

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Научный руководитель:
доцент, кан. хим. наук Баталова В. Н.

Томск-2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Выбор органических загрязнителей вод для исследований	13
1.2. Химические свойства, токсичность и методы определения фенола	15
1.2.1. Химические и токсикологические свойства фенола	15
1.2.2. Методы определения фенола в водных объектах.....	17
1.2.3. Исследование влияния различных факторов на аналитический сигнал фенола в методе вольтамперометрии	19
1.3. Химические свойства, токсичность и методы определения анилина.....	25
1.3.1. Химические и токсикологические свойства анилина	25
1.3.2. Методы определения анилина.....	27
1.4. Химические свойства, токсичность и методы определения гидразина	31
1.4.1. Химические свойства и токсичность гидразина.....	31
1.4.2. Методы определения гидразина.....	35
1.4.3. Вольтамперометрические методы определения гидразина.....	37
1.5. Химические свойства, токсичность и методы определения метилпирролидона	45
1.5.1. Химические свойства и токсичность метилпирролидона.....	45
1.5.2. Методы определения метилпирролидона	49
1.6. Методы установления механизма электроокисления органических веществ на твердых электродах.....	53
1.7. Фотокаталитические системы в процессах разрушения органических загрязнителей	57
1.7.1. Система «Раффа-фентона».....	57
1.7.2. Ферриоксалатные системы	59
1.7.3. Фотокатализаторы на основе полупроводниковых оксидов	61
1.7.4. Характеристика катализаторов для разрушения органических веществ	62
2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	66
2.1. Оборудование, электроды и реактивы.....	66
2.1. Приготовление растворов	68
2.2. Методика эксперимента	68
3. ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛПИРРОЛИДОНА.....	71

3.1. ИК-спектроскопия как метод идентификации метилпирролидона	71
3.2. Вольтамперометрические методы определения метилпирролидона	72
3.2.1. Определение метилпирролидона методом вольтамперометрии на фоне муравьиной кислоты	72
3.2.2. Определение метилпирролидона методом вольтамперометрии на фоне этиленгликоля.....	73
3.2.3. Определение метилпирролидона по катодной волне вольфрамофосфорной кислоты.....	76
4. УСЛОВИЯ И МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ	78
4.1. Условия вольтамперометрического определения фенола и установление механизма формирования его аналитического сигнала	78
4.1.1. Выбор условий формирования аналитического сигнала фенола.....	78
4.1.2. Изучение механизма электрохимического окисления фенола.....	84
4.1.3. Изучение продуктов окисления методом фотолюминесценции.....	87
4.2. Электрохимическое поведение анилина и установление возможных продуктов его окисления	92
4.2.1. Выбор условий формирования аналитического сигнала анилина.....	92
4.2.2. Изучение механизма электрохимического окисления анилина.....	96
4.3. Условия электрохимического поведения гидразина.....	102
4.3.1. Выбор условий формирования аналитического сигнала гидразина.....	102
4.3.2. Изучение механизма электрохимического окисления гидразина.....	106
4.3.3. Изучение механизма электрохимическими методами	107
4.3.4. Изучение продуктов электрохимического окисления гидразина методом фотолюминесценции.....	113
5. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.....	115
5.1. Исходные данные для разработки методик измерения содержания органических веществ методом инверсионной вольтамперометрии	115
5.2. Организация и проведение эксперимента по оценке показателей точности разработанной методики измерений	117
6. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОД С ПОМОЩЬЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ..	123
6.1. Оценка эффективности разрушения метилпирролидона.....	123

6.2. Оценка эффективности разрушения фенола, анилина и гидразина в водах.....	126
6.2.1. Применение методики вольтамперометрического определения фенола при его фотокаталитическом разрушении.....	127
6.2.2. Вольтамперометрическое определение степени разрушения анилина природными и синтетическими железосодержащими катализаторами	130
6.2.3. Применение методики определения гидразина при оценке эффективности его разрушения.....	134
7. СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МЕТОДАХ ИНВЕРСИОННОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	139
ОБСУЖДЕНИЕМ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	141
ВЫВОДЫ.....	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	169

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВАК – вольтамперная кривая

ЗГЭ – золото-графитовый электрод

СУЭ – стеклоуглеродный электрод

РПЭ – ртутно-пленочный электрод

ХСЭ – хлорид-серебряный электрод

ВФК – вольфрамфосфорная кислота

МП – метилпирролидон

ВВЕДЕНИЕ

Источники водоснабжения подвергаются интенсивному загрязнению и их качество во многих регионах нельзя признать удовлетворительным. Существенную роль в загрязнении водоемов играют органические вещества, содержание которых характеризуется концентрациями, зачастую превышающими предельно допустимые нормы, что делает все более актуальной задачу мониторинга различных загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах.

При решении экологических проблем одной из основных задач является получение аналитической информации, адекватно описывающей состояние и динамику изменения контролируемых объектов окружающей среды. Особую опасность представляют органические загрязнители сточных вод. 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. Данные по ПДК для каждого изучаемого вещества представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения предельно допустимых концентраций [1-3]

Вещество	Фенол	Гидразин	Анилин	Метилпирролидон
ПДК, мг/дм ³	0,001	0,01	0,001	15,4
ПДК, мг/дм ³	0,001	0,1	0,1	0,5
Класс опасности	4	2	2	3

Качественный и оперативный мониторинг 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.

Среди инструментальных методов аналитической химии вольтамперометрия является одним из наиболее перспективных методов анализа вод. Метод инверсионной вольтамперометрии занимает одно из ведущих мест среди физико-химических методов анализа благодаря высокой чувствительности, возможности одновременного определения нескольких элементов, автоматизации процесса анализа и доступности оборудования.

Достоинствами современного вольтамперометрического метода являются: относительная простота работы; низкая стоимость; высокая чувствительность; достаточная селективность и экспрессность определения; возможность автоматизации процесса измерения.

Данная работа посвящена разработке электрохимических методик контроля за содержанием фенола, анилина, метилпирролидона и гидразина в процессах очистки сточных вод от этих загрязнителей.

Среди прогрессивных подходов к разрушению органических поллютантов, наиболее интересен метод фотокаталитической дегградации. Особенно эффективными являются гетерогенные каталитические процессы, в которых активный материал и загрязнитель находятся в разных фазах, и поэтому легче отделимы друг от друга. При этом использование для контроля за содержанием органических загрязнителей вольтамперометрического способа в варианте ИВА с УФ-излучением для удаления растворенного кислорода и фотоминерализации, является на наш взгляд наиболее обоснованным и перспективным.

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 решались 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

Впервые предложен вольтамперометрический метод определения метилпирролидона (защищен патентом). Установлено, что в качестве аналитического сигнала можно использовать катодный пик на ртутном электроде.

2. Впервые использовано сочетание методов циклической вольтамперометрии и спектрофлуориметрии для доказательства механизма реакций окисления органических веществ на электродах и установления продуктов реакции.

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).

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.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Работа выполнена с привлечением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Достоверность результатов обусловлена достаточным объемом проведенных экспериментов, использованием современных методов исследований и методов метрологической обработки, непротиворечивостью результатов исследования, их соответствием теоретическим положениям

Практическое значение

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 доли 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. Практически полное (90-100%) разрушение исследуемых загрязнителей достигается при создании в растворе ферриоксалатной системы в сочетании с УФО и озонированием. В качестве катализаторов предложены нитриды кремния и бора, содержащие фазу железа, а также модифицированные железом хонгурин, пегасин.

Апробация работы

Материалы диссертации доложены 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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 162 работ: 5 статей, 5 публикаций по материалам конференций и 2 патента.

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_а №07-03-92001 РФФИ-Тайвань «Создание многокомпонентных металлсодержащих катализаторов для разложения органических загрязнителей методом каталитического озонирования» - Руководитель: профессор, доктор хим. наук Мокроусов Г.М.

Объем работы

Диссертационная работа изложена на 180 страницах, включая введение, 7 глав, обсуждение результатов и выводы, список литературы (194 источников) и приложения. Работа содержит 63 рисунка и 20 таблиц.

Структура диссертации.

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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Выбор органических загрязнителей вод для исследований

Химический комплекс России относится к числу базовых отраслей тяжелой промышленности России и включает химическую и нефтехимическую промышленность, подразделяющиеся на многие отрасли и производства, а также микробиологическую промышленность. Он обеспечивает производство кислот, щелочей, минеральных удобрений, разнообразных полимерных материалов, красителей, бытовой химии, лаков и красок, резино-асбестовой, фотохимической и химико-фармацевтической продукции.

Экологический фактор химического комплекса до последнего времени недостаточно учитывался при размещении предприятий химического комплекса. Однако именно эта отрасль является одним из основных загрязнителей окружающей среды среди отраслей промышленности (почти 30% объема загрязненных сточных вод промышленности) [4]. Поэтому главным и определяющим для дальнейшего развития и размещения отрасли является не только трансформация традиционных технологий в малоотходные и ресурсосберегающие, но и разработка эффективных и малозатратных методов контроля и разрушения основных загрязнителей сточных вод.

Таблица 2 - Крупнейшие химические компании России [5]

Компания, штаб-квартира	Специализация
Сибур Холдинг (Москва)	Нефтехимия
Салаватнефтеоргсинтез (Салават, Башкортостан)	Нефтехимия
Нижекамскнефтехим (Нижекамск, Татарстан)	Синтетические каучуки
Еврохим (Москва)	Производство удобрений
Уралкалий (Березники, Пермский край)	Калийные удобрения
Акрон (Великий Новгород)	Минеральные удобрения
ОАО "Химпром" (Чувашская Республика, г. Новочебоксарск)	неорганический, хлорорганический, фосфорорганический, кремнийорганический

Для выбора исследуемых веществ рассмотрены широко распространенные органические загрязнители, принадлежащие к разным классам соединений

(амины, фенолы, альдегиды, diaзосоединения, лактамы) используемые в различных сферах химической промышленности.

Так, анилин имеет большое значение в производстве более сложных промежуточных продуктов, красителей, химических добавок к полимерам, фармацевтических препаратов, пестицидов, полиизоцианатов [6], используемых затем для производства полиуретанов. Анилин также используется при производстве искусственных каучуков (9 %), гербицидов (2 %). Основной сферой применения анилина является производство присадок к бензинам. Основными потребителями анилина в России являются Волжский оргсинтез и Пигмент, производящие антидетонационные присадки к бензину на его основе, а также Химпром (г. Новочебоксарск), использующий продукт для производства химикатов-добавок. Волжский оргсинтез и Химпром сегодня - одновременно и потребители, и производители анилина [7].

Фенол принадлежит к числу наиболее важных продуктов промышленности органического синтеза. Он используется для производства многочисленных красителей, искусственных смол, дубильных веществ, феноло-формальдегидных и феноло-альдегидных смол для литейных форм. Основной областью применения фенола в нефтеперерабатывающей промышленности является процесс селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизаторов. Другой областью применения фенола производство капролактама и адипиновой кислоты - исходного сырья для синтетических полиамидных волокон соответственно капрс и анида [8].

Гидразин является одним из трех азотоводородных соединений (кроме гидразина в перечень входят аммиак и азид водорода). Однако в чистом виде практически не встречается, т.к. является сильно гигроскопической жидкостью. В основном, гидразин широко применяется в виде производных: гидразин-гидрат, гидразин-сульфат, гидразин-хлорид, в качестве восстановителей золота, серебра, платиновых металлов. Гидразин применяют в органическом синтезе, в производстве пластмасс, резины, инсектицидов, взрывчатых веществ, в качестве компонента ракетного топлива. Гидразина сульфат применяется в медицине, при

лечении онкологических заболеваний. Гидразин и его производные (метилгидразин, несимметричный диметилгидразин и их смеси (азрозин)) широко распространены как ракетное горючее.

Метилпирролидон нами выбран как один из представителей класса соединений – лактамы, главным образом используется в качестве растворителя для экстракции в нефтехимической промышленности, химически активной среды в полимерных и неполимерных химических реакциях, в производстве микроэлектроники. Он также используется как средство в пигментах, красках, чернилах и в инсектицидах, гербицидах, и фунгициде, в фармацевтической промышленности, в промышленности косметических препаратов [7]. Метилпирролидон –осветитель нефтяных смазочных масел и смол, керосина, вазелина, парафина; осадитель в производстве поливинилхлоридного волокна; диспергирующее средство для минеральных и органических пигментов в производстве лаков и в процессе крашения [8]. Метилпирролидон и его производные используют как промежуточное соединение для синтеза агрохимических, текстильных нужд, пластификаторов, стабилизаторов.

Таким образом, нами выбраны наиболее широко распространенные органические загрязнители сточных вод: анилин, фенол, гидразин и метилпирролидон, представляющие разные классы органических соединений, для разработки методик вольтамперометрического определения в процессе их каталитического разрушения.

1.2. Химические свойства, токсичность и методы определения фенола

1.2.1. Химические и токсикологические свойства фенола

Фенол C_6H_5OH – бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, приводящего к окрашенным продуктам. Обладает специфическим запахом гуаши. Структурная формула фенола представлена ниже.

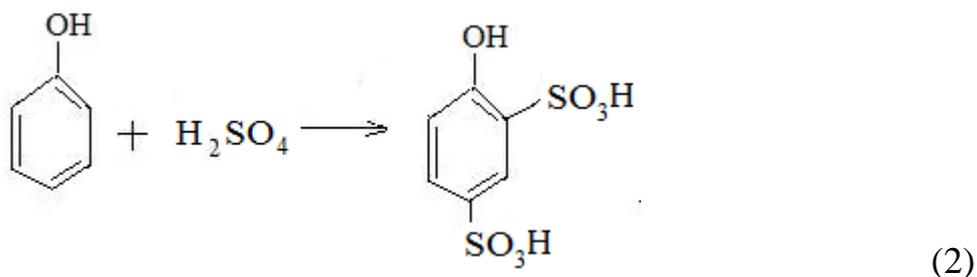
Растворим в воде (6 г на 100 г воды), в растворах щелочей, спирте, бензоле, ацетоне. Плотность – 1,07 г/см³. Температура плавления – 40,8 °С, температура

кипения – 181,84 °С. С водой образует гидрат (температура плавления 16 °С), называемый обычно карболовой кислотой. ПДК фенола в водоёмах составляет 0,001 мг/дм³.

Фенол обладает слабыми кислотными свойствами, при действии щелочей образует соли — феноляты:



Также фенол вступает в реакции электрофильного замещения по ароматическому кольцу. Гидроксигруппа, являясь одной из самых сильных донорных групп, увеличивает реакционную способность кольца к этим реакциям, и направляет замещение в орто- и пара-положения. Фенол с лёгкостью алкилируется, ацилируется, галогенируется, нитруется и сульфировается (2).



Качественной реакцией на фенол является его взаимодействие с хлоридом железа (III) с образованием комплексных фенолятов, которые имеют фиолетовую окраску



А так же при взаимодействии с бромной водой образуется твердое вещество белого цвета 2,4,6-трибромфенол [9]:



Фенол широко используется в промышленности. Фенол объемом 44 % расходуется на производство бисфенола А, который используется для производства поликарбона и эпоксидных смол; 30 % фенола расходуется на производство фенолформальдегидных смол; 12 % фенола используют для получения искусственных волокон – нейлона и капрона; остальные 14 % расходуются на производство антиоксидантов (ионол), неионогенных ПАВ – полиоксиэтилированных алкилфенолов (неонолы), других фенолов (крезолов),

лекарственных препаратов (аспирин), антисептиков (ксероформа) и пестицидов. Раствор 1,4 % фенола применяется в медицине (орасепт), как обезболивающее и антисептическое средство [9].

Фенол – высокотоксичное вещество и один из наиболее распространенных загрязнителей, поступающих в воду с промышленными стоками, в которых его содержание может достигать 20 г/дм³. В загрязненных поверхностных водах содержание фенола обычно не превосходит 20 мкг/дм³. В загрязненных речных водах его содержание колеблется от десятков до сотен микрограммов [10].

Фенол вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу. Зачастую фенол является причиной онкологических заболеваний. При остром отравлении, сопровождающем попадание фенола на кожу или вдыхание его паров, наблюдается сильное жжение в местах, подвергшихся его непосредственному воздействию. Проявляются ожоги слизистых тканей; возникает сильная боль в области рта, в глотке, животе; тошнота, рвота, понос; резкая бледность, слабость, отек легких; возможны острые аллергические проявления; артериальное давление понижено; развивается сердечно-легочная недостаточность [9].

1.2.2. Методы определения фенола в водных объектах

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.

В частности, для фенола существует множество методик определения фенола методами спектрофлуориметрии, спектрофотометрии, газо- и жидкостнохроматографические и электрохимические.

Для определения фенола в сточных водах на уровне значений ПДК предложено много методов, включая хемилюминесценцию, титриметрию, фотометрию, вольтамперометрию, хроматографию и другие.

Значительное количество источников посвящено спектрофотометрическому определению фенола в воде [11-13], включающие так же пробоподготовку в виде экстракции [14-16]. Основное действующее вещество в спектрофотометрических методиках определения фенола является 4-аминоантипирин, который в зависимости от среды дает окраску раствора фенола с характерным значением оптической плотности, например, в буферном растворе с добавкой KIO_4 , получаемая система KIO_4 -фенол-4-аминоантипирин дает цвет с максимальной оптической плотностью при длине волны 510 нм [17, 18].

Определение следовых количеств фенольных соединений в исходной воде возможно с помощью твердофазной мембранной экстракцией / газовой хроматографией-масс-спектрометрии [19, 20] и газовой хроматографии [21, 22]. Хроматографические методы требуют тщательного выбора расходных материалов (колонки, детектор, средства экстракции и т.п.) и определения факторов, влияющих на эффективность определения (рН элюента, скорость элюирования и т.п.), при этом предел обнаружения фенольных соединений составлял не более чем 0,017 мг/л.

В настоящее время, действуют несколько официальных методик определения фенолов в природных и сточных водах фотометрическим методом (23-26) с диапазоном определения у первых двух 0,002 - 0,03 мг/л, у последних двух - 30 мг/л. Данные методики не позволяют напрямую, без предварительного концентрирования, определять содержание фенола в водных объектах, на уровне ПДК.

Для питьевых вод законодательно утверждены методики определения фенола и его производных: фотометрический метод с диапазоном измерений фенола 0,006-0,05 мг/л [27], газохроматографический метод с диапазоном 0,0005-0,1 мг/л [28], и методика с применением метода флуоресценции с диапазоном 0,0005-25,0 мг/л [29].

Однако все они отличаются применением дорогостоящего оборудования, дорогих и редких химических реагентов, зачастую не имеющих производства в

России и сложной процедурой пробоподготовки, поэтому существует задача разработки простых и эффективных методов анализа органических загрязнителей.

К таким методам относятся электрохимические методы анализа, в частности методы вольтамперометрии. Достоинствами современного вольтамперометрического метода являются: относительная простота работы; низкая стоимость; высокая чувствительность; достаточная селективность и экспрессность определения; возможность автоматизации процесса измерения.

Рассмотрим способы определения фенола методом вольтамперометрии.

В более ранних источниках при электрохимическом определении фенола использовали стационарный или вращающийся платиновый электрод. И в динамических, и в стационарных условиях волна окисления фенола при его концентрации менее $1 \cdot 10^{-4}$ М уменьшалась, так как начиналось торможение процесса электроокисления, вследствие чего линейная зависимость максимального тока от концентрации фенола нарушалась [30-31].

