

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.13.547.97

### **ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Г. Л. Видович, Е. А. Ермак, Д. Ю. Кульгин, О. К. Лебедева, Г. А. Богдановский**

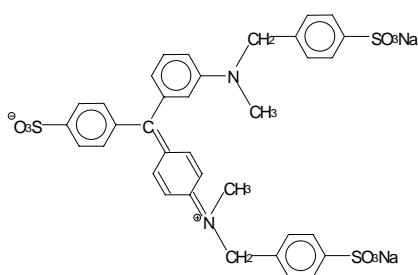
*(кафедра общей химии)*

**Исследовано электрокаталитическое поведение трифенилметанового красителя кислотного зеленого (КЗ) на платинированной платине. Методами вольтамперометрических кривых была установлена адсорбция КЗ, выраженная как физическим, так и хемосорбционным характером. Установлен факт электрокаталитического окисления частиц, хемосорбированных на платине, до потенциалов выделения кислорода. Проведено электрокаталитическое окисление КЗ при постоянном токе в щелочных и кислых средах. Установлено, что окислительная деструкция проходит до образования минеральных продуктов. Предложено использовать полученные результаты для моделирования процессов окисления диоксиноподобных токсикантов.**

Электрокаталитическому окислению органических красителей в водных растворах посвящен ряд работ [1–3]. Помимо исследования закономерностей электрокаталитической деструкции красителей в них рассматриваются перспективы использования электрокаталитических методов для эффективного обесцвечивания и очистки сточных вод, содержащих красители. Исследование электрокаталитического поведения сложных «объемных» молекул, содержащих такие сложные ароматические системы,

как молекулы ряда красителей, также представляет интерес и для моделирования природных процессов окисления таких токсичных соединений, как диоксины.

В настоящей работе исследовали электрокаталитическое окисление на платинированной платине в кислых и щелочных растворах трифенилметанового красителя, известного под технологическим названием кислотный зеленый (КЗ), который используется для окраски различных волокон.



Исследования проводили на установке, включающей трех-электродную ячейку, потенциостат П-5848 и самописец КСП-4. Анализ растворов красителей осуществляли спектрофотометрически. Электронные спектры поглощения снимали на приборе «Specord UV Vis». В качестве электродов-катализаторов использовали платинированную платину (Pt/Pt). Рабочие электроды были выполнены в виде пластины или сетки. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Все электроды впаивали в стеклянные держатели. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода (О.В.Э.). Платинирование проводили в 2%-м растворе  $H_2PtCl_6$  при постоянном потенциале 0,2 В в течение 2 ч по известной методике [4]. Величины истинной поверхности электродов определяли по водородной области вольтамперометрических кривых, снятых в 0,5 М  $H_2SO_4$  при скорости развертки потенциала 10 мВ/с [5]. Величина истинной поверхности Pt/Pt сетки составила  $1,5 \times 10^3 \pm 70 \text{ см}^2$ , а Pt/Pt пластины –  $30 \pm 3 \text{ см}^2$ .

Адсорбцию красителя исследовали на Pt/Pt пластине. Краситель вводили в систему из расчета 0,1 г/л при стабилизированных в атмосфере аргона потенциалах 0,4–0,5 В, обуславливающих как в кислой, так и в щелочной средах минимальные количества адсорбированного водорода и кислорода на поверхности платины. При этом наблюдался сдвиг потенциала в положительную сторону до значений 0,7–0,8 В в обоих фоновых растворах. Характер сдвига потенциала указывает на диссоциативную хемосорбцию, выраженную деоксидированием [6]. Для оценки степени заполнения поверхности электрода хемосорбированными частицами ( $\alpha_R$ ) краситель удаляли из системы путем промывок фоновыми растворами в атмосфере аргона при разомкнутой цепи, после чего снимали вольтамперометрические кривые при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Полученные кривые сравнивали с аналогично измеренными кривыми в фоновых растворах. На рисунке приведены данные, полученные в щелочном фоновом растворе.

Степень заполнения ( $\alpha_R$ ) поверхности электрода-катализатора адсорбированными частицами вычисляли по количеству пропущенного электричества в присутствии ( $Q_H^R$ ) и отсутствие ( $Q_H^0$ ) субстрата:

$$\alpha_R = 1 - \frac{Q_H^R}{Q_H^0}, \quad Q_H^R = - \int_{E_1}^{E_2} C_H^R dE, \quad Q_H^0 = - \int_{E_1}^{E_2} C_H^0 dE,$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы начала водородной и двойнослойной области,  $C_H^R$  и  $C_H^0$  – полные поляризационные емкости в присутствии и отсутствие органического вещества соответственно.

