Peoples' Friendship University
Moscow, Mikluho-Maklay st., 6 E**Михаленко Ирина Ивановна**

Доктор химических наук, профессор

Российский университет дружбы народов
г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6 E**Mikhalenko Irina Ivanovna**

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Russian Peoples' Friendship University
Moscow, Mikluho-Maklay st., 6 E

Существует множество различных методов для удаления и деструкции хлорорганических соединений и их метаболитов из водных сред [1-4].

В настоящей работе проведено сравнение маршрутов и скоростей окисления хлорсодержащих гербицидов на приготовленных платинированных и оксидных электродах (Pt/Ti, IrO₂/Ti, SnO₂/Ti) в кислой и щелочной средах.

На рис. 1 и 2 представлены I-E зависимости окисления 2,4-дихлорфенола соответственно на электродах IrO₂/Ti и SnO₂/Ti в кислой среде. Из сравнения рисунков 1 и 2 хорошо видно, что окисление гербицида на IrO₂/Ti электроде начинается при меньших анодных потенциалах, чем на электроде SnO₂/Ti, а скорости окисления на IrO₂/Ti электроде превосходят скорости окисления 2,4-дихлорфенола на SnO₂/Ti электроде при одинаковых значениях электродного потенциала.

Рис. 1. I-E зависимости окисления 2,4-дихлорфенола в кислой среде на IrO_2/Ti электроде(1) –фон(0,5M H_2SO_4): (2-4)-возрастающие концентрации 2,4-дихлорфенола

Рис. 2. I-E зависимости окисления 2,4-дихлорфенола в кислой среде на SnO_2/Ti электроде(1) –фон(0,5M H_2SO_4):(2-4)-возрастающие концентрации 2,4-хлорфенола/

Для сравнения маршрутов окисления гербицидов на различных катализаторах после проведения электролиза на выбранном электроде, проводили измерения УФ спектров поглощения для образцов, предварительно подвергавшихся электролизу на этих электродах. Отбор проб для регистрации УФ спектров делали непосредственно из кислой реакционной среды через определенное время электролиза. Отобранные пробы помещали в отделение кварцевой ячейки, а раствор 0,5M H_2SO_4 служил фоновым раствором, УФ спектры регистрировали на спектрофотометрах Спекорд и Аквилон.

В ряде работ обнаружен эффект пассивации Pt электродов в растворах гербицидов, когда уже после 3-5 сканирований пик анодного окисления почти полностью исчезал возможно из-за образования полимерных пленок на поверхности электрода[5 (2)]. На рис. 3 и 4 показаны концентрационные зависимости токов окисления 4-хлорфенола в щелочной среде, из которых следует,

что дезактивации электродов с ростом концентрации гербицидов не происходит, что может свидетельствовать об отсутствии процессов полимеризации на изучавшихся электродах. Не обнаружены процессы дезактивации электродов и в кислой среде.

На основании УФ-спектров реакции окисления образца 3-хлор фенола была вычислена константа скорости реакции окисления.

Для выяснения особенностей окисления хлорфенолов на приготовленных электродах регистрировали УФ спектры проб гербицидов после их окисления.

На рис.3 представлены Уф спектры образцов 3-хлорфенола, подвергавшихся электролизу на платинированном титановом электроде Pt/Ti.

Рис. 3. Уф спектры 3-хлорфенола образцов подвергавшихся электролизу на Pt/Ti платинированном электроде → 1) исходные вещества: (2) – после 1 ч. электролиза; (3) – после 2ч. электролиза; (4) – после 3ч. электролиза; (5) после – 4ч. электролиза; (6) после – 5ч. электролиза; (7) – после 6ч. электролиза. (8) – после 7ч. Электролиза

На рис.4 представлен УФ спектр пробы 2-4 дихлорфенола после его электролиза на электроде Pt/Ti в кислой среде(0.5M H₂SO₄):

Хорошо видно, что исходный сигнал гербицида быстро уменьшается при $\lambda \approx 100$ нм, давая широкое ниспадающее пологое плечо ($\lambda \approx 215-230$ нм), которое затем превращается в набор интенсивных пиков ($\lambda \approx 255$ нм), возможно отвечающих образованию нестойких промежуточных веществ полного окисления 2-4 дихлорфенола, спектр содержит 2 изобестические точки.

Это уменьшение можно соотнести с уменьшением общего количества непредельных соединений в растворе.

УФ спектр образцов 4-хлорфенола, подвергшихся электролизу на IrO₂/Ti платинированном электроде представлен на рис. 5.

Рис. 4. УФ спектр пробы 2-4 дихлорфенола после его электролиза на электроде Pt/Ti в кислой среде (H_2SO_4)

Рис. 5. УФ спектр образцов 4-хлорфенола, подвергшихся электролизу на IrO_2/Ti платинированном электроде

Сравнение рис 3 и 4 показывает значительное различие в формах спектров, что позволяет предположить разные маршруты окисления 2-4 дихлорфенола и 4-хлорфенола на Pt/Ti и IrO_2/Ti платинированном электроде. При этом форма УФ-спектра 4-хлорфенола окисленного на IrO_2/Ti может соответствовать маршруту реакции окисления с образованием трех промежуточных нестойких соединений.

Значительно проще выглядят УФ спектры образцов 4-хлорфенола подвергавшихся электролизу на SnO_2/Ti платинированном электроде.

Выводы:

1. Экспериментально подтверждена каталитическая активность оксидных электродов различного состава в реакциях окисления гербицидов и обнаружено, что окисление на разных электродах происходит по разным маршрутам.

(1) исходные вещества; (2) – после 2 ч. электролиза; (3) – после 4 ч. электролиза; (4) – после 6 ч. электролиза; (5) после 7 ч. электролиза; (6) после 8 часов электролиза. Появляющийся в спектре единственный пик при ($\lambda \approx 280$ нм) возможно свидетельствует об образовании одного промежуточного вещества полного каталитического окисления 4-хлорфенола

Рис. 6. УФ спектры образцов 4-хлорфенола, подвергавшихся электролизу на SnO_2/Ti электроде

2. Обнаружено, что окисление гербицида на IrO_2/Ti электроде начинается при меньших анодных потенциалах, чем на электроде SnO_2/Ti , а скорости окисления на IrO_2/Ti электроде превосходят скорости окисления 2,4-дихлорфенола на SnO_2/Ti электроде при одинаковых значениях электродного потенциала.

Список используемых источников:

1. Ванг Й., Гу В., Ху В. Электрокаталитическая деградация на нескольких оксидных анодах // Журнал взрывчатых материалов. 2009. Т. 162. С. 1159-1164.
2. Веденяпина М.Д., Стрельцова Е.Д., Гутьеррес Д.В.Ф., Веденяпин А.А. Электрохимическая деградация типичного гербицида // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Том 11. № 2. С. 111-113.
3. Гульсен А., Виргуль Я., Мехмет И. Влияние pH, температуры и концентрации на электроокисление фенола // Взрывчатые материалы. 2005. Т. 124. №1-3. С. 37-43
4. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. Ленинград: Химия, 1989. С. 294-307.
5. Ченго Х., Хуб В., Лиу Дж., Ванг Х. и др. Очистка сточных вод от азинов производимых при коагуляции, электролизе и внутреннем микроэлектролизе // Взрывчатые материалы. 2007. Т. 146. С. 385-392.