В качестве фонового электролита использовались раствор 1 N H_2SO_4 и насыщенный раствор буры. Пик фенола проявлялся в области 0,30-0,55 В, но при снятии нескольких серий ток пика не возобновлялся, так как происходила пассивация электрода [32]. Эту проблему авторы работы [30] решали с помощью обжига поверхности, а в работе [31] применяли электрохимическое воздействие. Определение фенола на платиновом электроде доказало, что на поверхности электрода при электрохимической реакции образуется полимерная пленка бензохинона, а молекулы фенола ее постоянно возобновляют [32].

1.2.3. Исследование влияния различных факторов на аналитический сигнал фенола в методе вольтамперометрии

В работе авторов [33] использовался стеклоуглеродный электрод, повышая чувствительность и воспроизводимость определений, его подвергали электрохимической обработке. Кроме этого, после проведения серии измерений требовалось восстановление чувствительности индикаторного электрода. Для этого его выдерживали в течение 3-5 мин в стаканчиках с 10-20%-ным водным

раствором этилового спирта при перемешивании. Фоновый раствор – натрий фосфорнокислый Na_2HPO_4 . Аналитический сигнал фенола наблюдали в области потенциалов (0,55 - 0,65) В. В методике указано, что применение для анализа реальных объектов фосфатного фонового электролита, вызывает образование коллоидного осадка, который, в случае его попадания в электролитическую ячейку, вызывает блокировку рабочей поверхности электрода, что приводит к дополнительным операциям при анализе, таким как центрифугирование и фильтрование пробы. При определении микроконцентраций фенола (до 4 мкг/дм³) известным способом рекомендуется проводить предварительное концентрирование проб (в 25-50 раз) с использованием сорбционного патрона [33].

Недостатком вышеописанного способа вольтамперометрического определения фенола с предварительной электрохимической обработкой твердого индикаторного электрода из стеклоуглерода является значительное время измерений (до 10 мин), связанное с разделением операций определения фенола и электрохимической обработки индикаторного электрода с целью повышения чувствительности и воспроизводимости анализа, а так же с необходимостью проведения нескольких измерительных циклов (до 5) при измерении концентрации фенола с целью получения воспроизводимого результата.

Авторы работы [34] предложили сократить время анализа, запатентованным способом. Способ заключается в предварительной электрохимической обработке индикаторного электрода из углеродного материала после или перед серией измерительных циклов и в электрохимическом осаждении фенола на твердом индикаторном электроде из раствора фонового электролита, содержащего хлорид-ионы и ионы золота. Рабочая область потенциалов от 0,95 В до 1,00 В. Электрохимическую обработку твердого индикаторного электрода проводили при его вращении. В качестве раствора для предварительной электрохимической обработки твердого индикаторного электрода предложено использование разбавленного раствора фосфорной кислоты, а в качестве фонового электролита можно использовать раствор сегнетовой соли. Однако, этот способ также имеет

ряд недостатков: использование дорого раствора ионов золота, хлорид-ионы могут реагировать с фенолом образуя хлорфенол – вещество ядовитое и опасное.

В работе [35] авторы вели количественное определение фенола в поверхностных водах, сравнивая полученные результаты методом вольтамперометрии с результатами экстракционно-фотометрического метода. При определении фенола методом вольтамперометрии применяли рабочий электрод – ртутно-пленочный с серебряной подложкой, в качестве фонового электролита использовался, как и в работе [33], двухзамещенный фосфат натрия. Скорость развертки устанавливали 120 мВ/с в постоянно-токовом режиме с дифференциальной регистрацией сигнала. Аналитический сигнал проявлялся при потенциале минус 0,515 В, но это был пик не фенола, а продукта его окисления пара- бензохинона, а как говорилось уже ранее этот продукт образует пленку на электроде, тем самым пассивируя его. Каким образом производилась очистка электрода от остатков продуктов электрохимической реакции в работе не указано.

Большинство авторов используют специфические органические веществ, позволяющие концентрировать фенол на поверхности электрода для увеличения чувствительности [36, 50], либо применяют модифицированные угольно-пастовые электроды [37-39]. В работе [37] изучено избирательное концентрирование о-нитрофенола, п-нитрофенола, 2,5-динитрофенола в объем угольно-пастового электрода (УПЭ), модифицированных силикагелями: силикагель-КСК-2, силасорб-600, лихросфер-Si100, сепарон-ST и последующее вольтамперометрическое определение исследуемых веществ. Для оптимизации условий концентрирования и электрохимического окисления нитрофенолов изучено влияние различных параметров на величину аналитического сигнала: рН среды на стадиях накопления и регистрации, время накопления, скорость развертки потенциала. Показана возможность селективного вольтамперометрического определения о-нитрофенола в присутствии 100-кратного избытка п-нитрофенола и 2,5-динитрофенола на УПЭ. модифицированных силикагелем-КСК-2 и сепароном-ST, а также п-нитрофенола в присутствии 100-кратного избытка о-нитрофенола и 2,5-динитрофенола на

УПЭ, модифицированном лихросфером-Si100 в водных растворах в модельных смесях.

Стоит также отметить, что и сам фенол иногда используют как модификатор. В статьях [40,41] для определения неорганических форм олова стеклоуглеродные электроды модифицировали гидрофобной пленкой гидроксилсодержащих ароматических соединений (в том числе и фенол) путем их электроокисления на стеклоуглероде. Опираясь на этот факт, стоит очень тщательно выбирать условия определения фенола на стеклоуглеродном электроде.

1.2.3.1 Электрохимическое поведение фенола на твердых электродах

В связи с тем, что электрохимические методы являются наиболее эффективными в решении вопроса определения фенола на уровне ПДК и ниже, необходимо более детальное изучение механизма окисления фенола.

Значение величины тока окисления фенола зависит от рН среды. Но имеющиеся данные сильно отличаются друг от друга. Так, в [31,42] зависимость тока пика от рН имеет минимум в нейтральной среде, что объясняется понижением концентрации неионизированной формы фенола. Однако, в [43] максимальный ток наблюдается при рН 1,2, а с ростом до 3,2 ток уменьшается и при дальнейшем росте рН почти не изменяется. В [44,45] установлено, что величина тока пика в кислой среде выше, чем в щелочной, в среднем на 40%, в то время как в [46] для такого же интервала рН превышение составило всего 3%. Показано, что скорость развертки потенциала также влияет на ток пика. С ростом скорости в 2 раза ток увеличивается в 1,5-1,7 раза [47]. Так же увеличение скорости развертки потенциала приводит к сдвигу потенциала пика в более положительную область [48].

Имеются сведения, что на величину потенциала пика (E_p) оказывает влияние концентрация фенола. Например, изменение концентрации фенола в 10 раз, приводит к сдвигу E_p на 22 мВ. [47].

В работе [32] проведены потенциодинамические измерения и рассчитана величина адсорбции фенола на графитовом электроде на единицу видимой поверхности, при рН от 1,6 до 9,5 величина адсорбции меняется незначительно.

Авторами работы [56] описано электрохимическое поведение адсорбированного на активированном углеродном электроде фенола, в водных растворах. Результатом работы является описание кинетики адсорбции фенола. Показано, что сорбция фенола на электроде может быть увеличена за счет проведения поляризации электрода. Построены изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Сделан вывод, что адсорбция фенола происходит за счет диполь-дипольных взаимодействий с $\Delta H_{ads} = -20,14$ кДж/моль.

Сопоставление адсорбционных и потенциодинамических зависимостей, полученных на электродах из одного и того же материала, показало, что адсорбция фенола начинает снижаться при потенциале, отвечающему началу его окисления и практически прекращается, когда потенциал достигает величины, соответствующей максимальной скорости окисления [48].

Авторами работы [49] было изучено электрохимическое поведение фенола, пирокатехина, гидрохинона, резорцина, дофамина и пара-замещенных фенольных соединений (4-этилфенола, тирозин, и тирамин), в широком диапазоне рН на стеклоуглеродном электроде. Подробно описан процесс окисления фенола и его производных, изученный с помощью циклической, дифференциально-импульсной, квадратно-волновой вольтамперометрии. Все результаты получены на фоне 0,2 М фосфатного буфера, с концентрацией фенола 25 мкМ. Рабочий электрод – стеклоуглеродный, электрод сравнения – хлорсеребрянный, в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод.

1.2.3.2 Механизм процесса окисления фенола

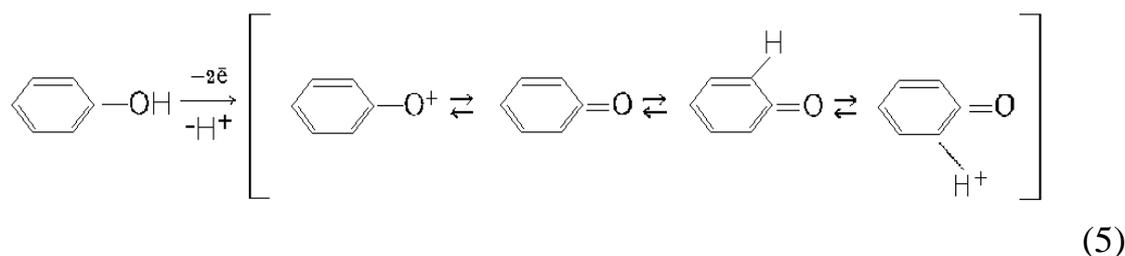
Опубликовано значительное количество работ, посвященных изучению механизма окисления фенола. В настоящее время существует два направления во взглядах на механизм первичной электродной реакции [51].

Сторонники первого направления считают, что начальная стадия включает потерю одного электрона и образование феноксильного радикала. Расчет (из зависимости $\lg I/(I_d - I)$, где I – мгновенный ток, I_d – диффузионный ток, от потенциала), показывает, что анодная волна соответствует переносу одного электрона [52]. Этот результат для концентрации фенола $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ М. Однако, из этой работы неясно, для какого значения рН выполнен расчет. Других доказательств в пользу предположения адсорбционного механизма электроокисления фенола на электроде, кроме пропорциональной зависимости тока от концентрации фенола, в работе нет [32].

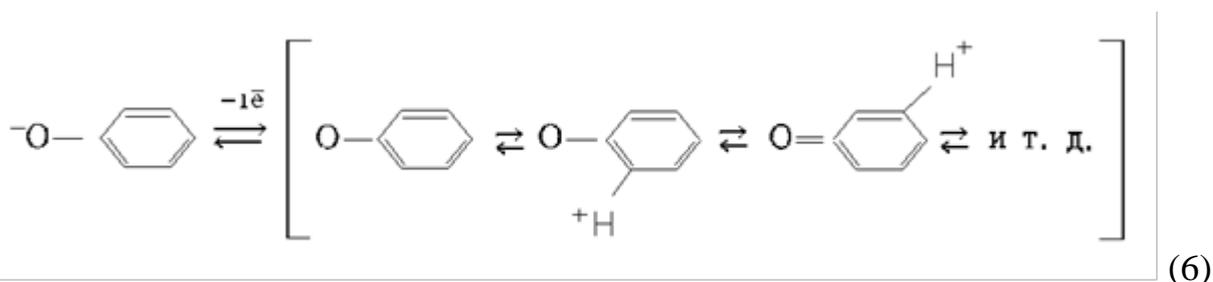
В [53] число переносимых электронов вычисляли также из потенциодинамических кривых с использованием уравнения, связывающего потенциал электрода с диффузионным током. Расчет проводили для раствора с концентрацией фенола $1 \cdot 10^{-4}$ М и рН=10.

Сторонники второго направления придерживаются мнения о переносе на первой стадии окисления двух электронов и образовании промежуточного продукта. На основании пропорциональной зависимости тока от концентрации фенола сделано заключение о диффузионной природе тока. Данные относятся только к рН 5,2; область используемых концентраций фенола в работе точно не указана [54].

Авторы работы [55] показали, что стехиометрия процесса окисления фенола зависит от рН раствора. Механизм реакции детально изучен в ацетонитрильном растворе, полученные результаты и выводы проверены в водных буферных растворах. Поведение фенола в ацетонитрильном и водном растворах оказалось идентичным. Ток окисления фенола в щелочной среде ниже, чем в кислой. Это объясняется тем, что в тех системах, где фенол находится в неионизированном состоянии, имеет место двухэлектронный процесс:



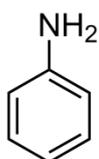
Если фенол полностью ионизирован, происходит одноэлектронный процесс:



1.3. Химические свойства, токсичность и методы определения анилина

1.3.1. Химические и токсикологические свойства анилина

Анилин – органическое соединение с формулой $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, простейший ароматический амин. Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, немного тяжелее воды и плохо в ней растворим, хорошо растворяется в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

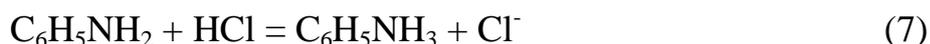


Структурная формула:

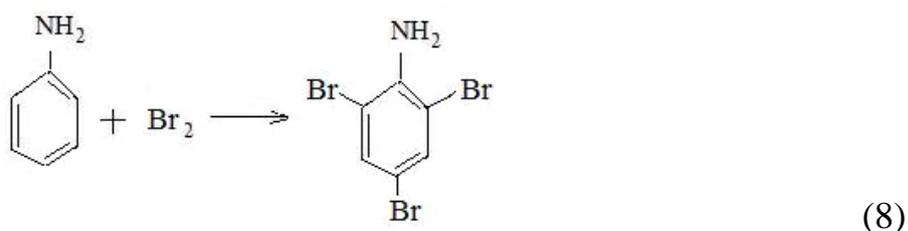
На воздухе анилин легко окисляется (с разрушением ароматической структуры) благодаря избыточной электронной плотности в ароматическом кольце анилина по сравнению с бензолом. В зависимости от условий образуется либо п-бензохинон (золотисто-желтый), либо ряд продуктов, окрашенных в зеленый, синий или черный цвета. Плотность – $1,02 \text{ г/см}^3$. Температура плавления: – $6,3^\circ\text{C}$, температура кипения: $184,13^\circ\text{C}$. Предельнодопустимые концентрации анилина в воздухе рабочей зоны составляет 3 мг/м^3 , в воде водных

объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,1 мг/дм³ [3].

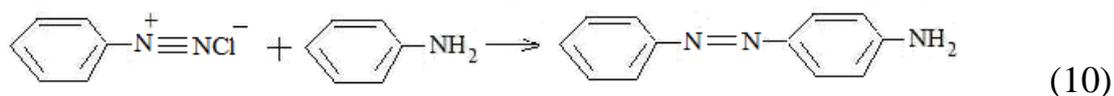
Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по ароматическому кольцу. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов. С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению с алифатическими аминами и даже с аммиаком.



С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок):



Также анилин участвует в реакциях диазотирования и азосочетания:



Водный раствор анилина от прибавления раствора хлорной извести или NaClO дает красно-фиолетовое окрашивание. В присутствии серной кислоты и бихромата калия анилин дает синее окрашивание, превращающееся в зеленое. Водный раствор анилина от прибавления водного раствора фенола и NaClO окрашивается в синий цвет; от прибавления соляной кислоты жидкость краснеет [57].

Анилин оказывает негативное воздействие на центральную нервную систему. Вызывает кислородное голодание организма за счёт образования в крови метгемоглобина, гемолиза и дегенеративных изменений эритроцитов. В организм

анилин проникает при дыхании, в виде паров, а также через кожу и слизистые оболочки. Всасывание через кожу усиливается при нагреве воздуха или приёме алкоголя.

При лёгком отравлении анилином наблюдаются слабость, головокружение, головная боль, синюшность губ, ушных раковин и ногтей. При отравлениях средней тяжести также наблюдаются тошнота, рвота, иногда, шатающаяся походка, учащение пульса. Тяжёлые случаи отравления крайне редки. При хроническом отравлении анилином (анилизм) возникают токсический гепатит, а также нервно-психические нарушения, расстройство сна, снижение памяти и т. д.

При отравлении анилином необходимо, прежде всего, удаление пострадавшего из очага отравления, обмывание тёплой водой, вдыхание кислорода с карбогеном. Также применяют кровопускание, введение антидотов (метиленовая синь), сердечно-сосудистые средства, вливания раствора поваренной соли с прибавлением 0,05 % соды, сернокислых солей [3,57].

1.3.2. Методы определения анилина

Способность анилина к окислению с образованием окрашенных продуктов послужила разработке множества спектрофотометрических методик его определения [58-60], включающие так же процедуры экстракционного концентрирования анилина [61-64]. Экстракционно-фотометрический метод [65-67] основан на диазотировании анилина азотисто-кислым натрием, реакции взаимодействия полученного диазобензола с α -нафтолом в щелочной среде и последующем определении окрашенного азосоединения при $\lambda = 490$ нм. Диапазон измерений находился в пределах 0,00008-0,015 мг/дм³.

Несмотря на то, что применение физических методов позволило повысить точность анализа и ускорить его выполнение, до настоящего времени широко применяются классические потенциометрические методы, основанные на титровании анилина в виде кислого водного раствора смесью бромата и бромида калия с образованием триброманилина или нитритом натрия с образованием

диазобензола. Находит применение также кулонометрическое титрование анилина [68].

Электрохимические методы определения: инверсионная, адсорбционная вольтамперометрия характеризуются низким пределом обнаружения, простотой и экспрессностью анализа, однако использование электрохимических методов определения анилина затруднено тем фактом, что поверхность стеклоуглеродных электродов и благородных металлов дезактивируется в результате необратимой адсорбции полимерных продуктов реакции. Однако, именно это стало наиболее востребованным в последние годы, главным образом потому, что продукт полимеризации электрохимической реакции (полианилин) находит применение в различных технологических областях, таких как электрохромные устройства [69], датчики [70], системы хранения заряда [71] или защита от коррозии [72]. Чтобы получить наиболее подходящий материал для каждого конкретного применения, физические, оптические, химические или электрохимические свойства полимер необходимо модифицировать, чему и посвящено немалое количество работ [73-78].

Наибольший интерес при рассмотрении работ по электрохимическому окислению анилина представляло описание механизмов этих процессов в зависимости от фонового электролита и материала электрода.

В работе [79] рассмотрена возможность определения анилина методом циклической вольтамперометрии на электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродах. Фоновый электролит 0,1 М водный раствор $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Модифицирование электрода проводили путем полирования торца СУЭ на суспензии $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ до зеркальной поверхности, с последующей электрохимической обработкой СУЭ в течение 20с в водном растворе 0,1 М КОН с добавлением ацетона (19:1). В указанных условиях авторы получали серию пиков при введении стандартного раствора анилина в интервале потенциалов от $-0,1$ до $+1,3$ В, характеризующих различными процессами. Авторами были выделены основные пики окисления анилина и пики, характеризующие наличие стадии адсорбции. Так анодный пик $E = 0,80$ В при повторной регистрации

незначительно уменьшается по величине и не имеет пары на катодной ветви можно считать, что он характеризует необратимый электрохимический процесс с передачей одного электрона и образованием радикала. А пики анодный $E = 0,37$ В и катодный $E = 0,30$ В можно отнести к одной окислительно-восстановительной паре, так как разность потенциалов находится в пределах $0,04 - 0,06$ В, и при увеличении скорости развертки потенциала и независимо от концентрации анилина в растворе отношение токов пиков приближается к единице.

