

УДК 541.13.547.97

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2,7-ДИХЛОРФЛУОРЕСЦЕИНА АДсорБИРОВАННЫМ НА ПЛАТИНЕ КИСЛОРОДОМ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ ПОТЕНЦИАЛА

А.В. Токарев, Г.Л. Видович, Д.Ю. Кульгин, О.К. Лебедева

*(кафедра общей химии)*

**Исследовано адсорбционное поведение 2,7-дихлорфлуоресцеина (2,7-ДХФл) на платинированной платине в щелочной среде при разных значениях потенциала. Показано, что все адсорбированное вещество полностью окисляется при потенциалах до 1,2 В. Предложен метод электрокаталитического окисления 2,7-ДХФл адсорбированным на платине кислородом при циклировании потенциала, приводящий к полной деструкции 2,7-ДХФл с образованием неорганических веществ и продуктов, не содержащих ароматические фрагменты.**

Среди ряда физико-химических методов нейтрализации диоксинов в водной среде перспективным может оказаться электрокаталитическое деструктивное окисление токсикантов [1]. Исследования электрокаталитического окисления диоксиноподобных веществ: 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина и 2,7-дихлорфлуоресцеина (2,7-ДХФл) гальваностатическим методом при потенциалах выделения кислорода на платине показали возможность полного распада этих веществ до неорганических продуктов [2]. Кислородом, подаваемым в систему извне, исследуемые вещества не окисляются. Окисление диоксиноподобных веществ, как и многих органических соединений, осуществляется, судя по литературным данным, образующимся при анодной поляризации атомарным кислородом, различные формы которого хемосорбируются на поверхности платинового электрода [3]. Связь кислорода с поверхностью Pt упрочняется во времени [4], что ведет к необратимой адсорбции кислорода при медленных измерениях [5]. Можно предположить, что кислород, образующийся на поверхности Pt в условиях быстрого циклирования (до потенциалов образования фазовых оксидов), более активен как окислитель по сравнению с хемосорбированным кислородом в стационарных условиях. Представляло интерес исследовать возможность деструктивного окисления диоксиноподобного вещества 2,7-ДХФл при потенциалах до начала образования фазовых оксидов адсорбированным на платине кислородом при циклировании потенциала.

В качестве электрода-катализатора использовалась платинированная платина (Pt/Pt). Рабочий электрод выполнен в виде пластины ( $S_{\text{геом}} = 3,9 \text{ см}^2$ ). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, а электродом сравнения – хлорсеребряный элект-

род. Все потенциалы пересчитаны относительно обратимого водородного электрода (о.в.э.). Платинирование рабочего электрода проводили в 1% растворе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  при постоянном потенциале 0,2 В в течение 2 ч по методике [6]. Величину истинной поверхности электрода определяли по водородной области вольтамперометрических кривых, снятых в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Величина истинной поверхности Pt/Pt электрода составила  $960 \text{ см}^2$ . Все исследования проводились в 1 М растворе КОН, при температуре  $20^\circ$ . Адсорбция исследовалась с использованием потенциостата П-5848 с самописцем КСП-4. Степень заполнения поверхности электрода-катализатора адсорбированными частицами ( $\theta_{\text{R}}^{\text{H}}$ ) вычислялась по количеству пропущенного электричества в присутствии и в отсутствие органического вещества:

$$\theta_{\text{R}}^{\text{H}} = 1 - \frac{Q_{\text{H}}^{\text{R}}}{Q_{\text{H}}^{\text{O}}}, \quad Q_{\text{H}}^{\text{R}} = -\int_{E_1}^{E_2} C_{\text{H}}^{\text{R}} dE, \quad Q_{\text{H}}^{\text{O}} = -\int_{E_1}^{E_2} C_{\text{H}}^{\text{O}} dE,$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы начала водородной и двойнослойной области,  $C_{\text{H}}^{\text{R}}$  и  $C_{\text{H}}^{\text{O}}$  – полные поляризационные емкости в присутствии и отсутствие органического вещества соответственно,  $Q_{\text{H}}^{\text{R}}$  и  $Q_{\text{H}}^{\text{O}}$  – количества пропущенного электричества в присутствии и в отсутствие органического вещества.