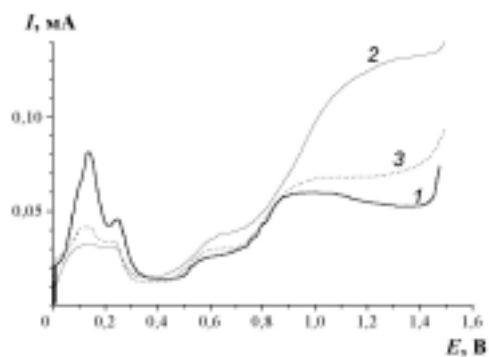
Полученные значения  $\alpha_R$  составляют 0,4 (щелочная среда) и 0,2 (кислая среда). Хемосорбированные частицы окисляются в области потенциалов 0,9–1,5 В (рисунок, кривая 3). Водородная область вольтамперометрических кривых, снятых при условии присутствия красителя в объеме раствора (рисунок, кривая 2) также фиксирует блокировку части поверхности платинового электрода. Степени заполнения поверхности в присутствии красителя в объеме раствора для щелочной и кислой среды

составляют 0,6 и 0,4 соответственно. Из полученных данных следует, что адсорбция красителя включает две составляющие: физическую адсорбцию, которая осуществляется электростатическими силами, и хемосорбцию. Хемосорбция красителя обусловлена деоксидированием сульфогруппы молекулы красителя за счет разрыва связей сера–кислород, а также за счет взаимодействия р-электронов бензольных колец молекулы с поверхностными атомами платины [7].

Кислородные области анодных вольтамперометрических кривых ( $E = 0,9–1,5 \text{ В}$ ) при объемном содержании красителя расположены выше фоновых как в кислой, так и в щелочной среде. Это свидетельствует об окислении красителя в области потенциалов до кислородного перенапряжения. Из литературных данных известно, что скорость окисления ряда органических красителей в этой области потенциалов невелика [2]. Для интенсификации процесса электрокаталитического окисления красителя проводили в области потенциалов, соответствующих для обоих фоновых электродитов процессу выделения кислорода на платине. Электрокаталитическое окисление осуществляли при постоянной силе тока. Анодом служила Pt/Pt сетка. В качестве фоновых использовали растворы 0,5 М КОН или 0,5 М  $H_2SO_4$ . В процессе электроокисления растворы перемешивали магнитной мешалкой. В процессе анодной поляризации отбирали пробы исследуемого раствора и анализировали их спектрофотометрическим методом.

Как известно, молекулы органических красителей содержат цепь сопряжения, включающую бензольные кольца в различных состояниях замещения. Спектр поглощения красителей содержит следующие наиболее характерные полосы поглощения. Полосы поглощения в видимой области ( $lg \epsilon \approx 4$ ), обусловленной обобществленной р-системой сопряжения связей всей молекулы, полосы поглощения в УФ-области спектра, длина волны которых в максимуме поглощения (240–260 нм) соответствует поглощению большинства ароматических соединений. Электронные спектры поглощения исходных растворов красителя КЗ в среде 0,5 М КОН и 0,5 М  $H_2SO_4$  имеют четыре полосы поглощения с максимумами при одинаковых длинах волн 255, 285, 410 и 625 нм (табл. 1). Длина волны в максимуме, полученном в видимой области спектра, соответствует литературным данным [8] и характеризует цвет раствора. Критерием деструкции красителя в процессе электрокаталитического окисления служило уменьшение оптической плотности растворов.

Электрокаталитическое окисление красителя в щелочной среде ( $c_{исх} = 0,025 \text{ г/л}$ ,  $V = 50 \text{ мл}$ ) осуществляли при плотности тока  $i = 0,53 \text{ mA/cm}^2$ ,  $E = 1,92 \text{ В}$ . В процессе электрокаталитического окисления красителя в щелочной среде положение полос при 255, 285, 410 и 625 нм не изменялось. Величины оптической



Анодные потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 10 мВ/с: 1 – в растворе фона 0,5М КОН; 2 – в растворе, содержащем краситель ( $c = 0,1 \text{ г/л}$ ); 3 – после промывок от красителя (электрод – платинированная платина)