При исследовании механизма электроокисления анилина на углеволоконных электродах в водных растворах метанола [80] показано, что анодный пик анилина обусловлен диффузионным процессом и высота пика зависит линейно от концентрации анилина в растворе. Метод циклической вольтамперометрии показал, что электропродуктом окисления анилина является «полианилин» со структурой, содержащей единицы *p*-хинондиимина. Высота аналитического сигнала продукта электроокисления анилина пропорциональна скорости развертки потенциала. Дополнительно было измерено сопротивление, электрические свойства пленки полианилина на углеродно-волокнистом электроде в различных условиях. В диапазоне $-0,2$ до $0,8$ В потенциалов, полианилин, покрываемый поверхность электрода очень устойчив и обладает относительно высокой электронной проводимостью и емкостью заряда. При потенциале положительнее $0,8$ В пленка полианилина подвергается окислительной деструкции, что приводит к уменьшению емкости заряда. Потери проводимости пленки наблюдается при потенциалах, отрицательнее $-0,2$ В (относительно каломельного электрода сравнения).

Результаты электрохимических и спектроскопических исследований окисления анилина в фосфатном буфере при $pH=5$ показали [81], что на начальной стадии окисления анилина происходит процесс димеризации, с образованием *p*-аминодифениламин. В качестве рабочего электрода использовали сферический электрод из поликристаллической платины Аналитический сигнал анилина наблюдали в области потенциалов $0,6-0,9$ В. Показано, что в буферном растворе гидролиз *p*-аминодифениламина проходит очень медленно и не приводит

к образованию п-бензохинона. Также показано, что образующийся в результате электроокисления анилина, п-аминодифениламин плохо растворим в водной среде. Происходит заполнение поверхности электрода димером, который может выступать в качестве активного центра для дальнейшего роста полимерной цепи.

Авторами [82] показана возможность управления процессом электрохимического окисления анилина на стеклоуглеродном электроде. Изучено, что добавление производных (орто-, пара-, мета-) сульфаниловой кислоты приводит к смещению потенциала восстановления катехола в отрицательную область и увеличение аналитического сигнала. Этот подход используется при разделении аналитических сигналов органических соединений, при их совместном присутствии и увеличению чувствительности метода. Что и было показано в работе. Для определения анилина часто мешают фенольные соединения, в качестве примера приведен 4-хлорфенол, который окисляется при потенциале +0,56В, в то время как анилин окисляется при потенциале +0,6 В, относительно каломельного электрода и при рН=7. Показано, что 4-хлорфенол (концентрацией 100 мкМ) в присутствии такого же количества катехола дает одинарный пик при потенциале +0,12 В, что соответствует сигналу восстановления продукта окисления катехола. Однако, при постановке эксперимента с анилином, выяснено, что образующийся продукт окисления катехол-анилин блокирует поверхность электрода и ток аналитического сигнала уменьшается, при повторном снятии вольтамперной кривой. Таким образом, при применении этого способа необходимо перед каждой съемкой протирать поверхность стеклоуглеродного электрода влажной фильтровальной бумажкой. Чувствительность данного метода, по отношению к анилину, от 2 до 80 мкМ (0,2-7,5 мг/л).

К настоящему времени природа продуктов электроокисления анилина изучена не полностью. Известно, что как в кислой, так и в щелочной средах в качестве промежуточных продуктов образуются радикалы, которые в кислой среде приводят к образованию преимущественно нерастворимых высокомолекулярных продуктов [83], а в щелочной среде процесс останавливается на образовании

димеров [81], если поверхность электрода не модифицирована веществом, способствующим росту молекулярной цепи.

1.4. Химические свойства, токсичность и методы определения гидразина

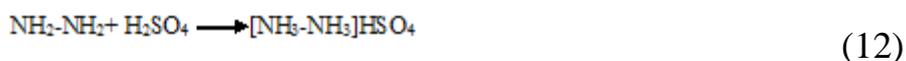
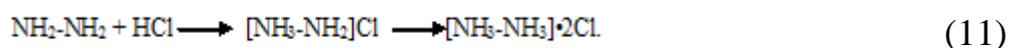
1.4.1. Химические свойства и токсичность гидразина

Гидразин (N_2H_4) представляет собой дымящуюся на воздухе жидкость с резким запахом, напоминающим аммиак. Он очень гигроскопичен, хорошо растворяется в воде, спиртах, аминах и других полярных растворителях; нерастворим в неполярных растворителях, поглощает углекислый газ, легко окисляется различными окислителями [84]. Гидразин кипит при температуре 114 °С. Высокая температура кипения свидетельствует о том, что в жидком состоянии молекулы гидразина ассоциированы за счёт образования водородных связей. Ассоциация гидразина в парах не наблюдается [85].

При температурах до 50 °С скорость разложения гидразина невелика, при температуре кипения она составляет 0,01 – 0,10 % в сутки, а при 250 °С достигает 10 % в минуту.

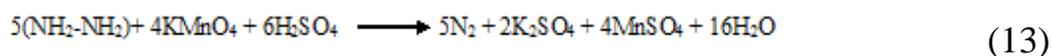
Соли гидразина бесцветны, почти все хорошо растворимы в воде. К числу важнейших относится сульфат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и гидрохлорид гидразина $N_2H_4 \cdot HCl$ [86]. Сульфат гидразина не растворим в этиловом спирте, а гидрохлорид растворим в этаноле и эфире.

Химические свойства гидразина определяются, во-первых, тем, что его молекула состоит из двух аминогрупп, обладающих слабо основными свойствами. В соответствии с этим гидразин как слабое основание может реагировать как с одной, так и с двумя молекулами одноосновной кислоты, например соляной:



Его реакция с серной кислотой приводит к гидразин-сульфату, который, как всякая соль, является твердым веществом, хорошо растворимым в воде.

Другая особенность гидразина - его сильнейшие восстановительные свойства, что вызвано как присутствием в его молекуле непрочной связи азот-азот, так и аномальной степенью окисления атомов азота (2^-). В качестве примера восстановительных свойств гидразина можно привести его реакцию с перманганатом калия, которую можно использовать для аналитического определения гидразина, как и реакции с некоторыми другими окислителями:



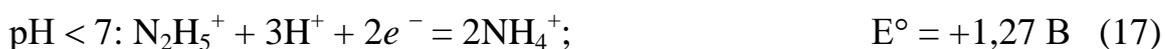
Гидразин восстанавливает также сильные окислители. Многие из этих реакций при проведении их в строго определенных условиях могут быть использованы для количественного определения гидразина. Водные растворы гидразина очень легко подвергаются окислению кислородом воздуха с образованием некоторого количества перекиси водорода в качестве начального продукта реакции. Поэтому при соприкосновении с воздухом разбавленные растворы гидразина легко подвергаются разложению [87].

Окислительно-восстановительные свойства гидразина сильно зависят от pH.

Гидразин как восстановитель:



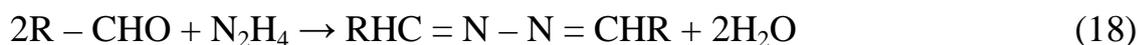
Гидразин как окислитель:



Восстановительные свойства гидразина ярче выражены в щелочной среде, а окислительные – в кислотной.

Присутствие свободной электронной пары, играющей определяющую роль в химии азота, существенно также и в случае гидразина. В водных растворах гидразин, также как NH_3 , дает щелочную реакцию; с сильными кислотами он дает «ониевые» соединения, проявляющие свойства катионных кислот. В рамках теории жестких и мягких кислот и оснований гидразин – жесткое основание [10].

Для обнаружения гидразина можно использовать наиболее специфичное его свойство образовывать окрашенные азины при конденсации с альдегидами:



Весьма чувствительна капельная проба на гидразин, предложенная Хассаном. В качестве реактива применяют 0,01 %-ный водный раствор гидрата перинафтиндантриона – 2,3,4. В микропробирку вносят одну каплю исследуемого раствора, две капли реактива и одну каплю цитратного буферного раствора и подогревают смесь. Появление красной окраски свидетельствует о присутствии гидразина в анализируемой пробе.

Метод обнаружения гидразина в воде основан на образовании молибденовой сини при восстановлении молибдата аммония гидразином в кислой среде. Предел обнаружения 10 мкг/л.

Ряд качественных реакций на гидразин основаны на его восстановительных свойствах. Однако их можно использовать для обнаружения гидразина только в отсутствие других восстановителей [85].

Гидразин и большинство его производных токсичны и относятся к первому классу опасности. При вдыхании пары гидразина действуют на носоглотку. Попадание гидразина на кожу приводит к различного рода дерматитам, в зависимости от индивидуальной восприимчивости [87].

При изучении токсических свойств гидразина показано:

1. Гидразин – высокотоксичное вещество, опасное при любых путях поступления в организм (ингаляционном, накожном, внутрижелудочном), способное вызывать в определённых условиях тяжёлую интоксикацию.

2. Смертельные концентрации паров гидразина составляют 1 – 2 мг/ дм³. Концентрации порядка 0,5 – 0,8 мг/ дм³ оказываются переносимыми, хотя и обуславливают выраженные нарушения функциональной деятельности организма [88].

Концентрация гидразина 0,0039 мг/дм³ переносится человеком 60 мин, концентрация 0,0091 мг/дм³ – 30 мин, 0,013 мг/дм³ – 10 мин. При лёгких интоксикациях наблюдается раздражение слизистых оболочек глаз и верхних

дыхательных путей. При средних – бронхит и токсический отёк лёгких, возбуждение, а затем депрессия, нарушение углеводной, жировой и антитоксической функции печени [89].

При длительном воздействии на организм паров гидразина (в малых концентрациях) может возникнуть хроническая интоксикация, проявлением которой является снижение массы тела, падение гемоглобина, нервные нарушения, морфологические изменения в лёгких, печени, почках. Концентрации паров гидразина, стоящие на пороге хронического действия, порядка $10\text{-}4 \text{ мг/дм}^3$.

Клиническая картина острого отравления гидразином характеризуется раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, верхних дыхательных путей и общим возбуждением, иногда сопровождающимся судорогами. Острое отравление вызывает затемнение сознания, желтуху, стоматит, нарушение сердечной деятельности, болезненность печени, рвоту. Смерть наступает на 15-ый день при явлениях уремии.

Гидразин и его пары резко раздражают кожу и слизистые оболочки человека и животных. После контакта с парами гидразина спустя 10 час возникает воспаление слизистых оболочек глаз, отёчность, нагноение, возможна временная слепота. Жидкий гидразин вызывает ожоги. Способность гидразина проникать в организм через неповреждённую кожу, вызывая тяжёлые и даже смертельные отравления, а также способность его оказывать резкое раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз делают необходимой защиту глаз от прямого попадания.

Гидразин проникает через кожу в жидком виде и в виде паров и быстро обнаруживается в крови. Частично выделяется с мочой в неизменном виде, частично в виде нестойкого соединения с эндогенными альдегидами.

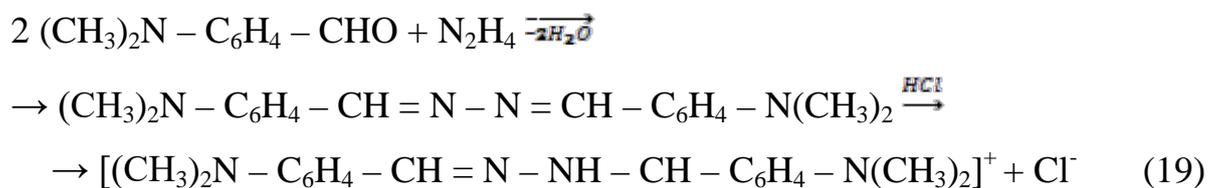
Предельно допустимые концентрации гидразина в воздухе рабочей зоны (ПДК рабочей зоны,) $0,1 \text{ мг/м}^3$ и в воде (ПДК в воде водоёма) $0,01 \text{ мг/дм}^3$ согласно санитарным нормам [3].

1.4.2. Методы определения гидразина

В литературе последних лет наблюдается повышенный интерес к проблеме определения гидразина в объектах окружающей среды с целью мониторинга. Однако, такой интерес не нашёл отражения в увеличении количества статей, публикуемых в отечественных журналах по аналитической химии. Большое внимание уделено определению производных гидразина: метилгидразина, 1,1-диметилгидразина (НДМГ – несимметричный диметилгидразин), 1,2-диметилгидразина, ароматических гидразинов [91-93].

В настоящее время развиваются инструментальные физико-химические методы определения гидразина: спектрофотометрические, хроматографические, электрохимические.

Наиболее распространёнными методами определения малых количеств гидразина являются фотометрические методы [85]: спектрофотометрия и фотоколориметрия. Гидразин определяют с помощью п-диметиламинобензальдегида, который при взаимодействии с гидразином образует соединение, окрашивающее жидкость в оранжево-жёлтый цвет:



Интенсивность окраски в известных пределах пропорциональна концентрации гидразина.

Данный метод используется при анализе воздуха рабочих зон, определении гидразина во взрывных смесях и крови [89]. Методики определения гидразина и его замещённых в виде продуктов конденсации с ароматическими альдегидами (гидразонов) описаны в [85, 95, 96].

Авторы патента [97] предлагают способ экспрессного определения гидразина в водных растворах, основанный на извлечении его из водного раствора в виде гидразона в газовую фазу с применением метода газовой экстракции с последующим детектированием гидразина в воздухе линейно-

колористическим методом, т. е. с применением индикаторных трубок, обычно применяемых для определения гидразина в воздухе производственных помещений. Метод заключается в том, что в анализируемую пробу добавляют раствор формальдегида, затем гидроксид натрия и дибутилфталат при их массовом соотношении 1: /0,0005-0,001/:/0,3-0,4/:/0,01-0,05/ соответственно и в приборе Полежаева отдувают гидразон воздухом при скорости 0,5-1,0 л/мин, при температуре 10 - 40°C, и определяют гидразин в газовой фазе. Введение в раствор формальдегида создает условия для образования гидразона, летучесть которого из водного раствора гораздо выше, чем у гидразина, что способствует повышению чувствительности способа (0,1 мг/л), дибутилфталат при этом гасит пенообразование и также способствует отдувке гидразона. На стадии детектирования гидразина могут быть использованы и другие методы анализа: фотоколориметрия, кулонометрия, метод газовой хроматографии и др..

Предложено определение следовых количеств гидразина методами газовой хроматографии соответствующих пиразолов [85].

Авторы патента [98] предлагают метод удаления следовых количеств гидразина в объектах высокой чистоты. Контроль удаления гидразина предлагается осуществлять методом жидкостной хроматографии. Диапазон определяемых концентраций составляет 1,0 – 10 мг/дм³.

В работе [99] исследовались условия хемосорбционного концентрирования гидразина и его замещённых из воздушной среды трубками, содержащими силикагель с иммобилизованным 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном, и последующего определения с диодно-матричным детектированием методом ВЭЖХ. Степень извлечения гидразина составила 98 %. Предел обнаружения без учёта концентрирования после десорбции для гидразина составил 0,01 мг/м³.

Реакция электроокисления гидразина может быть положена в основу методов кулонометрии, хронопотенциометрии, потенциометрии, вольтамперометрии.

1.4.3. Вольтамперометрические методы определения гидразина

Вольтамперометрическое определение гидразина основано на его электроокислении до азота по следующей реакции [100]:



Электроокисление гидразина возможно на многих электродных материалах. Используются металлические электроды из никеля, титана, золота, платины, палладия, серебра, электроды из углеродных материалов.

Потенциал электроокисления гидразина зависит от природы материала электрода и состояния его поверхности. Разность потенциалов электроокисления гидразина на разных металлах может достигать 1 В. На углеродных материалах перенапряжение гидразина велико. По данным [85] пик окисления гидразина на графите появляется в области потенциалов $+0,6 \approx +0,8$ В или $+1,1 \approx +1,2$ В (в зависимости от условий), в статье [100] указывается, что пик гидразина на графитово-эпоксидном композите наблюдался при 0,45 В.

Процесс окисления гидразина является необратимым, поэтому разработки новых методик электрохимического определения сводятся к получению новых электродов или использованию медиаторов с целью достижения электрокаталитического эффекта – увеличения скорости передачи электрона, уменьшения перенапряжения электроокисления [101, 102], что даёт возможность количественного определения гидразина, а также увеличения чувствительности определения, т.е. отношения сигнал/помеха [103].

Проводится множество исследований электрокаталитических свойств модифицированных электродов. Новые электроды получают путём модифицирования металлических, углеродных, кристаллических, композитных и других электродов. Используют различные органические и неорганические материалы, такие как: золото [104], платина [105, 106] палладий [107], родий [108], серебро [109], никель [110], углеродные нанотрубки [101, 110, 111], гексацианоферраты рутения [112], меди/кобальта [113], никеля, железа, родия [114], гидроксид кобальта [115], производными пирокатехина [110, 116],

антрахинона [114], о-аминофенол [59], ацетилферроцен [117]. Показано использование некоторых органических веществ в качестве медиаторов процесса электроокисления гидразина: карминовая кислота [118], ализарин [119], пирогаллоловый красный [120].

Модифицирование электродов проводят различными способами: с помощью физической адсорбции модификатора на поверхности электрода, иммобилизации модификатора с образованием ковалентной связи, иммобилизации биокомпонентов, включения модификатора в полимерную плёнку [108]. Электроды часто модифицируют электрохимическим способом – методом циклической вольтамперометрии наносят модификатор на поверхность подложки путём многократного циклирования. Также используют химическую модификацию, тепловые и другие методы изменения и модифицирования поверхности электрода.

В таблице 3 приведены пределы обнаружения гидразина и диапазоны определяемых концентраций, полученные методами электроанализа с использованием стеклоуглеродных электродов, модифицированных различными способами:

Таблица 3 – Предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций гидразина на различных модифицированных электродах

Модификатор или медиатор	Фон, рН	Диапазон конций, мкМ	ПО, мкМ	Метод	Ссылка
Производные пиридина	0,1 М ф.б. рН 8,0	1,0 – 1050	0,5	Ампер-ия	3
Полипиррол-Au	ф.б. рН 7,0	1,0 – 7500	0,2	ДИВ	23
Полиэтилен-диоксипиррол-Pd	0,1 М ф.б. рН 7,4	0,1 – 500	0,04	Ампер-ия	25
Производные пирокатехина	0,1 М ф.б. рН 7,0	50 – 500 0,5 – 1000	2,0 0,5	ЦВА Ампер-ия	29
Производные антрахинона	0,1 М ф.б. рН 2,0	0,2 – 10	0,14	ДИВ	33
Пирокатехин фиолетовый	0,1 М ф.б. рН 7,5	10 – 12000	—	ЦВА	35
о-аминофенол	0,1 М ф.б. рН 9,0	2,0 – 20	0,05	ЦВА, Ампер-ия	36
Карминовая кислота	0,1 М ф.б. рН 8,0	5,0 – 800	3,0 0,03	ВА ДИВ	38
Ализарин	0,1 М ф.б. рН 6,0	10 – 800	4,6	ВА	39

Пирогаллоло-вый красный	у.б. рН 9,0 0,15М КСl	5,0 – 500	1,98	ВА	40
Гематоксилин	0,1 М ф.б. рН 7,0	2,0 – 122,8	0,68	Ампер-ия	41
Ферроцен-дикарбоновые кислоты	рН 10,0	40 – 1000 10 – 200	26 6,4	ЦВА ДИВ	42
Куркумин	ф.б. рН 8,0	2,0 – 44	1,4	Ампер-ия	43
Комплекс кобальта (II)	0,1 М ф.б. рН 7,0	0,3 - 70	0,1	КВВ	44
Наночастицы Au	0,1 М ф.б. рН 5,0	0,1 - 1000 10,0 – 100,0	0,04 3,07	КВВ Ампер-я	45
AgAu	0,1 М ф.б. рН 8,0	0,005 - 2050	0,00437	Хроно-ия	46
Наночастицы CuO	0,1 М NaOH рН 13,0	50 – 2500 25 - 1660	20 12	Ампер-ия ДИВ	47

П р и м е ч а н и е – ф.б. – фосфатный буферный раствор, у.б. – универсальный буферный раствор, ПО – предел обнаружения, Ампер-ия – амперометрия, ВА – вольтамперометрия, ЦВА – циклическая ВА, ДИВ – дифференциально-импульсная ВА, КВВ – квадратно – волновая ВА, Хроно-ия- хроноамперометрия.