Окисление 2,7-ДХФл проводилось при циклировании потенциала с использованием потенциостата ПИ-50-1. Для каждого эксперимента задавались нижнее и верхнее значения потенциалов, а также скорость развертки потенциала при циклировании в выбранном интервале. Конверсия органического вещества в растворе оценивалась по электронным спектрам поглощения. Спектры записывались на двулучевом спектрофотометре “Specord UV-Vis”, который

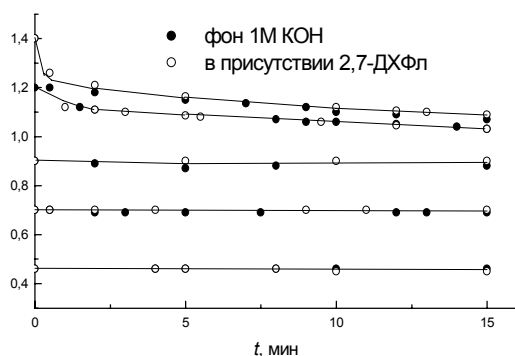


Рис. 1. Изменение потенциала Pt/Pt-электрода в фоновом растворе и в присутствии 0,05 г/л 2,7-ДХФл

позволяет измерять оптическую плотность ( $D$ ) в диапазоне длин волн 200–800 нм. Пределы измерения  $D$  от 0 до 1,4. Рабочая длина кварцевых кювет 10 мм. Погрешность измерений  $\pm 0,5\%$ .

Адсорбция 2,7-ДХФл на Pt/Pt исследовалась в условиях наименьшей адсорбции водорода и кислорода (“двойнослойная область”), а также в области анодных потенциалов. При контакте 2,7-ДХФл с электродом при разомкнутой цепи сдвиги потенциала не возникали (рис. 1), также не наблюдалось возникновения нестационарных токов при замкнутой цепи. Величины степени заполнения поверхности электрода ( $\theta_R^H$ ), полученные в условиях присутствия в объеме органического вещества, близки к величинам степени заполнения, полученным после многократных промывок от 2,7-ДХФл фоновым раствором (рис. 2), следовательно, практически все адсорбированное вещество находится на поверхности в прочносвязанной хемосорбированной форме (ПХВ). Подобный характер хемосорбции наблюдался при исследовании адсорбции фенола [7, 8], бензола, нафталина [7] и других сложных органических веществ [9]. Можно считать, что хемосорбция 2,7-ДХФл, как и других соединений, содержащих ароматические составляющие, осуществляется за счет связи  $\pi$ -электронов бензольных колец с  $d$ -орбиталями платины [10]. Величина  $\theta_R^H$  увеличивается с ростом времени контакта электрода с раствором 2,7-ДХФл (табл. 1). При одинаковом времени контакта  $\theta_R^H$  увеличивается с ростом концентрации 2,7-ДХФл (табл. 2).

Таблица 1

Зависимость величины степени заполнения поверхности Pt/Pt ( $\theta_R^H$ ) от времени контакта с раствором 2,7-ДХФл ( $C = 5 \cdot 10^{-2}$  г/л) при разомкнутой цепи для  $E = 0,45$  В

$t$ , мин	30	90	180
$\theta_R^H$	0,17 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,02	0,31 $\pm$ 0,03

Влияние концентрации 2,7-ДХФл на степень заполнения поверхности Pt/Pt ( $\theta_R^H$ ) при  $E=0,45$  В. Время контакта с раствором 30 мин при разомкнутой цепи

$C$ г/л	$C$ М/л	$\theta_R^H$
0,05	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,17 $\pm$ 0,02
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,30 $\pm$ 0,03
2	$5 \cdot 10^{-3}$	0,40 $\pm$ 0,04

Хемосорбированные частицы 2,7-ДХФл полностью окисляются до потенциалов выделения кислорода: кислородная область потенциодинамической кривой после промывок расположена выше фоновой (рис. 2). Следующая анодная кривая в этой области потенциалов совпадает с фоновой.