Таблица 1

**Оптическая плотность (A) и коэффициенты молярного поглощения (lg ε [ε, л/(моль см)]) растворов красителя КЗ**

Концентрация, г/л	Оптическая плотность в максимумах полос поглощения, нм							
	255		285		410		625	
	A	lg ε	A	lg ε	A	lg ε	A	lg ε
0,5 М КОН								
0,050	1,18	4,3	1,09	4,2	0,35	3,7	0,51	3,9
0,025	0,62	4,3	0,54	4,2	0,17	3,7	0,25	3,9
0,005	0,11	4,2	0,10	4,2	0,02	3,4	0,04	3,8
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
0,025	1,30	4,6	1,06	4,5	0,39	4,0	0,57	4,2
0,020	1,06	4,6	0,98	4,6	0,31	4,0	0,46	4,2
0,010	0,46	4,5	0,42	4,5	0,12	4,0	0,20	4,2

плотности в максимумах поглощения этих полос уменьшаются в процессе анодного окисления. После 6 ч анодного воздействия спектр исследуемого раствора совпадает со спектром фона, данные для максимумов которого приведены в табл. 2.

Электрокаталитическое окисление в кислой среде проводили для  $c_{исх} = 0,01$  г/л,  $V = 50$  мл, при  $i = 0,53$  мА/см<sup>2</sup> и  $E = 1,98$  В. В табл. 3 приведены величины оптической плотности максимумов поглощения раствора красителя, полученные в процессе анодной поляризации. После значительного спада поглощения в видимой области спектра, в УФ-области появляется новый максимум при 235 нм. Очевидно, что новый максимум характеризует появление в растворе ароматических продуктов деструкции молекул красителя. Можно предположить, что таким промежуточным продуктом является бензойная кислота, максимум поглощения которой находится при 230 нм [9]. Величина оптической плотности нового максимума, а также величины оптической плотности во всем исследуемом интервале длин волн падают после 8 ч анодной поляризации до фонового значения.

Отсутствие оптической активности раствора исследуемого красителя после анодного воздействия как в кислой, так и в щелочной среде свидетельствует о разрушении молекулы красителя и продуктов ее деструкции до органических веществ неароматического характера или минеральных продуктов, что согласуется с данными о полном электрокаталитическом окислении хемосорбированного на платине бензола до CO<sub>2</sub>, полученными в работе [10].

Таблица 2

**Изменение во времени оптической плотности раствора красителя в максимумах спектра поглощения при анодной поляризации ( $c_{исх} = 0,025$  г/л,  $i = 0,53$  мА/см<sup>2</sup>,  $E = 1,92$  В, фон 0,5 М КОН,  $V = 50$  мл)**

Время, мин	Оптическая плотность при длине волны, нм			
	255	285	410	625
0	0,64	0,60	0,20	0,28
10	0,48	0,44	0,12	0,13
18	0,40	0,40	0,08	0,08
30	0,32	0,26	0,02	0,04
40	0,27	0,22	0,01	0,02
80	0,18	0,13	0	0,01
110	0,15	0,08	0	0
180	0,10	0,04	0	0
300	0,03	0,02	0	0
360	0	0	0	0

Таблица 3

**Изменение во времени оптической плотности раствора красителя в максимумах спектра поглощения при анодной поляризации ( $c_{исх} = 0,01$  г/л,  $i = 0,53$  мА/см<sup>2</sup>,  $E = 1,98$  В, фон 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $V = 50$  мл)**

Время, мин	Оптическая плотность при длине волны, нм			
	235	285	410	625
0	–	0,46	0,15	0,23
10	0,47	0,16	0,02	0,0
40	0,34	0,06	0,01	0
80	0,22	0,04	0	0
140	0,12	0,03	0	0
200	0,06	0,01	0	0
320	0,04	0	0	0
440	0,02	0	0	0
500	0	0	0	0

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 98-05-65188).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красноборождко И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л., 1988.
2. Видович Г.Л., Соколов И.В., Мамедов Э.А., Богдановский Г.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. 40. С. 249.
3. Mamedov E.A., Lebedeva O.K., Vidovich G.L., Kultin D.Yu., Mamedov Yu., Bogdanovsky G.A. // In Proc. International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials. Gdansk-Jurata, Poland, 19–23 September 1999. Vol. II. P. 294–298.
4. Подловченко Б.И., Петухова Р.П. // Электрохимия. 1970. 6. С. 198.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии. М., 1991.
6. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А. и др. Электродные процессы в растворах органических соединений. М., 1985.
7. Васильев Ю.Б., Максимов Х.А., Горохова Л.Т. // Электрохимия. 1985. 21. С. 186.
8. Color Index. Ed. by F.M. Rowe. Isted Brand Ford, the Society at the General off. 1924. P. 371.
9. Сильверштейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
10. Казаринов В.Е., Фрумкин А.Н., Пономаренко Е.А., Андреев В.Н. // Электрохимия. 1975. 11. С. 860.

Поступила в редакцию 01.12.00