Определения проводят в основном в фосфатных буферных растворах с различными значениями рН от 2 до 10. Также, используют такие фоновые электролиты, как серная кислота, гидроксид натрия, ацетатный буферный раствор, универсальный буферный раствор, нитрат калия, хлорид калия, хлорид натрия и другие. В работе [120] исследовалось влияние типа фонового электролита и ионной силы на электроокисление гидразина на СУЭ методом прямой вольтамперометрии. Было показано, что определение гидразина возможно, как в фоне фосфатного буферного раствора, так и в фоне солей нитрата калия и хлорида калия, причём последняя соль предпочтительнее. Влияние концентрации хлорида калия на появление пика окисления гидразина не обнаружено.

В работах [104, 118, 120] отмечается, что вольтамперометрическому определению гидразина в водных растворах не мешают ионы: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CO_4^{2-} , цитрат-ион, тартрат-ион, ЭДТА, глюкоза, фруктоза, лактоза в 1000-кратном избытке, а мешающее влияние ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} устраняется путём добавления в анализируемый раствор ЭДТА.

В статье [121] авторы показали возможность применения электрохимической обработки стеклоуглеродного электрода с целью уменьшения

перенапряжения электроокисления гидразина и увеличения чувствительности электрода к определяемому веществу. На необработанном стеклоуглеродном электроде очень высокое перенапряжение гидразина, появляется широкий пик электроокисления гидразина в районе +0,98 В относительно каломельного электрода. Электрохимическая обработка электрода заключалась в поочерёдном приложении к нему положительного и отрицательного потенциалов в течение некоторого времени. Причём такую обработку можно проводить как в растворе фонового электролита, так и в присутствии гидразина. В работе использовалась трёхэлектродная электрохимическая ячейка с каломельным электродом сравнения и платиновой проволокой в качестве вспомогательного электрода. В качестве фонового электролита использовался буферный раствор, состоящий из 0,1 М KNO_3 и 0,01 М Na_2HPO_4 , доведённый до pH 7 с помощью 0,015 М HNO_3 . Сначала проводили анодную поляризацию при +1,75 В в течение 5 мин, затем катодную при -1,2 В в течение 10 мин. На обработанном электроде анодной волна остаётся широкой и необратимой, но пик сдвигается к потенциалу +0,22 В. Результатом электрохимической обработки стало уменьшение перенапряжения электроокисления гидразина на обработанном стеклоуглеродном электроде, появление чёткого пика, который можно использовать в качестве аналитического сигнала при определении гидразина. На электрохимически обработанном стеклоуглеродном электроде пик окисления гидразина появлялся в области +0,1–+0,5 В в зависимости от концентрации гидразина в электрохимической ячейке.

Ряд работ посвящён исследованию электроокисления гидразина на металлических электродах [85, 122, 123]: на никеле, кобальте, железе, титане [124], меди, серебре, золоте [125], платине [126], палладии. Катализатором электроокисления в данном случае служит материал электрода. Особенностью электроокисления гидразина на металлических электродах является: использование преимущественно щелочных фоновых электролитов для анализа, появление пика гидразина при отрицательных значениях потенциала (относительно хлоридсеребряного электрода), значительное влияние состояния

поверхности используемого индикаторного электрода и возможность адсорбции гидразина на поверхности металлов [85, 126].

Авторы патента [127] предлагают способ инверсионного вольтамперометрического определения гидразина с использованием ртутного плёночного электрода (серебряная подложка). В качестве вспомогательного и электрода сравнения используют хлоридсеребряные электроды. В качестве фонового электролита используют раствор 0,1 М хлорида калия. Способ инверсионного вольтамперометрического определения гидразина в водном растворе заключается в концентрировании его в ртутной фазе индикаторного электрода при потенциалах $-1,45 \div -1,7$ В в течение 60 – 120 с при продувке раствора инертным газом и последующего измерения сигнала окисления гидразина из амальгамы. Технический результат изобретения – увеличение чувствительности измерения концентрации гидразина, а также повышение точности измерения. Однако при этом используется токсичный ртутный электрод. Оценку содержания гидразина в анализируемом растворе проводят методом добавок. Для проверки правильности определения гидразина были использованы методы амперометрического титрования с платиновым индикаторным электродом по току восстановления йода и фотометрии по реакции с п-диметиламинобензальдегидом. Диапазон определяемых концентраций составляет $2,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

1.4.3.1 Механизм электроокисления гидразина на твердых электродах

При прямом вольтамперометрическом определении гидразина аналитическим сигналом является пик на анодной вольтамперной кривой, обусловленный реакцией электроокисления гидразина.

Гидразин может окисляться до различных продуктов. В водных растворах гидразин преимущественно окисляется до азота [85]:



Реакция окисления гидразина до азота термодинамически наиболее вероятна:



При окислении до азота гидразин проявляет высокую восстановительную способность, стандартный потенциал реакции имеет низкое отрицательное значение.

Электроокисление гидразина является сложной многостадийной реакцией, зависящей от различных факторов и осложнённой побочными химическими реакциями. Изучение механизма показало, что данный процесс существенно зависит от природы фонового электролита и материала и состояния рабочей поверхности индикаторного электрода [101, 85, 122, 128], однако установить точный механизм окисления гидразина представляет весьма сложную задачу, поскольку сложно определить промежуточные частицы, образующиеся в процессе электроокисления. На это указывает Коровин Н.В. в монографии [85] и ряд исследователей [104, 111, 119].

Уменьшение числа электронов, приходящихся на одну молекулу гидразина, ниже четырёх вызывается побочными химическими или электрохимическими реакциями.

Данные по электроокислению гидразина на углеродных материалах противоречивы. Одни авторы считают, что электроокисление гидразина может идти только после модификации их поверхности, а другими показано, что анодный процесс протекает и на необработанных углеродных материалах [122]. Авторы [104] указывают на то, что на немодифицированном стеклоуглеродном электроде наблюдается пик окисления гидразина при 0,65 В. Но из-за большого перенапряжения пик нельзя использовать в качестве аналитического сигнала, поэтому предлагается электрод модифицировать.

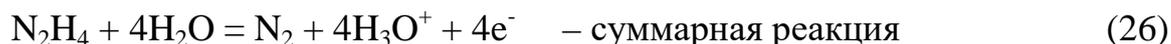
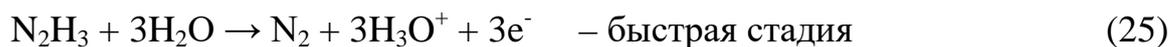
В статьях, посвящённых созданию новых электродов для определения гидразина, большое внимание уделено изучению механизма электроокисления гидразина – определению стадийности процесса и лимитирующей стадии. Используя различные методы электрохимии (циклическая вольтамперометрия, кулонометрия, метод вращающегося дискового электрода и др.), рассчитывают

количество электронов, участвующих в реакции окисления гидразина, коэффициент диффузии, числа переноса, константу скорости реакции. На основании расчётов делают выводы о механизме электроокисления.

При малых концентрациях кинетика электроокисления гидразина контролируется стадией диффузии вещества к поверхности электрода. Предельный диффузионный ток линейно растёт с увеличением концентрации гидразина, что является необходимым условием для его количественного определения по методу стандартных добавок.

Кинетику электрохимических процессов можно изучить, исследовав зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала [129]. Прямая зависимость тока пика от скорости развёртки говорит о кинетике, контролируемой поверхностными явлениями, т.е. стадией адсорбции определяемого вещества на поверхности электрода [126]. Такой тип кинетики возможен в случае развитой поверхности металлических электродов (поликристаллические электроды, металлические электроды с нанесённой чернью одноимённого металла). Прямая зависимость тока пика от квадратного корня скорости развёртки потенциала свидетельствует о кинетике, полностью контролируемой стадией диффузии [129 – 131].

Процесс электроокисления гидразина многостадийен, однако, обычно выделяют только две стадии. Авторы [59] предложили механизм электроокисления гидразина в 0,1 М фосфатном буферном растворе с рН 9 на стеклоуглеродном электроде, модифицированном плёнкой о-аминофенола:



С данным механизмом соглашается ряд авторов [106, 112, 116, 59, 128], которые также считают, что первая стадия электроокисления гидразина является скоростьюопределяющей с переносом одного электрода, за ней следует быстрая стадия с переносом трёх электродов, в целом в процессе принимают участие четыре электрона.

Необходимо отметить, что быстрая стадия с переносом трёх электронов также не является элементарной.

Некоторые авторы [101, 108, 128] ограничивают свои исследования определением лимитирующей стадии с переносом одного электрона, и не приводят доказательств четырёхэлектронного процесса электроокисления.

Другие авторы [104] считают, окисление гидразина идёт через образование радикал-иона $N_2H_4^{\cdot+}$. Реакция образования $N_2H_4^{\cdot+}$ является скоростью лимитирующей, а другие образующиеся частицы нестабильны.

Авторы [111], предлагают механизм электроокисления гидразина до гидраксиламина с переносом двух электронов:



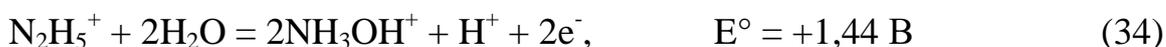
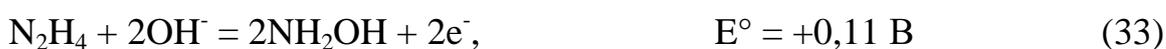
Суммарное уравнение реакции:



Исследования проводились с использованием стеклоуглеродного и керамического углеродного электродов, модифицированных углеродными нанотрубками в фосфатном буферном растворе с рН 7.

Zare H. и сотр. [111, 132], также считают, что электроокисление гидразина является 2-электронным процессом.

С точки зрения термодинамики, гидразин не может окисляться до гидроксиламина, поскольку стандартные электродные потенциалы данной реакции как в кислой среде, так и в щелочной имеют особенно высокие положительные значения:



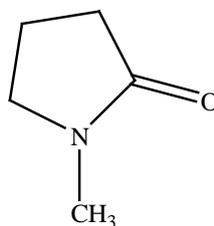
Поэтому образование гидроксиламина при окислении гидразина маловероятно. Уменьшение числа электронов до двух при окислении гидразина

вероятно говорит о протекании побочных процессов и значительном их влиянии на процесс электроокисления [85].

1.5. Химические свойства, токсичность и методы определения метилпирролидона

1.5.1. Химические свойства и токсичность метилпирролидона

Метилпирролидон (1-метил-2-пирролидон; N-метил- γ -бутиролактam, М-пиррол, N-метил-2-пирролидинон), C_5H_9NO , структурная формула которого: [133-135]



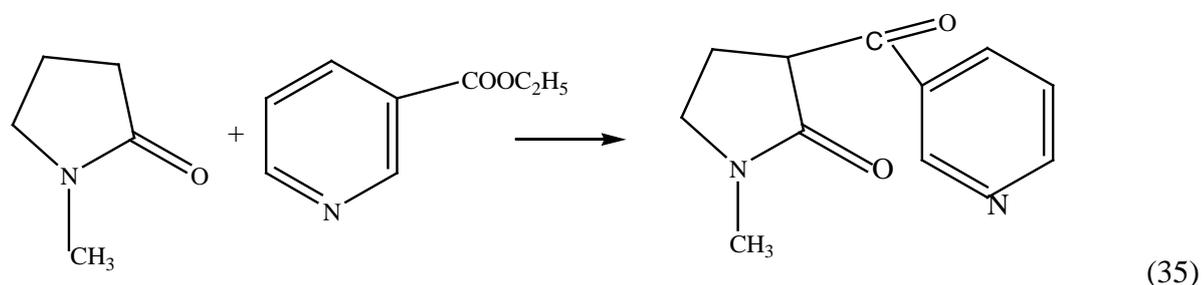
Мол.м. 99,13г/моль [136], температура кипения: 202°C, температура плавления: -24°C, относительная плотность (вода = 1): 1.03, растворимость в воде: очень хорошая.

Метилпирролидон разлагается при разогреве или при сжигании с образованием токсичных паров, в том числе оксидов азота, монооксида углерода. Агрессивно в отношении легких металлов, резины, пластика. Метилпирролидон не взрывчатое вещество, на воздухе спонтанно не воспламеняется. Однако, это – топливо, способен поддерживать горение.

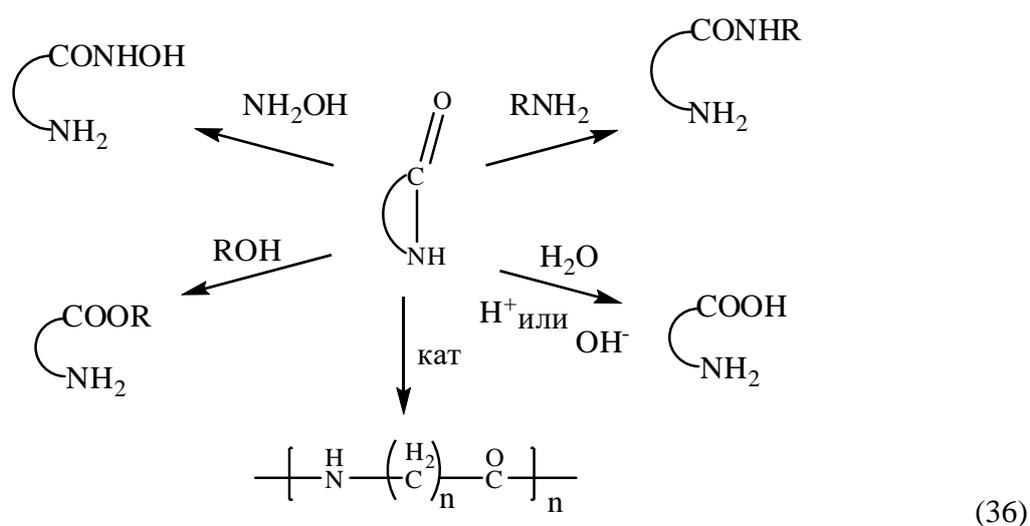
По химическим свойствам типичный представитель N-алкилированных лактамов. Он также принадлежит к классу биполярных растворителей, которые включают также диметилформамид, диметилацетамид и диметилсульфоксид. В нейтральных средах лактамное кольцо устойчиво, в водных растворах NaOH или в конц. HCl гидролизуется в γ -(N-метиламино) масляную кислоту [134].

Метилпирролидон смешивается с водой и растворителями такими как, этил ацетат, хлороформ, бензол и низшими спиртами, кетонами. Обладает слабыми

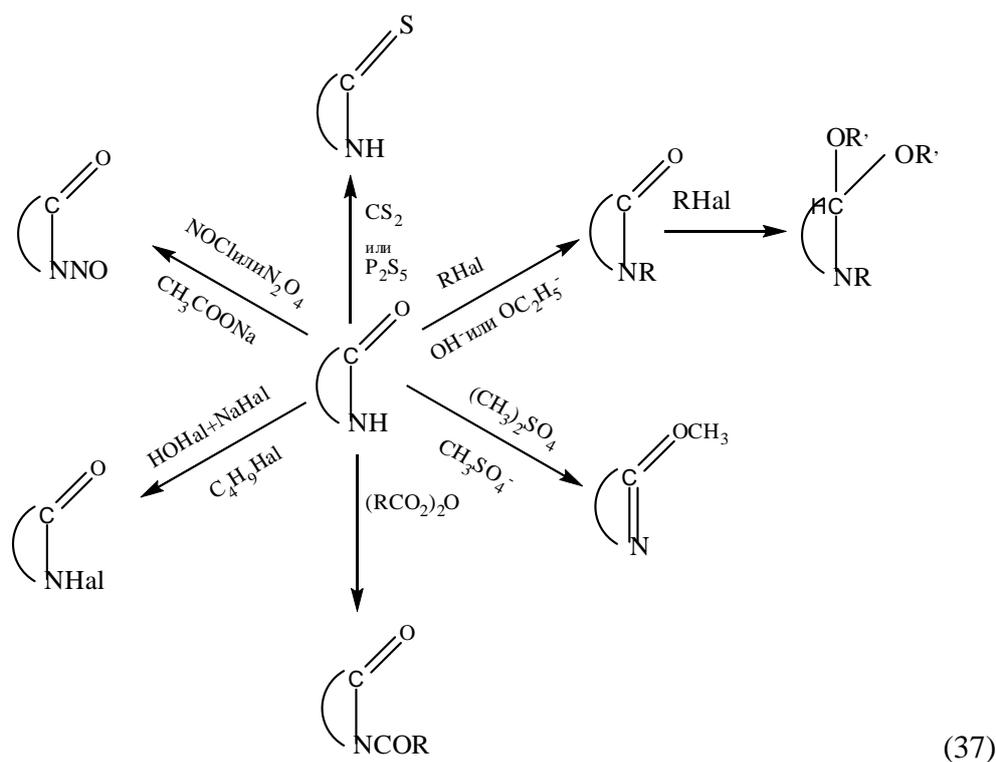
основными свойствами, образует гидрохлорид с $T_{пл.}$ 80-88 °С; конденсируется в присутствии этилата натрия с низшими алкиловыми эфирами никотиновой кислоты, образуя (2-оксо-1-метил-3-пир-ролидинил)-3-пиридилкетон:



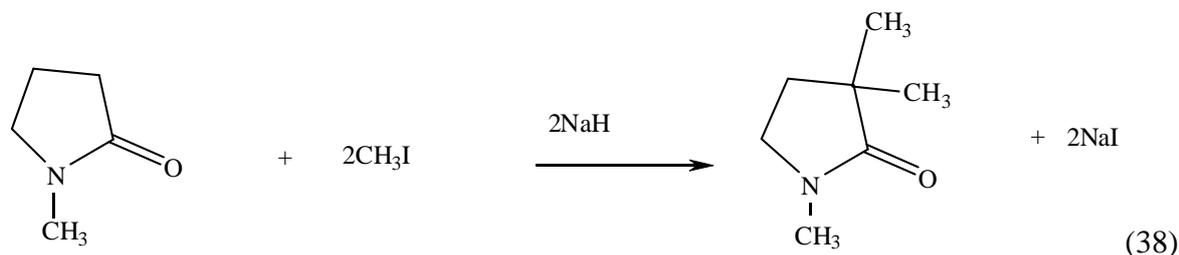
По химическим свойствам лактамы во многом подобны амидам карбоновых кислот, химические превращения лактамов могут происходить с раскрытием или без раскрытия цикла. К первой группе реакций относятся кислотный и щелочной гидролиз, взаимодействие с аминами и гидроксиламином, алкоголиз, полимеризация



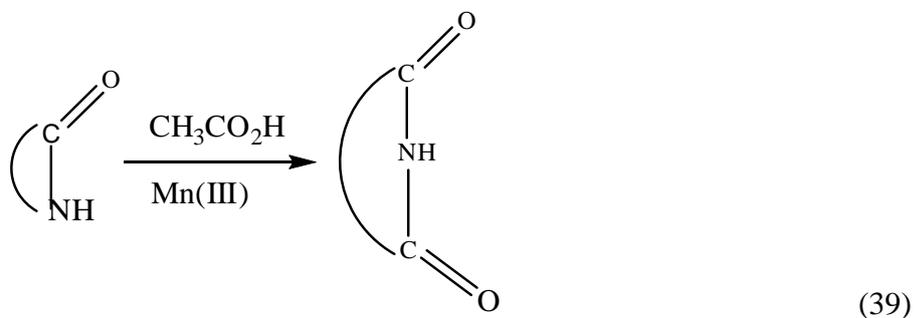
Лактамный цикл не раскрывается в реакциях алкилирования, ацилирования, галогенирования, нитрозирования и при различных превращениях, в которых участвует карбонильная группа, например:



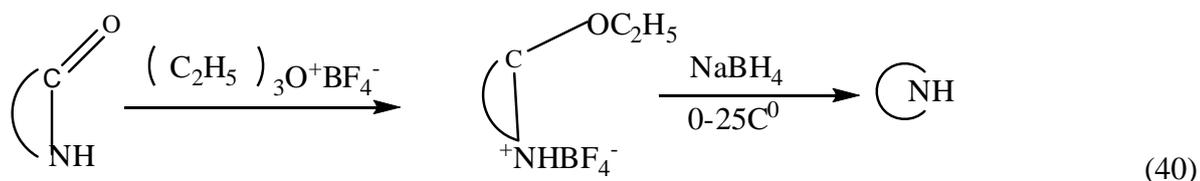
Лактамы, замещенные по атому N, алкилируются по соседнему с карбонильной группой атому C, например:



При окислении пероксидисульфатами, органическими надкислотами или H_2O_2 в присутствии ионов переходных металлов лактамы превращаются в циклические имиды, например:



Под действием различных восстановителей (AlH_3 , BH_3 , LiAlH_4 и др.) лактамы превращаются в циклические амины, при восстановлении NaBH_4 необходимо предварительно превратить амидную группу в соль O-этиллактама



Качественная реакция на метилпирролидон образование с PtCl_4 в кислой среде оранжевых кристаллов с $t_{\text{пл.}} = 100^\circ\text{C}$ (безводные кристаллы имеют $t_{\text{пл.}} = 110^\circ\text{C}$) [134].