Исследование адсорбции в интервале потенциалов 0,7–1,4 В проводилось при предварительной выдержке электрода в фоновом растворе при потенциалах 0,7; 0,9; 1,2 и 1,4 В в течение 15 мин. После замыкания цепи фиксировалось изменение потенциала в фоновом растворе (рис. 1). Затем электрод вновь выдерживался 15 мин при этих потенциалах и в момент размыкания цепи вводился 2,7-ДХФл. Из рис. 1 видно, что 2,7-ДХФл практически не оказывает влияния на изменение потенциала электрода по сравнению с его изменением в фоновом растворе. На основании сходства сдвигов потенциалов в фоновом растворе и в присутствии вещества во всем исследованном интервале потенциалов 0,45–1,4 В можно предположить, что адсорбция при анодных потенци-

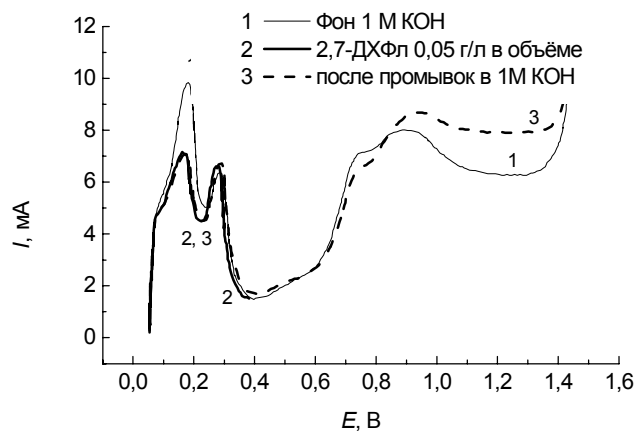


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые при  $V_p = 10$  мВ/с: 1 – в фоновом растворе (1 М КОН); 2 – в присутствии 0,05 г/л 2,7-ДХФл; 3 – первый цикл после промывки электрода в 1 М КОН

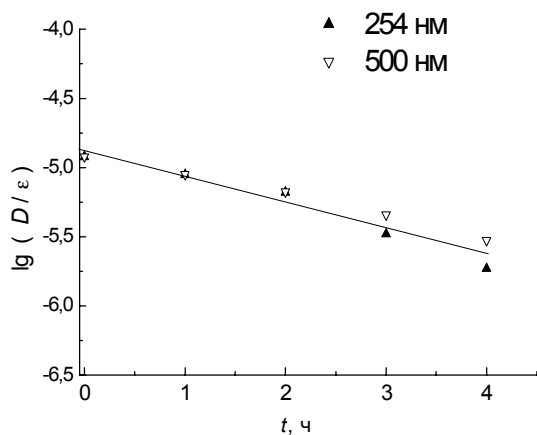


Рис. 3. Зависимость  $\lg(D/\epsilon)$  от времени для УФ и видимой области спектра в процессе деструкции 2,7-ДХФл ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  г/л), при циклировании потенциала в интервале 0–1,2 В,  $V_p = 5$  В/с

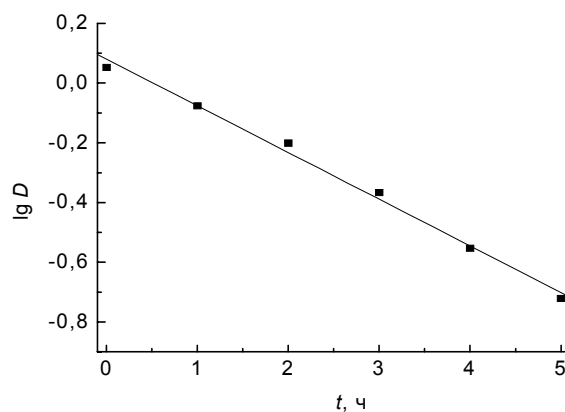


Рис. 4. Зависимость  $\lg D$  при  $\lambda = 500$  нм от времени в процессе деструкции 2,7-ДХФл ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  г/л), при циклировании потенциала в интервале 0–1,2 В,  $V_p = 5$  В/с