Все производные пиррола взаимодействуют с п-диметиламинобензойным альдегидом в присутствии спирта с образованием соединения красного цвета [137].

Авторами работы [138] было установлено, что метилпирролидон с водой образует гетероассоциаты $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Метилпирролидон главным образом используется как растворитель для экстракции в нефтехимической промышленности, как химически активная среда в полимерных и неполимерных химических реакциях, как средство для снятия краски, в производстве микроэлектроники. Он также используется как средство в пигментах, красках, чернилах и в инсектицидах, гербицидах, и фунгициде. Метилпирролидон используется в фармацевтической промышленности, в промышленности косметических препаратов [135].

Широко используется в качестве осветителя нефтяных смазочных масел и смол, керосина, вазелина, парафина; осадитель в производстве поливинилхлоридного волокна; диспергирующее средство для минеральных и органических пигментов в производстве лаков и в процессе крашения [134]. Метилпирролидон и его производные используют как промежуточное соединение для синтеза агрохимических, текстильных нужд, пластификаторов, стабилизаторов.

Токсичность метилпирролидона проявляется в том, что при попадании внутрь может вызвать аспирацию легких с риском возникновения химического воспаления легких. Повторный и длительный контакт с кожей может вызвать дерматит. Исследования на животных показывают, что вещество, возможно, оказывает токсическое действие на репродуктивную функцию человека [139].

Предел допустимой концентрации (ПДК) метилпирролидона в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлена 0,5 мг/м³ [3].

1.5.2. Методы определения метилпирролидона

Существует не много методов определения метилпирролидона. Основываясь на химические свойства метилпирролидона и лактамов в целом для его определения можно применить классические методы, такие как, потенциметрическое определение [140], броматометрическое титрование [141], амперометрическое титрование [144] или метод Сиггя и Шталя [145], когда по той или иной причине прямое титрование амидов оказывается невозможным.

Методика, описанная в [140] основана на потенциметрическом титровании с поляризованным микроплатиновым электродом в среде HCl раствором вольфрамфосфорной кислоты. Диапазон определяемых концентраций 0,4 – 65 %. Вольфрамфосфорная кислота в кислой среде обратимо восстанавливается на платиновом электроде и за счет того, что она является лучшим осадителем ряда растворимых органических соединений, авторы использовали вольфрамфосфорную кислоту как реагент для осадительного потенциметрического титрования под током. Титрование проводили до постоянного потенциала.

Стехиометрическое соотношение в реакции вольфрамфосфорной кислоты с метилпирролидоном равно 1:3, что находится в соответствии с общепринятыми представлениями об основности вольфрамфосфорной кислоты, которая является трехосновной кислотой. Наиболее резко потенциал индикаторного электрода изменяется уже при концентрации порядка 0,0054 М вольфрамфосфорной кислоты и токе 0,3 мкА. Величина $pPP = 3,5$. Предполагаемое взаимодействие вольфрамфосфорной кислоты с метилпирролидоном происходит по схеме:



где B^{n+} - протонированная форма метилпирролидона;

A^{m-} - гетерополианион вольфрамфосфорной кислоты.

Бромат-бромидные растворы можно применять для анализа органических ненасыщенных, ароматических и гетероциклических соединений, вступающих с бромом в реакции присоединения или замещения [141]. Метод броматометрии основан на титровании раствором бромата калия. В кислых растворах бромат-ион восстанавливается до бромида:



и, как показывает значение стандартного потенциала пары $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ($E_0=+1,45\text{В}$), является сильным окислителем. Фактор эквивалентности KBrO_3 , исходя из уравнения реакции (42), равен $1/6$, а $M(1/6 \text{ KBrO}_3)=167,01/6=27,84\text{г}$ [142].

Титрование проводят в кислой среде в присутствии HCl или H_2SO_4 , способствующих мгновенному выделению Br_2 . Во избежание потерь свободного брома титрование, как правило, проводят при комнатной температуре, а иногда и при 0°C . В особых случаях медленно протекающих реакций прибегают к нагреванию титруемого раствора до $40-70^\circ\text{C}$. Для ускорения реакции также в титруемый раствор добавляют катализаторы: сульфат марганца или ртути (II), молибдат натрия и другие [143].

Многие органические основания можно определять амперометрическим титрованием с ртутным капельным электродом посредством фосфорновольфрамовой кислоты или кремневольфрамовой кислоты [144]. Возможная методика определения следующая: навеску образца (50 мг) разбавляют водой и добавляют соляную кислоту до концентрации $0,25 \text{ н}$. (в 20 мл.). Титрование проводят при $-0,4\text{В}$ $0,01\text{М}$ раствором фосфорновольфрамовой или кремневольфрамовой кислоты с капельным ртутным катодом и анодом – слоем ртути на дне. Ошибка определения $\pm 2 \%$.

Метод Сиггия и Шталя [145] основан на восстановлении амидов в амины с использованием алюмогидрида лития:



Образующийся амин отгоняют из реакционной смеси с водяным паром и титруют. Сначала предполагали, что амин можно оттитровать прямо в реакционной смеси и что при этом будут наблюдаться два перехода: при титровании сильного основания (гидроксида металла) и при дальнейшем титровании более слабого основания — амина. Однако полученные таким способом результаты оказались завышенными, вероятно, потому, что гидроксид алюминия не столь сильное основание, как предполагали первоначально, поэтому предложено было восстановление дополнить перегонкой с водяным паром.

Как можно видеть из данных таблицы 4, методом, основанным на восстановлении, определяются многие амиды. Были определены первичные, вторичные и третичные амиды низкомолекулярных кислот и жирных карбоновых кислот, а также бифункциональные амиды. Кроме того, определяли циклический амид (метилпирролидон).

Таблица 4 - Результаты определения амидов методом, основанным на их восстановлении и отгонки аминов [145].

Соединение	Найдено	
	%	% по N
Бутирамид	95,4 97,2	97,1
N-метилпирролидон	98,2 98,1	97,8
Ацетамид	100,6 100,8	99,8
Пропионамид	100,8 100,3	100,4

Известен способ ИК-спектроскопического метода определения метилпирролидона [146]. Авторами были исследованы модельные смеси метилпирролидона, приготовленные на цетане. Последний использовался в качестве «чистой» углеводородной матрицы, не содержащей примесей азотсодержащих соединений, способных исказить получаемые результаты при определении малых (<0,01 %) концентраций метилпирролидона. Метод довольно трудоемок. Крайне малая интенсивность полосы поглощения добавки при ее содержании менее 0,01 % не позволяют использовать известный закон Бэра для

построения калибровочного графика и проведения анализа с высокой точностью. Поэтому в данной работе использовались алгоритмы факторного анализа, реализованные в программном обеспечении Spectrum Quant+ производства компании Perkin Elmer. Калибровочная модель строилась с использованием метода дробных наименьших квадратов PLS1. Для исключения влияния на результаты анализа дрейфа базовой линии в расчетах использовалась первая производная от снятых спектров [146].

Основным и распространенным методом анализа N-метилпирролидона является газохроматографический анализ. В России разработан государственный стандарт по газохроматографическому методу анализа метилпирролидона в маслах [147]. Сущность метода заключается в экстрагировании метилпирролидона из образца продукта гептаном и водой с последующим хроматографическим исследованием водной вытяжки.

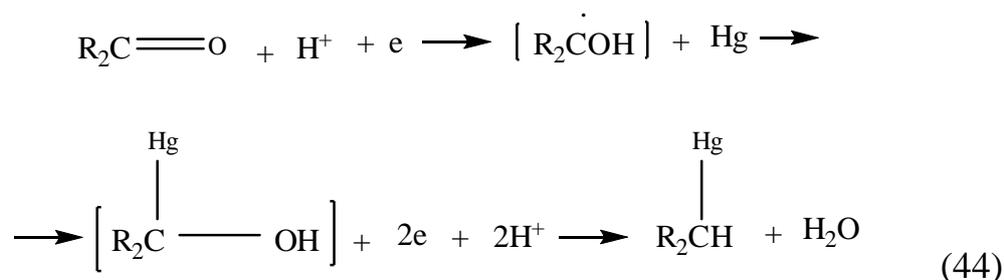
Определение Метилпирролидона в воде и сточных водах с использованием твердофазной экстракционно-газовой хроматографией-масс-спектрометрией представлен авторами следующих статей [148,149]. Самый низкий предел обнаружения составляет 0,05 мг/л. Метод прост, быстр, точен и эффективен, имеет высокую чувствительность и хорошую воспроизводимость.

Возможность определять низкие концентрации вещества, вплоть до миллионных долей представлены в [150].

Изучены общие электрохимические свойства гетероциклических соединений, которые за счет своей разнообразности дают на вольтамперограммах волны, занимающие практически весь диапазон потенциалов. При электровосстановлении гетероциклических соединений на электроде претерпевают изменение либо сами гетероциклы, либо связанные с ними электрохимически активные функциональные группы. Некоторые гетероциклические соединения способны окисляться на твердых электродах. Однако наиболее широко в вольтамперометрии используются волны их восстановления, а также каталитические волны водорода на ртутном электроде [151].

Гетеропарафиновые (то есть полностью насыщенные) гетероциклические соединения, как правило, сами по себе не обладают способностью к электрохимическому восстановлению на ртутно-капающем электроде – их активность может быть обусловлена расщеплением сильно поляризованных одинарных связей гетероцикла, каталитическим влиянием гетероцикла на электрохимическое выделение водорода или восстановлением электрохимически активных функциональных групп боковой цепи. Связь C=O расщепляется при значительно отрицательных потенциалах, как правило выше -1,0 В.

Электрохимическое восстановление кетонов или альдегидов в кислом растворе на катодах из ртути приводит к образованию ртутьорганического соединения:



МП при электрохимическом восстановлении в среде 5% H₂SO₄ образует бис-циклопентилртути [152].

1.6. Методы установления механизма электроокисления органических веществ на твердых электродах

Для установления механизма электропревращения исследуемого вещества в электрохимии применяют приемы, основанные на установлении обратимости реакции, определения количества электронов, участвующих в потенциалопределяющей реакции, определения схемы реакции электропревращения вещества, наличие диффузионных процессов и т.п.

1.6.1 Критерии обратимости электродного процесса:

1. $|E_p/2 - E_p| = 2.218 \frac{RT}{nF}$ (отдельно катодная или анодная вольтамперометрия)
2. Разница потенциалов катодного и анодного пиков на циклической вольтамперограмме:

$$E_a - E_k = 2.22 \frac{RT}{zF} = \frac{0.058}{z} \quad (45)$$

3. Соотношение высот анодного и катодного пиков $I_a/I_k = 1$,
Данное уравнение можно использовать также для оценки количества электронов для обратимого процесса [153].

$$E_o = E_{1/2} - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \quad (46)$$

1.6.2 Критерии необратимости электродного процесса

1. Смещение анодных и катодных пиков друг относительно друга. При изменении V в 10 раз ≈ 30 мВ при 25°C
2. Линейная зависимость тока пика от $V^{1/2}$ (подобно обратимому процессу)
3. Зависимость E_p от \ln линейна.
4. $|E_p - E_p/2| = (1.857RT/anF) = 47.7/an$, мВ
5. Соблюдение прямолинейных Тафелевских зависимостей.

1.6.3 Методы расчета числа электронов

1. По разнице потенциалов катодного и анодного пиков на циклической вольтамперограмме для обратимых процессов
2. Из уравнения зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала с использованием уравнения Шевчика-Рэндлса

$$I_p = 2.72 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A V^{1/2} C^0, \text{ где} \quad (47)$$

A – площадь электрода, V – скорость развертки потенциала.

3. Из уравнения прямой зависимости тока пика от логарифма из скорости развертки потенциала с использованием уравнения

$$E_n = RT/nF \cdot \lg(w) \quad (48)$$

Также, из этой зависимости делают вывод об обратимости процессов. Для обратимых процессов тангенс угла наклона прямой должна быть равна 2 [154].

4. Из уравнения зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала с использованием уравнения Шевича-Рэндлса для необратимых процессов, в которых учитывается число переноса, определяемое из уравнения Тафеля [155]:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot [(1-\alpha) \cdot n_\alpha]^{1/2} \cdot S \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot w^{1/2} \quad (49)$$

1.6.4 Установление характера электродного процесса и лимитирующей стадии [156]

Возможны четыре варианта двухступенчатого процесса:

1. СС-процесс – две последовательно протекающие химические стадии. Общая скорость такого процесса зависит от относительных величин констант скорости отдельных стадий и от концентрации вещества, за которым ведется контроль.

2. ЕЕ-процесс – две последовательно протекающие электрохимические реакции. Кинетика такого процесса зависит от относительных величин константы скорости прямых реакций, которые в свою очередь зависят от потенциала электрода. Они могут проявляться в виде одностадийной многоэлектронной реакции.

3. СЕ-процесс – включает стадии обоих типов. Причем первая стадия может представлять собой химическое равновесие, влияние которого зависит от скоростей обеих химических реакций – обратной и прямой.

Критерии СЕ-процесса: 1. Потенциал анодного пика сдвигается с увеличением скорости развертки. 2. Ток пика перестает быть пропорциональным $w^{1/2}$, либо отношение тока пика к $w^{1/2}$ из w уменьшается с повышением скорости развертки. 3. Отношение токов пика анодного к катодному превышает 1.

4. ЕС-процесс – похож на указанный выше СЕ-процесс. Если химическая реакция следует за стадией переноса электрона, то:

1) Потенциал последующего пика сдвигается с увеличением скорости развертки, тогда как на первый пик изменение скорости развертки не влияет.

2) Отношение тока первого по ходу поляризации пика к корню квадратному из скорости развертки для обратимого процесса не меняется с изменением скорости развертки, тогда как высота последующего пика при малых скоростях развертки больше зависит от скорости химической реакции, чем при высоких скоростях развертки.

3) Отношение токов анодных и катодных пиков для обратимого процесса растет, стремясь к единице, с увеличением скорости развертки, если катодный пик является первым по ходу прямой поляризации.

Трехстадийные процессы:

Большинство из возможных трехстадийных процессов возможно проанализировать только как двухстадийные процессы, т.к. две стадии одного и того же типа, меняя условия эксперимента, различить весьма трудно.

Поэтому выделяют отдельно один тип трехстадийного процесса:

ЕСЕ-процесс – химическая стадия протекает между двумя электрохимическими. Анализ таких процессов основан на том, что скорости электрохимических стадий являются функцией потенциала электрода, тогда как скорость химической реакции почти не зависит от него.

1.6.5 Доказательства адсорбции

1. Если восстанавливаемое вещество не адсорбируется, а продукт реакции адсорбируется на поверхности электрода достаточно сильно, то наблюдается появление адсорбционного предпика, ток которого определяется скоростью образования свободной поверхности электрода. Потенциал такого предпика положительнее потенциала электропревращения основного вещества [плэмбек].

2. Из зависимости тока пика от скорости изменения потенциала. Если наклон прямой в координатах $\lg I - \lg w$ превышает величину 0,5, характерную для

диффузионного процесса, то факт адсорбции можно считать установленным [157].

1.7. Фотокаталитические системы в процессах разрушения органических загрязнителей

1.7.1. Система «Раффа-фентона»

Пероксид водорода часто используют для окисления органических веществ. Разложение пероксида водорода экзотермично, катализируется некоторыми металлами переменной валентности (железо, медь, марганец, кобальт, цирконий) и их солями. При УФ-облучении пероксид водорода усиливает эффективность разложения органических веществ за счет того, что он образует ОН-радикалы, действующие как сильные окислительные агенты. Эти радикалы имеют небольшое время жизни, реагируют со всеми органическими соединениями и могут быть получены различными путями. Одним из источников гидроксил-радикалов является циклическая реакция Раффа-Фентона (система $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФО}$), в ходе которой происходит непрерывное фотовосстановление солей Fe^{3+} до Fe^{2+} и генерация ОН-радикалов [158]:



В ряде работ [159-161] проводилось окисление *фенола* пероксидом водорода в присутствии Fe(II) . Так, исследователи [159] заметили, что рН раствора снижается, при этом окислившееся железо (Fe^{3+}) выпадает в осадок, и более 90% фенола окисляется в течение 10 мин. В патенте РФ [160] предложено проводить очистку сточных вод от фенола, используя в качестве источника

железа катализатор Fe-монтмориллонит. Оптимальное мольное соотношение H_2O_2 :фенол составляет 7,5:1. При этом степень очистки раствора от фенола за 20 минут составляет 99,8%. Однако более глубокое окисление фенолов, по мнению авторов [161], при концентрациях $<100\text{мг/дм}^3$ и pH раствора 3-4 достигается применением H_2O_2 совместно с УФ-излучением (система Раффа-Фентона). При этом в качестве катализаторов использовали также порошкообразные или гранулированные железо, медь и марганец.

В работе [162] исследовалась возможность окисления *анилина* с использованием реактива Фентона ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$). Были установлены оптимальные условия 98% удаления 800 мг/дм^3 анилина: pH=3,5, содержание Fe^{2+} 2,8 ммоль/дм³, содержание H_2O_2 28 ммоль/дм³, температура 35°C.

Деградацию анилина с реактивом Фентона в электрохимических условиях изучали авторы [163-165]. Так, в работе [163] исследовали разрушение анилина в $0,05\text{ М Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при pH=3 и 40°C при электро-Фентон процессе и пероксикоагуляции при постоянном токе 20 А. H_2O_2 образовывался на катоде при электролизе. В присутствии $1\text{ ммоль/дм}^3 \text{ Fe}^{2+}$ разрушается 61% анилина через 2 часа. При пероксикоагуляции с железным анодом удаляется более чем 95% загрязнителей. При сравнении электро-Фентон процесса и соответствующего фотокаталитического процесса исследователями [164] было обнаружено, что разрушение анилина происходит быстрее при УФ-облучении и увеличивается при добавлении суспензии TiO_2 , однако при длительном облучении наблюдается обратный эффект.