алах носит тот же характер, что и при потенциалах “двойнослойной области”. Однако степень заполнения поверхности хемосорбированными частицами  $\theta_R^H$  уменьшается с возрастанием потенциала ввода 2,7-ДХФл (табл. 3). Такая закономерность изменения  $\theta_R^H$  с потенциалом согласуется с литературными данными по исследованию адсорбции многих органических веществ на платине, где уменьшение  $\theta_R^H$  объясняется конкуренцией органического вещества и кислорода за адсорбционные места на поверхности или окислением адсорбированных частиц [11, 12].

Электрокаталитическое окисление 2,7-ДХФл ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  г/л) проводили при циклировании потенциала платинового электрода. Скорость развертки потенциала  $V_p$  составила 0,2; 5; 20 В/с, а интервал циклирования потенциала: 0–0,9 и 0–1,2 В.

Критерием изменения состава раствора, в процессе циклирования, являлось изменение оптической плотности в максимумах электронного спектра поглощения раствора 2,7-ДХФл. Спектр исходного раствора 2,7-ДХФл имеет четыре полосы поглощения с максимумами при  $\lambda = 245, 290, 335, 500$  нм.

Известно [13], что спектры веществ, содержащих сопряженные  $\pi$ -электронные системы, включающие бензольные кольца, имеют несколько полос поглощения: полосы в видимой области ( $\lg \epsilon \geq 4$ ), которые обусловлены сопряжением  $\pi$ -системы всей молекулы,

и полосы в УФ области ( $\lg \epsilon \geq 3$ ), обусловленные поглощением ароматических фрагментов в разных состояниях замещения.

В процессе циклирования наблюдалось уменьшение оптической плотности во всем интервале длин волн. Уменьшение интенсивности полос поглощения происходит пропорционально их молярным коэффициентам экстинкции (рис. 3). Очевидно, что при циклировании происходит деструкция, обусловленная процессом окисления 2,7-ДХФл, в то же время катодный процесс не вносит заметного вклада в процесс деструкции: если на анодной потенциодинамической кривой фиксируется процесс окисления ПХВ (рис. 2), то на катодной ветви процесс восстановления не обнаружен. Прямолинейная зависимость  $\lg D$  от времени (рис. 4) указывает на то, что процесс окислительной деструкции подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

При одинаковой скорости развертки время, необходимое для уменьшения оптической плотности раствора в среднем на 90% как в УФ, так и в видимой области, меньше для интервала 0–1,2 В, чем для 0–0,9 В. На рис. 5 приведены данные для интервала циклирования 0–1,2 В по изменению оптической плотности раствора во времени в процессе циклирования при исследованных  $V_p$ . При увеличении  $V_p$  время, необходимое для уменьшения оптической плотности в

Т а б л и ц а 3

Влияние потенциала ввода на величину степени заполнения поверхности Pt/Pt ( $C_{2,7-ДХФл} = 1$  г/л)

E, В	0,45	0,7	0,9	1,2	1,4
$\theta_R^H$	0,30±0,03	0,20±0,02	0,19±0,02	0,18±0,02	0,06±0,01

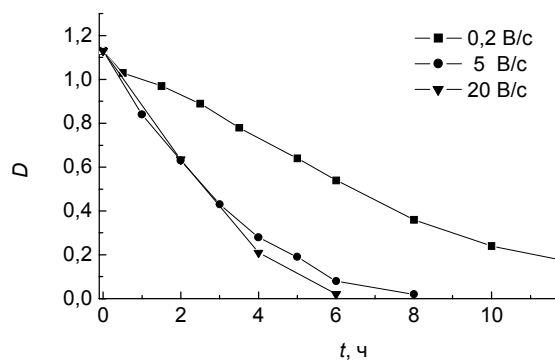


Рис. 5. Изменение оптической плотности раствора при  $\lambda = 500$  нм во времени в процессе циклирования при  $V_p$ : 0,2; 5; 20 В/с для интервала циклирования 0–1,2 В

среднем на 90% как в УФ, так и в видимой области, сокращается. Одной из причин этого можно считать увеличение активности кислорода благодаря более частому обновлению поверхности платины.