Пероксид водорода обладает целым рядом технологических преимуществ. Основным из них является возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентраций, температур и pH. Не менее важна высокая селективность окисления различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса. Данное обстоятельство обычно позволяет минимизировать затраты на реагенты. Другим преимуществом применения пероксида водорода является его относительно высокая стабильность в отличие от других окислителей, сравнительная простота аппаратного оформления процесса. Особо

следует отметить, что применение пероксида водорода не приведет к вторичному загрязнению воды продуктами разложения реагента и то, что остаточная концентрация пероксида водорода способствует процессу последующей аэробной, биологической очистки, а в природных водах пероксид водорода, в отличие от хлора, играет положительную роль.

1.7.2. Ферриоксалатные системы

Реакция Раффа-Фентона (система $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФО}$) является хорошим источником ОН-радикалов, но поскольку для успешного функционирования данной системы необходимо достаточно жесткое и дорогостоящее УФ-излучение в области 200-280 нм и приходится использовать кислые растворы во избежание гидролиза ионов Fe^{3+} , в последнее время для разрушения органических веществ предложено использовать ферриоксалатную систему, состоящую из растворимого комплекса железа в слабокислых или нейтральных растворах. Кроме того, данная система позволяет расширить диапазон активирующего излучения до видимой (420 нм) области спектра.

Механизм фотолиза ферриоксалата был изучен авторами [166]:



В литературе последних лет имеются сведения об эффективности ферриоксалат-ионов как фотокатализаторов в процессе очистки водных растворов от органических загрязнителей. Так в ряде работ [166-172] проведено сравнение эффективности деградации устойчивых органических веществ в процессах гомогенного и гетерогенного катализа.

В работе [168] исследован процесс очистки воды от таких загрязнителей, как фенол и трихлорэтилен путем сравнения трех способов: $(\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2)/\text{УФ}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ и $\text{TiO}_2/\text{УФ}$. Методом масс-спектрометрии с селективной мембраной показано, что фенол разрушается в 10 раз быстрее в процессах

гомогенного фотокатализа, причем одинаково эффективно для обеих систем. Трихлорэтилен же успешно деградирует только при использовании ферриоксалата, медленнее - в случае процесса Раффа-Фентона и еще медленнее для $\text{TiO}_2/\text{УФ}$.

Авторами статьи [169] изучалась фотодеградация чистого фенола и содержащегося в сточных водах с помощью ферриоксалата и H_2O_2 . Результаты показали, что за 10 минут облучения чистого фенола наблюдается 96% удаления $0,002$ моль/дм³ фенола. Однако концентрация общего органического углерода (ТОС) составила всего 17% при 40-минутном облучении раствора. Для сточной воды: 91% удаления и 32% ТОС за 40 минут. Степень деградации органического углерода увеличивается добавлением в систему $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ диоксида титана TiO_2 , тогда 32% ТОС наблюдается за 60 минут и для чистого фенола ($0,002$ моль/дм³). А исследователям [170] удалось добиться 100% удаления и 85% ХПК фенола, содержащегося в сточных водах ($180\text{--}733$ мг/дм³), за 1 час при соблюдении следующих условий: $\text{pH}=7$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{фенол} = 1,5$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{Fe}^{3+} = 15$ и $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{фенол} > 5$.

Разрушение 4-хлорфенола в работе [171] проводилось также при помощи системы $\text{УФ}/\text{ферриоксалат}/\text{H}_2\text{O}_2$, и были подобраны следующие условия: $\text{pH}=2,7\text{--}3$, концентрации $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ и H_2O_2 равны 10 и $0,072$ ммоль/дм³ соответственно, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{Fe}^{3+} = 3:1$. Минерализация 100 мг/дм³ 4-хлорфенола была достигнута за 20 минут.

В работе [173] для деградации фенола использовали систему $\text{УФ}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2$, и были подобраны следующие условия: $\text{pH}=4,5$, $m_{\text{Si-N:Fe}}=0,1$ г., $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)=0,01\text{M}$ и $\text{C}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})=0,02\text{M}$. Эта система эффективна позволяет добиться 100% удаления фенола ($V=20$ мл, $C=5,3 \cdot 10^{-4}\text{M}$) за 15 мин.

Для разрушения красителей авторы работы [172] создали полностью гетерогенную ферриоксалатную систему – они синтезировали катализатор Fe-C-TiO_2 механическим смешением анатаза TiO_2 с FeC_2O_4 при нагревании до $500\text{--}800$ °С в потоке аргона. Высокая скорость разрушения красителей была показана на Fe-C-TiO_2 под действием УФ с добавлением H_2O_2 .

В работах [174, 175] для деградации анилина использовали ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), УФ/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ и УФ/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2$, и лучшие результаты показала система УФ/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2$. Были подобраны следующие условия: $\text{pH}=3,5$, $0,003 \text{ M FeSO}_4$, $0,01 \text{ M H}_2\text{O}_2$ и $0,02 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (т.е. отношение $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1 : 4 : 6$). Эта система удаляет более чем 99% 40 мг/дм^3 анилина за 10 минут.

Таким образом, совместное использование ферриоксалатных систем с пероксидом водорода под действием УФ облучения является наиболее перспективным методом для удаления фенола. Чтобы подобрать оптимальные условия деградации фенола в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа, было решено провести сравнительный анализ каталитической активности различных железосодержащих материалов.

1.7.3. Фотокатализаторы на основе полупроводниковых оксидов

Впервые фотокатализ с использованием полупроводников для деградации органических загрязнителей был проведен Пруденом и Оллисом в 1983 году. С тех пор этот процесс – один из главных объектов изучения среди окислительных процессов.

Принцип гетерогенного фотокатализа основывается на активации полупроводникового материала (CdS , TiO_2 , ZnO , WO_3 и др.) под действием излучения определенной длины волны. Эта активация достигается поглощением фотонов полупроводниковой частицей, обладающих достаточной энергией, чтобы переместить электрон с валентной зоны в зону проводимости, создавая «дырки» в валентной зоне, которые будут действовать как места окисления [176].

В последнее время для удаления органических веществ в водных растворах используют различные катализаторы [177-184]: ZnO , TiO_2 , TiSiO_3 , MnO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , CdO , CdS , Al_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 и другие.

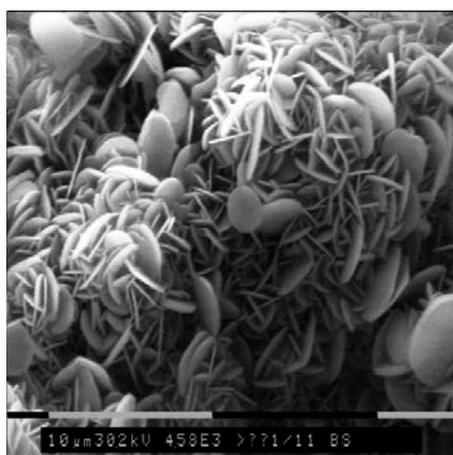
Согласно Альфано и соавторам [177], TiO_2 в форме анатаза – самый используемый материал при фотокаталитической обработке воды вследствие его устойчивости к фотокоррозии, доступности, каталитической способности и цены.

1.7.4. Характеристика катализаторов для разрушения органических веществ

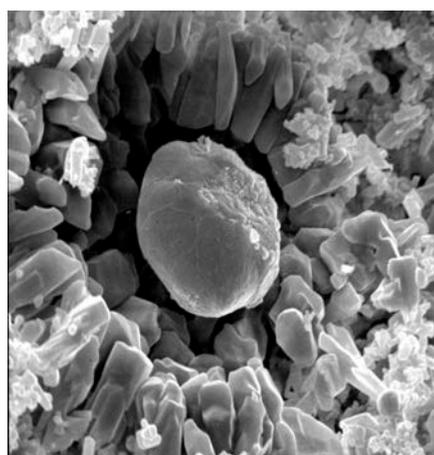
1.7.4.1 Нитриды кремния и бора

Данные материалы синтезированы в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Композиты получены азотированием ферробора и ферросилиция. Кроме фаз основных компонентов – нитрида бора (BN) и нитрида кремния (β - Si_3N_4), образцы содержат не вступившие в реакцию азотирования фазы ферробора (FeB , Fe_2B) и ферросилиция (FeSi), а также фазы продуктов горения – железа (Fe), борную кислоту (H_3BO_3). Нитриды кремния представляют собой сероватые прочные непористые материалы, а нитриды бора – черные порошки с размером частиц 200-630 мкм.

Морфологические особенности продуктов горения ферросилиция и ферробора в азоте изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе PHILIPS SEM 515 с приставкой для микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ЭМ-125. Величину удельной поверхности композиционных материалов определяли методом БЭТ на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе Tristar II.



а)



б)

Рис.1 Электронно-микроскопическое изображение частиц: а) нитрида бора; б) нитрида кремния [185].

Таблица 5 – Фазовый состав и удельная поверхность композиционных материалов Si-N-Fe и B-N-Fe

Образец	Фазовый состав	$S_{уд}, м^2/г$
593	$\beta-Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y$	2.75
528	$\beta-Si_3N_4, TiN, Fe, Fe_xSi_y$	3.22
693	$\beta-Si_3N_4, AlN, Fe, Fe_xSi_y$	2.69
496	$\beta-Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y$	4.32
Б 154	BN, Fe, FeB + Fe ₂ B, Fe ₃ C	6.90
Б 35	BN, Fe, FeB + Fe ₂ B	3.25
Б 90	BN, Fe, FeB + Fe ₂ B	4.30
Б 92	BN, Fe, FeB + Fe ₂ B, H ₃ BO ₃	2.45

В таблице 5 представлены результаты исследования фазового состава и удельной поверхности композитов. Кроме фаз основных компонентов – нитрида бора (BN) и нитрида кремния ($\beta-Si_3N_4$), образцы содержат не вступившие в реакцию азотирования фазы ферробора (FeB, Fe₂B) и ферросилиция (FeSi), а также фазы продуктов горения – железа (Fe), карбида железа (Fe₃C), борную кислоту (H₃BO₃). В композициях Si-N-Fe (образцы 528, 693) также присутствуют фазы нитридов титана (TiN) и алюминия (AlN). Все исследуемые материалы имеют небольшую удельную поверхность (2–7 м²/г).

В результате ранее проведенных на кафедре аналитической химии Томского государственного университета исследований была обнаружена высокая каталитическая активность железосодержащих композитов на основе нитридов кремния и бора [186], а также торфов, модифицированных ионами Fe [187], в процессе деградации щавелевой кислоты. Установлено, что активность материалов обусловлена образованием фотоактивного ферриоксалата, который образуется в обрабатываемом УФ светом модельном растворе щавелевой кислоты при перемешивании в присутствии исследуемых материалов. Предполагаемый механизм подтвержден методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

1.7.4.2 Цеолиты (хонгурин, пегасин)

Цеолиты – это гидратированные материалы алюмосиликата, имеющие структуры с внутренними и внешними площадями поверхности до нескольких сотен м²/г и проявляющие катионообменные свойства; известен 41 тип естественных цеолитов. К природным относятся такие минералы, как шабазит

(CaNa₂)[Si₂AlO₆]₂6H₂O, стильбит (Na₂Ca)[Si₆Al₂O₁₅]6H₂O, натролит Na₂[Si₃Al₂O₁₀]2H₂O и другие. В России разведано 6 месторождений цеолитов: на Сахалине (Лютогское), на Дальнем Востоке (Чугуевское), в Якутии (Хонгуруу), в Кузбассе (Пегасское) и в Забайкалье (Шивертуйское и Холинское) [188].

В данной работе использовались цеолиты хонгуриин (Хонгуруу) и пегасин (Пегасское месторождение). Хонгурином называют горную породу, состоящую из минералов клиноптилолит-гейландитового ряда (70-90%), кварца, полевых шпатов, обломков кремнистых пород, биотика, кальцита, вулканического стекла и глинистых минералов. Содержание цеолитов в породе 70-98% [189]. Роль противоионов в хонгуриине выполняют ионы Na⁺, в пегасине – Ca²⁺ и Mg²⁺, которые не фиксированы в определенном месте в решетке. Природные цеолиты обладают постоянными отрицательными зарядами в своих кристаллических структурах, что делает их подходящими для модификации катионами Fe³⁺, это превращает их в эффективный сорбент различных веществ из сточных вод.

Цеолиты используются в промышленности для очистки питьевых вод, осушки и очистки газов, промежуточных и конечных продуктов органического синтеза в системах катализа, для сорбции токсичных веществ в жидких и газовых средах, сорбции радионуклидов, в качестве добавки при производстве цемента, бумаги, удобрений, дезодорирования животноводческих помещений и др.

Отмечена адсорбционная способность цеолитов к воде, метанолу, CO₂, O₂, SO₂, H₂S, NH₃, N₂, крупным органическим молекулам [188].

Природные цеолиты были предоставлены Томским институтом торфа. Хонгуриин зеленовато-голубого цвета, пегасин - коричневого цвета. Пегасин был модифицирован железом (III) путем обработки исходного образца 0,5 М раствором FeCl₃ до полного его насыщения. Затем пегасин промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Fe³⁺ (с SCN⁻ ионами).

Постановка задачи.

Таким образом, проведя детальный литературный обзор существующих на данный момент методов определения органических загрязнителей (фенола, анилина, гидразина, метилпирролидона), ясно, что данному вопросу уделяется большое внимание в литературе, что говорит об актуальности проблемы. При этом большое количество работ посвящено не только определению указанных веществ с целью контроля их содержания в водах, но и методам их разрушения и очистки вод. Но с другой стороны, существующие методы имеют ряд недостатков (высокая стоимость методов и специфических реагентов, не имеющих производства в России, не стандартное аппаратное сопровождение анализа и т.п.). При этом изученная литература по электроокислению органических веществ, можно сделать вывод, что процессы, происходящие на электроде в ходе прохождения реакции, зависят от многих факторов. При создании новой методики определения органических веществ необходимо детальное изучение механизма его электрохимического окисления, опираясь на уже полученные результаты ранее, и апробация разработанных методик для контроля за содержанием органических загрязнителей в процессах их фотокаталитического разрушения.

2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Оборудование, электроды и реактивы

При проведении научных исследований использовали универсальные вольтамперометрические анализаторы типа СТА (ООО «ИТМ», Томск) и типа ТА-7 (ООО НПП «Томьаналит», Томск) совмещенные с компьютером. Анализатор содержит три электрохимические ячейки с возможностью установки 3-х электродов, УФ-лампу, систему подачи азота, для барботирования растворов, возможность перемешивания раствора за счет вибрации электродов. Программное обеспечение анализатора позволяет проводить регистрацию вольтамперограмм в различных режимах: постоянноточковый, дифференциально-импульсный, ступенчатый, квадратно-волновой, накопительный, позволяющие выбрать оптимальные рабочие условия получения аналитического сигнала определяемого вещества.

Облучение растворов длинами волн ультрафиолетового диапазона проводили с использованием ртутно-кварцевой лампы ДРЛ мощностью 80Вт.

Озонирование растворов выполняли с использованием озонатора типа «ТА Озон» (Томск).

Спектрометрию в инфракрасном диапазоне проводили на ИК-спектрометре типа Nicolet6700 FT – IR приставка НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Спектры поглощения получали на спектрофотометре УФ-видимой области типа «Evolution 600» (производитель Varian, Австралия), подключенному к персональному укомпьютеру. Данный спектрофотометр предназначен для измерения коэффициента пропускания или оптической плотности твердых, жидких и газообразных проб различного происхождения в диапазоне длин волн 190 – 900 нм и максимальной скоростью сканирования 3000 нм/мин.

Флуориметрические измерения проводили с использованием спектрофлуориметра СМ 2203 (ЗАО "Солар", Минск). Спектрофлуориметр

позволяет проводить измерения спектров возбуждения, испускания, синхронных, поляризации, температурных, квантового выхода, поглощения жидких и твёрдых образцов. Спектральный диапазон 200-820 нм.

Электронно-микроскопические фотографии поверхности электрода получены с помощью оптического микроскопа "Миклид-6" ("Ломо", г. Санкт-Петербург), с объективами ахроматической коррекции.

Электролитическая ячейка представляла собой стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15-20 см³. В качестве электрода сравнения при определении органических загрязнителей использовали хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl.

В качестве рабочего (индикаторного) электрода использовали стеклоуглеродный (СУЭ), ртутно-пленочный (РПЭ) и золото-графитовый электроды (ЗГЭ).

Стеклоуглеродный электрод представляет собой стеклоуглеродный стержень ($S_{\text{пов-ти}} \sim 8-10 \text{ см}^2$), запрессованный во фторопластовый держатель. Перед проведением анализа и после выполнения исследовательских работ поверхность СУЭ протирали фильтровальной бумажкой, смоченной в спирте. Процедура проводилась с целью очистки электрода от остатков анализируемых веществ, адсорбированных на его поверхности.

Для изготовления золото-графитового электрода (электрода, модифицированного золотом), золото наносили на торцевую поверхность электрода электролизом раствора AuCl_3 с концентрацией 1 г/дм³ при заданном токе, позволяющем стабилизировать количество золота на электроде независимо от сопротивления электрохимической ячейки. Количество золота на электроде задавалось временем электролиза $t=180\text{с}$.

Ртутно-пленочный электрод представляет собой серебряный стержень, запрессованный во фторопластовый держатель. Пленку ртути наносили на серебряный стержень путем опускания рабочей части электрода в металлическую ртуть на 2-3 с, после чего ртуть растирали смоченной

фильтровальной бумагой. Хранить приготовленные электроды следует в бидистиллированной воде.

2.1. Приготовление растворов

Обычно метод вольтамперометрии требует особые условия к чистоте посуды и растворов, использование бидистиллированной воды подготовленной специальным образом. Для приготовления стандартных и фоновых растворов в данной работе использовали бидистиллированную воду по ГОСТ 6709.

Растворы стандартных веществ готовили растворением навески, отобранной с точностью 0,0002 г, в стеклянной мерной посуде. Для приготовления использовали химические реактивы марки ч.д.а., ос.ч. и х.ч.

Растворы N-метил-2-пирролидона с концентрацией 1,0, 0,1 и 0,01 моль/дм³ готовили последующим разбавлением водой в мерных колбах вместимостью 50,0 мл; 100,0 мл и мерных пробирках емкостью 10,0 мл.

Раствор гидразина с концентрацией 0,1 г/дм³, 1 г/дм³, 10 г/дм³ готовили из соли гидразина солянокислого.

Растворы гидрохинона и пирокатехина с концентрацией 2 мг/дм³ для спектрофотолюминесцентного анализа были приготовлены растворением навески в бидистиллированной воде или в 0,003 М NaOH.

2.2. Методика эксперимента

Для выбора оптимальных условий получения аналитического сигнала определяемого органического вещества исследовали тип электрода, фоновый электролит, область и скорость развертки потенциала путем получения вольтамперных кривых в режиме постоянноточковой вольтамперометрии.

Для установления механизма формирования аналитического сигнала определяемых соединений мы применили комплексный подход, сочетающий методы электрохимии и спектроскопии. Спектрально-люминесцентный метод является одним из наиболее чувствительных методов, позволяющих определять флуоресцирующие органические соединения с концентрацией

10^{-6} М и ниже. Во многих случаях по изменениям в спектрах люминесценции после воздействия на среду можно судить о превращениях, которые происходят с аналитом в результате электрохимической [171], фотохимической [172] или иной реакции, например, об окислении, восстановлении и разложении. Моделируя и предполагая возможные механизмы, путем сравнения со спектрами флуоресценции известных соединений, можно доказать природу образующихся продуктов при ВА анализе.