Очевидно, что 2,7-ДХФл в процессе циклирования полностью окисляется адсорбированным на платине атомарным кислородом. В УФ спектре не обнаружены полосы, характерные для возможных

полупродуктов окисления исходного вещества – фталатов, бензоатов и ароматических хлорпроизводных. Методом тонкослойной хроматографии был проведен анализ растворов после деструкции 2,7-ДХФл, который также подтвердил вывод об отсутствии ароматических соединений в растворе. Все это позволяет считать, что в процессе циклирования происходит деструктивное окисление хемосорбированного 2,7-ДХФл на поверхности платины с образованием неорганических веществ и продуктов, не содержащих ароматические фрагменты. Возможность деструктивного электрохимического окисления ароматических веществ до неорганических продуктов показана в работе [14], в которой масс-спектрометрическим анализом подтверждается окисление бензилового спирта полностью до  $\text{CO}_2$ .

Предлагаемый метод электрокаталитического окисления 2,7-ДХФл адсорбированным на поверхности платинированной платины кислородом при циклировании потенциала до 1,2 В приводит к полной деструкции 2,7-ДХФл и сопоставим по результатам воздействия с гальваностатическим методом при потенциалах выделения кислорода [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева О.К., Захаров А.Н., Видович Г.Л., Культин Д.Ю. // ЖОХ. 2001. **71**. С. 10.
2. Культин Д.Ю., Видович Г.Л., Лебедева О.К. Некоторые новые направления химической экологии. Научные труды МНЭПУ. М., 2001. Вып. 8. С. 106.
3. Хазова О.А., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. // Электрохимия. 1966. **2**. С. 267.
4. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Вилинская В.С. // Электрохимия. 1972. **8**. С. 89.
5. Фрумкин А.Н. Адсорбция и окислительные процессы. М., 1951.
6. Подловченко Б.И., Петухова Р.П. // Электрохимия. 1970. **6**. С. 198.
7. Казаринов В.Е., Фрумкин А.Н., Пономарев Е.А., Андреев В.Н. // Электрохимия. 1975. **11**. С. 860.
8. Штыркова С.Ю., Семенова А.Д., Богдановский Г.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. С. 295.
9. Данилова Е.В., Видович Г.Л., Богдановский Г.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. **31**. С. 321.
10. Васильев Ю.Б., Максимов Х.А., Горохова Л.Т. // Электрохимия. 1985. **21**. С. 186.
11. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Электродные процессы в растворах органических соединений. М., 1985.
12. Бокрис Д. Современные проблемы электрохимии. Под ред. Я.М. Колотыркина. М., 1971.
13. Сильверштейн Р., Бассел Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
14. Souto R. M., Rodriguez J.L., Pastor G., Pastor E. // Electrochimica Acta. 2000. **45**. P. 1645.

Поступила в редакцию 25.10.02

## ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF 2,7-DICHLOROFLUORESCEIN BY OXYGEN ADSORBED ON PLATINUM WHEN CYCLING POTENTIAL

A.V. Tokarev, G.L. Vidovich, D.Yu. Kultin, O.K. Lebedeva

(Division of General Chemistry)

The behavior of 2,7-dichlorofluorescein adsorbed on platinized platinum in alkaline medium at different potentials was studied. It was shown that all adsorbed substance exists at the surface as chemisorbed form. All adsorbed substance had oxidized at the lower potentials than that oxygen evolution. The novel method of electrocatalytic oxidation at cycling potential was suggested. It was shown that all dioxine-like substance destructed completely to inorganic products.