Методика включала следующие операции.

- Съемка циклических вольтамперограмм, из вида которой делали вывод об обратимости и характере реакции, проводили расчет количества электронов, участвующих в реакции окисления.
- Исследование влияния скорости развертки потенциала на ток и потенциал анодных сигналов веществ путем построения зависимостей: функции тока $I_p/w^{1/2}$ от скорости изменения потенциала (w , мВ/с), зависимости $E_p - \ln(w)$, зависимости $\lg I/(I_{пр}-I)$ от E . По виду зависимостей делали вывод об обратимости и стадийности (схема) реакции. Экспоненциальный характер зависимости $I_p/w^{1/2} - w$ свидетельствует о схеме ХЭ (СЕ) (химическая–электрохимическая стадия). Прямолинейное уменьшение функции анодного тока по мере увеличения скорости наложения потенциала свидетельствует о протекании процесса по ЭХЭ-схеме (электрохимическая - химическая – электрохимическая стадии) [155, 156].
- Расчет электронов, участвующих в реакциях по уравнениям Шевчика-Ренделса для обратимых и для необратимых реакций.
- Съемка спектров фотолюминесценции исходных растворов и растворов после электрохимического окисления в ячейке прибора, содержащих продукты реакций (раствор истощения, раствор растворения и пр.).

Раствор истощения -это исходный раствор, в котором проводили накопление ОВ, т.е. фоновый раствор и аликвота определяемого органического вещества, Методика получения раствора с продуктом окисления органических веществ (раствор растворения) следующая: из раствора истощения проводили многократное (не менее 10 раз) электрохимическое накопление вещества на

электрод. После чего, в другой кварцевый стаканчик с чистым фоном проводили многократное (не менее 10 раз) электрорастворение накопленного вещества.

Для установления продукта электроокисления проведены спектрально-люминесцентные исследования растворов на разных этапах анализа.

3. ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛПИРРОЛИДОНА

Известен гостированный газохроматографический метод определения метилпирролидона, который распространяется на масла базовые и предполагает экстрагирование метилпирролидона из образца гептаном и водой с последующим хроматографическим исследованием водной вытяжки. В литературных источниках не найдено других методов определения метилпирролидона. Задачей данной работы было установить возможность определения метилпирролидона более простыми и доступными методами либо вольтамперометрическим методом.

3.1. ИК-спектроскопия как метод идентификации метилпирролидона

Для установления характеристических сигналов метилпирролидона на ИК-спектре, его 1 %-ный раствора готовили на этиленгликоле.

Спектры снимали на Nicolet 6700 на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Результаты исследований представлены ниже на рисунке 1.

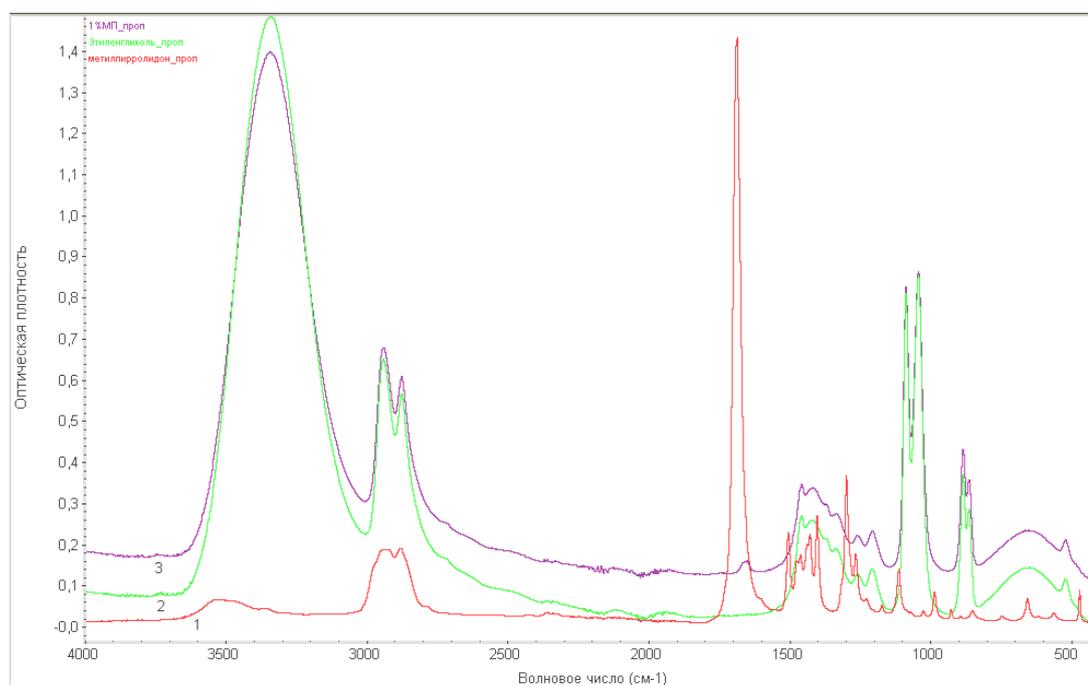


Рисунок 1 – ИК – спектры растворов метилпирролидона и этиленгликоля:
1 - N-метилпирролидон 100%; 2 – Этиленгликоль безводный; 3 - 1% N-метилпирролидон, приготовленный на этиленгликоле

Из литературных данных известно, что характеристический сигнал для N-метилпирролидона находится в области 1700 см^{-1} [146] что мы и видим из рисунка 1. Спектр этиленгликоля в характеристической области для N-метилпирролидона не имеет сигнал. А на спектре 1% N-метилпирролидона, приготовленный на этиленгликоле сигнал появился, таким образом можно качественно устанавливать наличие метилпирролидон в растворах на основе этиленгликоля, но только при высоких концентрациях.

3.2. Вольтамперометрические методы определения метилпирролидона

3.2.1. Определение метилпирролидона методом вольтамперометрии на фоне муравьиной кислоты

Известно, что муравьиная кислота является фотоактивным веществом для удаления кислорода при вольтамперометрическом анализе [190].

В качестве рабочего электрода использовали ртутно-пленочный электрод, электрод сравнения - хлорид серебряный электрод (KCl насыщ.).

В кварцевый стаканчик помещали 10 мл фонового электролита 0,5М HCOOH и снимали фоновую линию. В области потенциалов от 0,0 В до минус 1,0 В, где ожидается сигнал метилпирролидона, присутствует волна растворенного кислорода, поэтому раствор предварительно облучали УФО в течении 240с. Далее в раствор вносили аликвоту стандартного раствора метилпирролидона объемом $0,5 \text{ см}^3$, при этом его концентрация в ячейке составила $C_{\text{N-МП}}=0,001 \text{ моль/л}$ ($0,1 \text{ г/дм}^3$) и снимали вольтамперную кривую. Сигнал метилпирролидона получен при $E = -0,3\text{В}$. Ток пика возрастал после введения добавок стандартного раствора метилпирролидона.

Условия проведения анализа следующие:

Обработка раствора- 30 с при $E= 0,20 \text{ В}$

Очистка электрода - 30 с при $E= 0,20 \text{ В}$

Накопление - 60 с при $E=0,10 \text{ В}$

Успокоение - 2 с при $E= 0,10 \text{ В}$

Развертка - 80 мВ/с до $E= -1,20 \text{ В}$, ступенчатая.

УФО

При
перемешивании

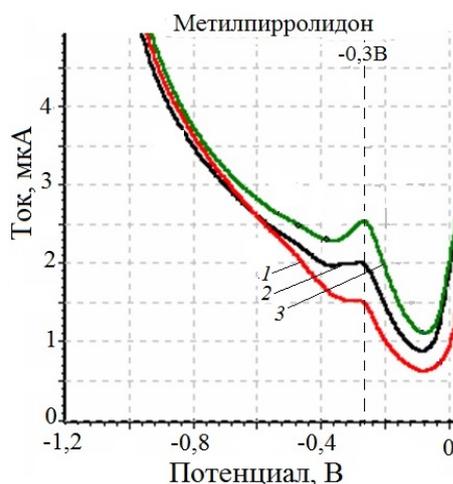


Рисунок 2 - Вольтамперные кривые для РПЭ в растворе 0,5 М НСООН,
 $C_{\text{МП}}$ моль/дм³: 1 - 0; 2 - 0,001; 3 - 0,002

Обнаружено, что аналитический сигнал метилпирролидона появляется на вольтамперной кривой только в тех случаях, когда потенциал накопления устанавливали положительнее нуля. Если устанавливать $E_{\text{н}}$ отрицательнее нуля, сигнала метилпирролидона не проявлялся на вольтамперной кривой.

3.2.2. Определение метилпирролидона методом вольтамперометрии на фоне этиленгликоля

В качестве альтернативного фонового электролита был выбран этиленгликоль. Для создания электропроводности в ячейку вносили небольшое количество тетрабутиламмония бромида. Растворенный кислород из ячейки удаляли облучением ультрафиолетовой лампой, встроенной в прибор. В качестве рабочего электрода использовали ртутно-пленочный электрод, электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод.

Условия проведения анализа следующие:

Обработка раствора - 30 с при $E = 0,2\text{В}$ УФО	} При перемешивании
Очистка электрода - 30 с при $E = 0,05\text{ В}$	
Накопление - 60 с при $E = -0,05\text{ В}$	
Успокоение - 2 с при $E = -0,05\text{ В}$	
Скорость линейной развертка - 80 мВ/с, от -0,05В до -1,50 В	

Общий вид вольтамперометрического сигнала метилпирролидона представлен на рисунке 3.

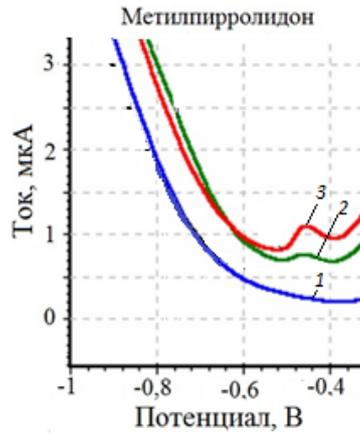
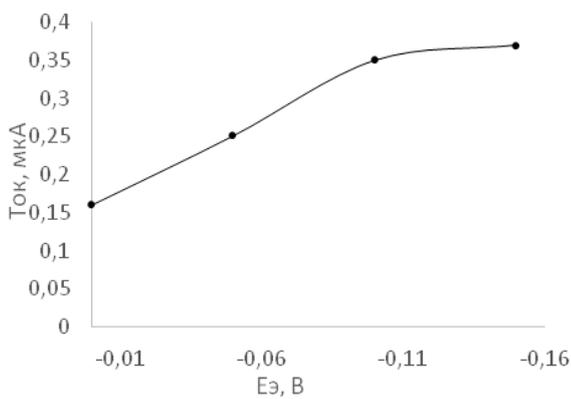


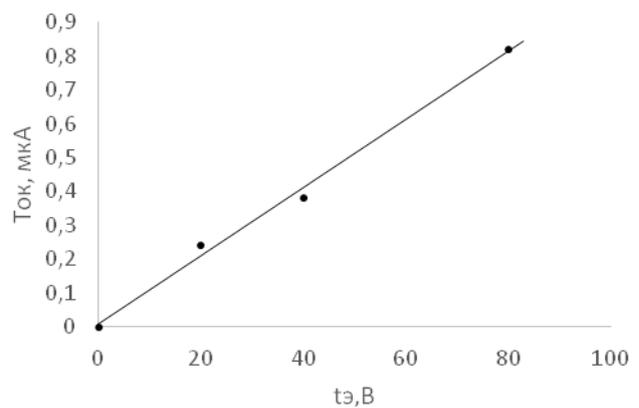
Рисунок 3 - Вольтамперные кривые метилпирролидона в фоне этиленгликоль + ТБАВr, $C_{мп}$, г/дм³: 1 - 0; 2 - 0,1 г/дм³; 3 - 0,2 г/дм³; 4 - 0,3 г/дм³

Из вида вольтамперометрических кривых и изменениях, происходящих при добавлении в раствор стандартного раствора метилпирролидона сделали вывод о том, что сигнал при -0,3 В является аналитическим сигналом метилпирролидона.

Для катодного пика N-метилпирролидона, получаемого в указанных условиях, были исследованы основные аналитические зависимости на фоне этиленгликоль + ТБАВr.



а



б

Рисунок 4 - Зависимость тока пика N-метилпирролидона от потенциала (а) и времени (б) электролиза на фоне этиленгликоль + ТБАВr;
 $C_{мп} = 0,1$ г/дм³; $t_э = 30$ с, $E_э = -0,05$ В.

Из рисунка 4 видно, что пик тем выше, чем более отрицательное значение потенциала электролиза и прямо пропорционально растет с увеличением времени накопления. Оптимальное время электролиза $t_3 = 60$ с.

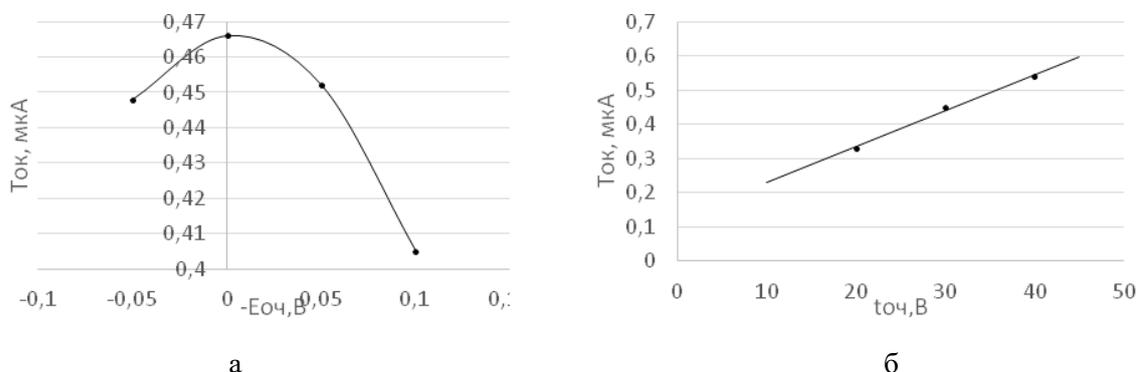
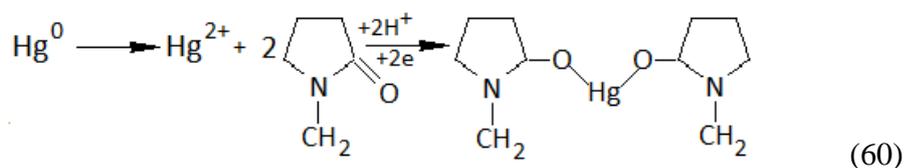


Рисунок 5 - Зависимость тока пика N-метилпирролидона от потенциала (а) и времени (б) очистки электрода (растворение пленки ртути) на фоне этиленгликоль + ТБАВr; $C_{N-мп} = 0,1$ г/дм³; $E_3 = -0,05$ В, $t_3 = 60$ с.

Установлено, что оптимальным является очистка в течении 30 с при потенциале - 0,0 В.

Выявлено, что растворение ртути с поверхности электрода, при очистке электрода при положительных потенциалах и при потенциале накопления приводит к образованию оптимального количества ионов Hg^{2+} для образования Hg-органического соединения. В литературе найдено указание на образование бис-циклопентилртути из циклопентанона на ртутном электроде [137], поэтому мы предположили следующий механизм формирования аналитического сигнала метилпирролидона:



При исследовании зависимости тока пика метилпирролидона от скорости развертки было замечено, что потенциал пика метилпирролидона с уменьшением скорости развертки смещался левее, что указывает на то, что процесс окисления проходит с замедленной стадией переноса электронов (электрохимической реакции).

Оптимальная скорость развертки $W = 80$ мВ/с.

Концентрационная зависимость линейна в области от 0,1 г/дм³ до 1,5 г/дм³ (Рисунок 6).

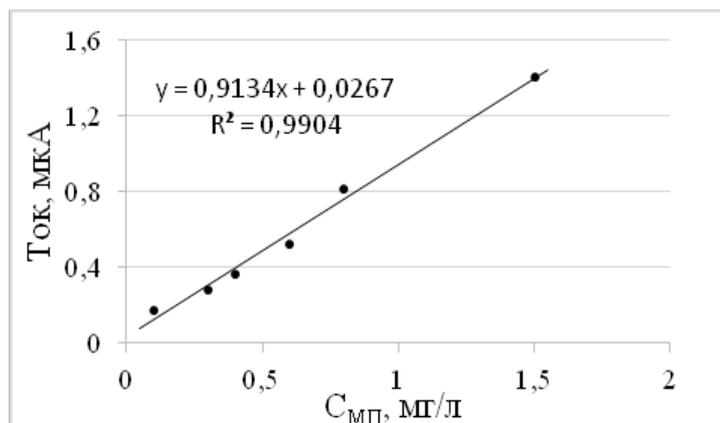


Рисунок 6 - Концентрационная зависимость для МП на фоне этиленгликоля
Методом «введено-найдено» доказана правильность методики, таблице 6.

Таблица 6 - Результаты проверки правильности методики ИВ определения метилпирролидона на РПЭ (n=3, P=0,95)

$C_{МП}, \text{г/дм}^3$ «введено»	$C_{МП}, \text{г/дм}^3$ «найдено»
0,1	0,15±0,06
0,5	0,56±0,08
1,0	1,34±0,40

3.2.3. Определение метилпирролидона по катодной волне вольфрамофосфорной кислоты

Известно, что вольфрамофосфорная кислота (ВФК) в кислой среде образует малорастворимое соединение с азотсодержащими органическими веществами [140]. Мы предположили о возможности косвенного определения МП по уменьшению пика ВФК.

Методом циклической вольтамперометрии нами было исследовано электрохимическое поведение вольфрамофосфорной кислоты (ВФК) на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М HCl, рисунок 7.

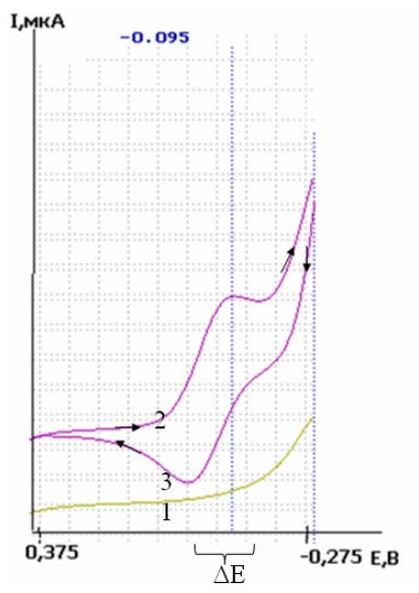


Рисунок 7 - Вольтамперные кривые: 1- фон 2М HCl; 2-катодная волна ВФК; 3-анодная волна ВФК при $w=80\text{мВ/с}$

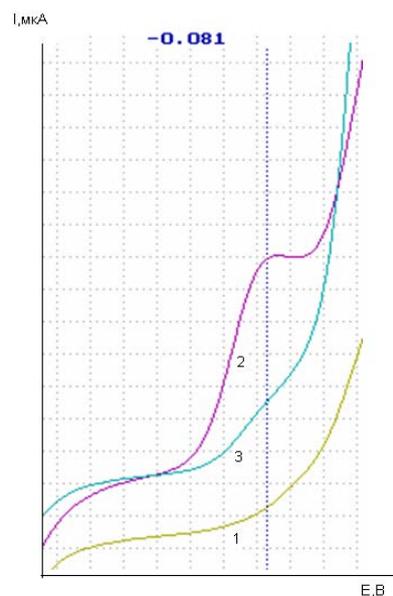


Рисунок 8 - Вольтамперные кривые: 1- фон 2М HCl; 2 –катодная волна ВФК $C_{\text{ВФК}}=0,0001$ моль/л; 3- катодная волна ВФК + $C_{\text{МП}}=0,007$ моль/л

Процесс катодного восстановления вольфрамфосфорной кислоты является обратимым, разница потенциалов катодного и анодного пика составила 0,111 В.

Далее за счет реакции взаимодействия метилпирролидона с ВФК с образованием осадка, предложено оценивать концентрацию метилпирролидона по убыли катодной волны вольфрамфосфорной кислоты.

Сигнал ВФК был получен при $E = -0,081\text{В}$.

При добавлении метилпирролидона в ячейку наблюдали уменьшение катодной волны вольфрамфосфорной кислоты и образование осадка на дне ячейки. Зависимость катодной волны ВФК от концентрации метилпирролидона, (рисунок 8) линейна в диапазоне $0,1 - 1,0 \text{ г/дм}^3$. Таким образом, метод может применяться для оценки содержания метилпирролидона.

4. УСЛОВИЯ И МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

4.1. Условия вольтамперометрического определения фенола и установление механизма формирования его аналитического сигнала

4.1.1. Выбор условий формирования аналитического сигнала фенола

В качестве фоновых электролитов для получения аналитического сигнала фенола исследовались растворы двухзамещенного фосфата натрия, гидроксида натрия, хлорида калия, ацетатного буфера, сульфата натрия, тетрабората натрия, а в качестве рабочих электродов – золотографитовый и стеклоуглеродный электроды. Методика приготовления золото-графитового электрода описана в разделе 2.2.

На рисунке 9 представлены вольтамперные кривые фенола, рабочий электрод – золото-графитовый.

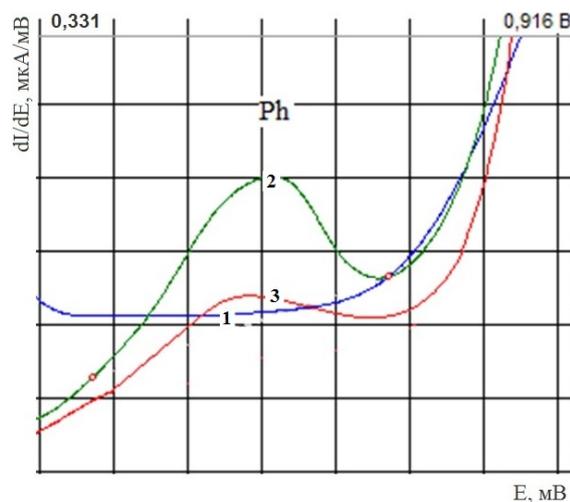


Рисунок 9 – Вольтамперные кривые на ЗГЭ: 1 - фон $0,05$ М H_2SO_4 , 2 - $0,25$ мг/дм³ фенола, 3 - $0,5$ мг/дм³ фенола

Видно, что пик фенола при внесении добавки не увеличивается в два раза, а уменьшается. Кроме того, золотографитовый электрод довольно быстро загрязнялся продуктами электроокисления фенола, что приводило к необходимости часто проводить отмывку поверхности электрода и обновлять пленку золота.

При исследовании фоновых электролитов выявлено, что в растворах ацетатного буфера и тетрабората натрия пик фенола не проявился даже при концентрации фенола на уровне целых значений.

На фоне сульфата натрия аналитический сигнал фенола, полученный на уровне $0,003 \text{ мг/дм}^3$, исчезал при увеличении концентрации. При применении раствора двухзамещенного фосфата натрия аналитический сигнал фенола искажался фоновым током.

На фоне гидроксида натрия пик фенола наблюдается в области $0,55 \div 0,65 \text{ В}$ (рисунок 10, а), имеет практически симметричную форму и пригоден для количественного определения.

Пик фенола на фоне хлорида калия наблюдается в области $0,75 \div 0,85 \text{ В}$ (рисунок 10, б), имеет более симметричную форму и чувствительность тока пика на порядок выше, чем при использовании раствора гидроксида натрия. Пик пригоден для количественного анализа, т.к. растет пропорционально концентрации фенола в растворе.

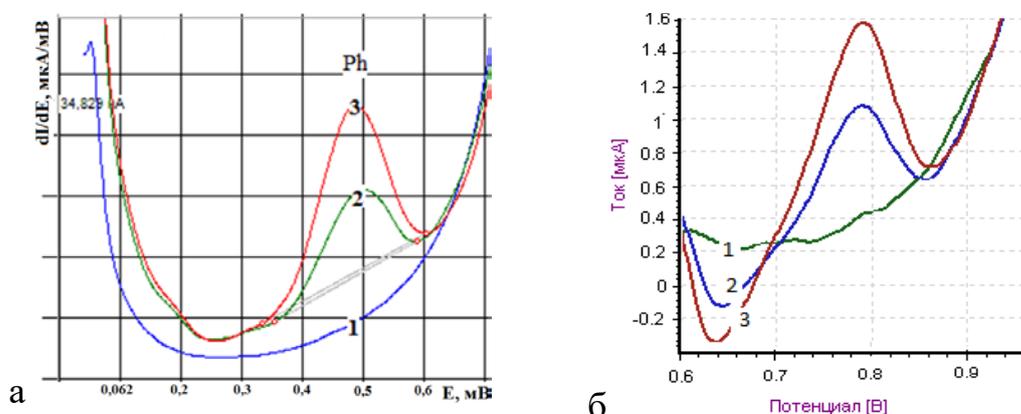


Рисунок 10 – Вольтамперограммы фенола на СУЭ и фоне $0,003 \text{ М NaOH}$ (а) и $0,1 \text{ М KCl}$ (б), C_{Ph} , мг/дм^3 : 1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,1

Результаты проведенных исследований по выбору фонового электролита представлены в Таблице 7.

Таблица 7 - Выбор фонового электролита

Фоновый электролит	Концентрация	Наличие и форма пика
Двухзамещенный фосфат натрия	$0,2 \text{ М}$, $\text{pH}=7$	Пик искажен фоновым током

Гидроксид натрия	0,003 М, рН=11,5	Пик воспроизводим
Хлорид калия	0,1 М, рН=7	Пик воспроизводим
Ацетатный буфер	0,1 М, рН=4	Пика нет
Сульфат натрия	0,1 М, рН=7	Пик исчез
Тетраборат натрия	0,05 М, рН=9,2	Пика нет

Воспроизводимые сигналы фенола были получены как на фоне гидроксида натрия, так и на фоне хлорида калия. Поэтому, далее будут представлены сравнительные характеристики результатов работы указанных двух фоновых электролитов.

С целью определения максимальной чувствительности методики изучены основные электрохимические зависимости. Изучено влияние потенциала накопления (E_n) на величину тока пика фенола. Потенциал накопления варьировали от -0,4 В до 0,4 В с интервалом 100 мВ. Влияние скорости развертки потенциала (w) на величину анодного пика фенола на СУЭ изучали в диапазоне от 15 до 200 мВ/с. Полученные зависимости представлены на рисунке 11.

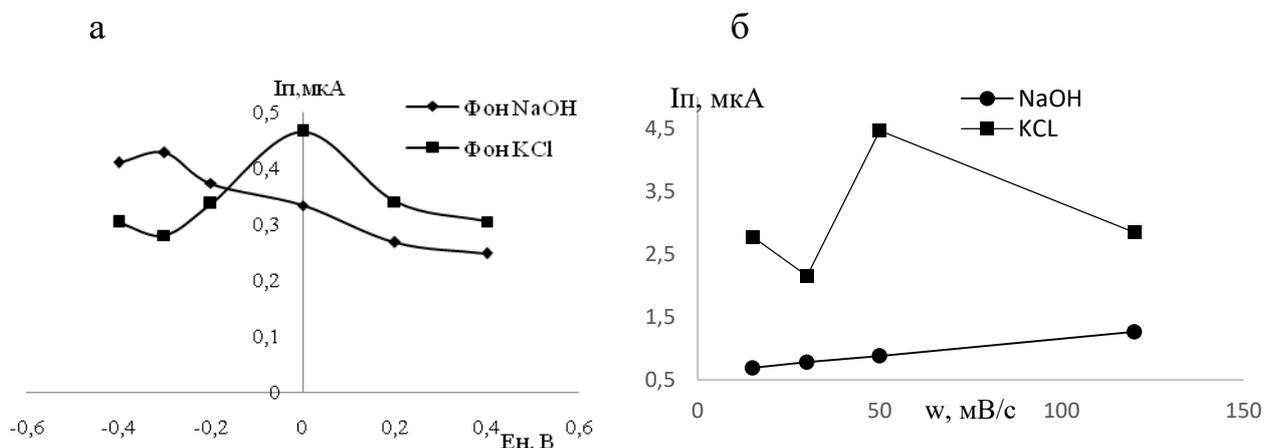


Рисунок 11 – Зависимость тока пика от E_n (а) и w (б), $C_{Ph}=0,5$ мг/дм³, $t_n=20$ с

Из рисунка видно, что при разных потенциалах накопления токи пиков находятся в небольшом интервале значений одного порядка. При отрицательных потенциалах накопления аналитический сигнал фенола становился широким, что усложняло его обработку, а при положительных значениях потенциалов пик не всегда воспроизводился. При 0,0В аналитический сигнал фенола получился

наиболее воспроизводимым и пригодным к обработке для обоих фоновых электролитов.

Обнаружено, что на фоне хлорида калия при увеличении скорости развертки (рисунок 11, б), аналитический сигнал фенола становился шире и делился на несколько сигналов, что затрудняло его обработку и расчет концентрации. На фоне гидроксида натрия скорость развертки потенциала мало влияет на значение тока пика и форму аналитического сигнала.

Скорость развёртки выбиралась таким образом, чтобы пик имел правильную форму, не был сильно смещён к границе рабочей области потенциалов, а также, чтобы время анализа было оптимальным. Такой скоростью является 50 мВ/с. Увеличение скорости более 50 мВ/с приводит к увеличению чувствительности, но при этом растет остаточный ток и уменьшается разрешающая способность метода. При скорости менее 50 мВ/с снижается величина катодного тока и снижается чувствительность определения.

Влияние времени накопления на величину анодного пика фенола на СУЭ было изучено в диапазоне от 0 до 80 секунд (рисунок 12).

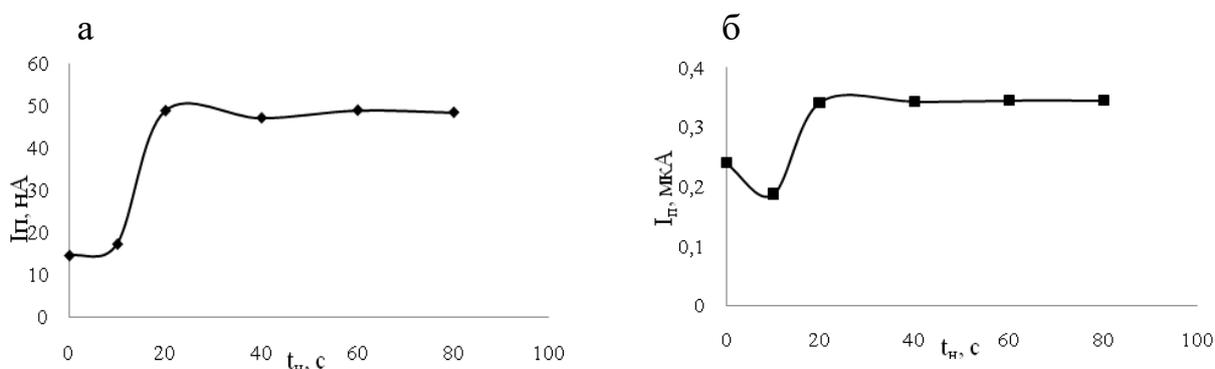


Рисунок 12 – Зависимость тока пика от времени накопления на фоне 0,003М NaOH (а) и на фоне 0,1М KCl (б): $E_n=0,0В$; $w=50$ мВ/с; $C_{Ph}=0,05$ мг/дм³

При увеличении времени накопления больше 20 секунд ток пика перестает расти (кривая выходит на предел). По-видимому, это связано с тем, что поверхность электрода полностью заполняется фенолом за 20 секунд. Дальнейшее увеличение времени накопления не повышает значения тока пика, следовательно, и не надо затрачивать большее количество времени на анализ.

Исследование зависимости аналитического сигнала от концентрации фенола проводили в диапазоне от 0,02 до 1,2 мг/дм³ (рисунок 13).

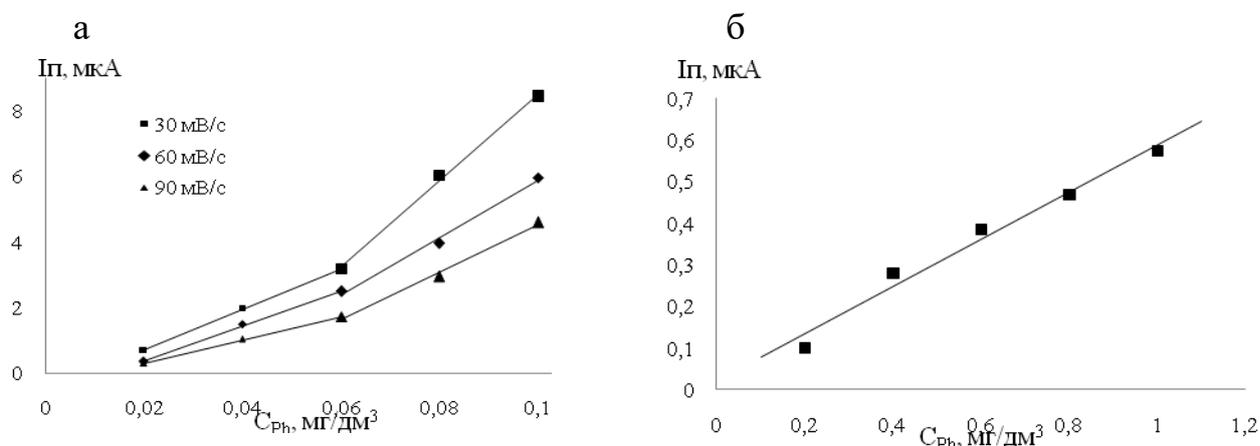


Рисунок 13 – Зависимость тока пика от концентрации $E_H=0,0\text{В}$; $t_H=20$ сек: (а) - на фоне 0,003 М NaOH при разных скоростях развертки; (б) – на фоне 0,1М KCl при $w=50$ мВ/с

Из вида зависимости тока пика фенола от концентрации в растворе гидроксида натрия (рисунок 13, а) можно предположить о сложном характере процесса электроокисления, а именно, об изменении механизма протекания процесса электроокисления фенола на электроде при значении концентраций выше 0,06 мг/дм³. При увеличении концентрации фенола в растворе, скорость химической реакции увеличивается и перестает влиять на скорость переноса заряда к электроду, процесс становится обратимым [156]. Из рисунка, также видно, что оптимальной скоростью развертки является 30 мВ/с, т.к. при данной скорости развертки чувствительность метода выше.

В отличие от щелочного фона излома на концентрационной зависимости для фона KCl нет, зависимость линейна и с ростом концентрации увеличивается. Стоит отметить, что на фоне KCl токи выше примерно на порядок, чем на щелочном фоне, то есть методика характеризуется более высокой чувствительностью. Однако при длительной работе с фоном хлорида калия, особенно при малых концентрациях фенола, стало отчетливо понятно, что на этом фоновом электролите образуются два аналитических сигнала, оба из которых увеличиваются при внесении новых порций фенола

(рисунок 14). Это может осложнить оценку концентрации фенола методом добавок, поэтому от фона КСl пришлось отказаться.

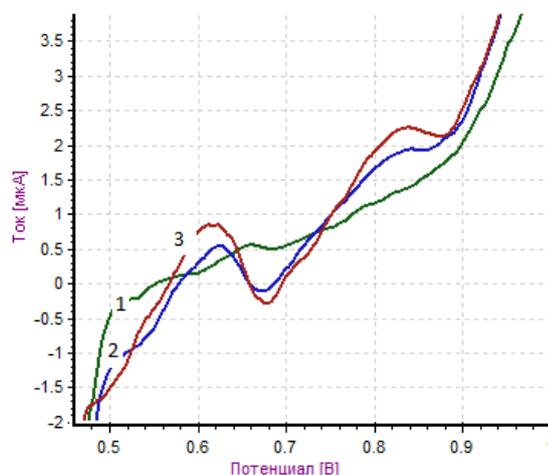


Рисунок 14 – Вольтамперограммы фенола на СУЭ на фоне 0,1 М КСl:
1 - фон, 2 - $C_{Ph}=0,02$ мг/дм³, 3- $C_{Ph}=0,04$ мг/дм³

Для методики определения фенола выбран в качестве фонового электролита гидроксид натрия. После проведения серий измерений и выявления оптимальных условий были выбраны параметры трассы для методики определения фенола, которые представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Режимные параметры получения аналитического сигнала фенола

Параметры	Характеристики
Тип развертки потенциала	Дифференцированный
Число электродов в ячейке	Двухэлектродная система измерений
Рабочий электрод	СУЭ
Электрод сравнения	Хлоридсеребряный
Фоновый электролит	0,003 моль/дм ³ NaOH
Потенциал накопления, В	0,0
Время накопления, с	20
Диапазон развертки потенциала, В	от 0,3 до 0,8
Скорость развертки, мВ/с	50
Потенциал пика фенола, В	0,5

Таким образом, аналитический сигнал фенола (пик тока его электроокисления) регистрировали на стеклоуглеродном электроде на фоне 0,003 М раствора NaOH в дифференциальном режиме развертки потенциала, при потенциале 0,5-0,6 В.

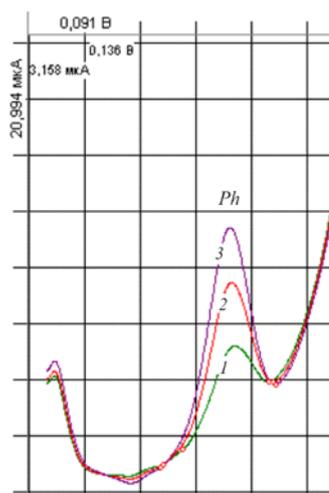


Рисунок 15 - Дифференциальные вольтамперограммы на фоне 0,003М NaOH, $E_H = 0,00$ В; $w = 30$ мВ/с; $t_H = 30$ с, C_{Ph} , мг/дм³: 1 – 0,04, 2 – 0,08, 3 – 0,1.

Формирование аналитического сигнала фенола происходит при проведении электрохимического накопления при $E=0,0$ В в течении 30 с и последующем анодном растворении в области развертки потенциала от 0,1 до 0,8 В.

4.1.2. Изучение механизма электрохимического окисления фенола

Характер процесса электроокисления фенола на стеклоуглеродном электроде определяли по циклическим вольтамперограммам.

Анодно-катодные вольтамперные кривые (ВАК) представлены на рисунке 16 для двух концентраций фенола, отличающихся почти в 10 раз.

На анодной кривой в обоих случаях наблюдается 2 пика, что подтверждает адсорбцию фенола на электроде [191].

Отсутствие катодного пика при реверсной развертке (рисунок 16, а) указывает на необратимость электродного процесса при малых концентрациях фенола в растворе. При концентрации фенола 0,5 мг/дм³ (рисунок 16, б) процесс становится обратимым. Разница потенциалов анодного и катодного пиков составила 0,049 В.

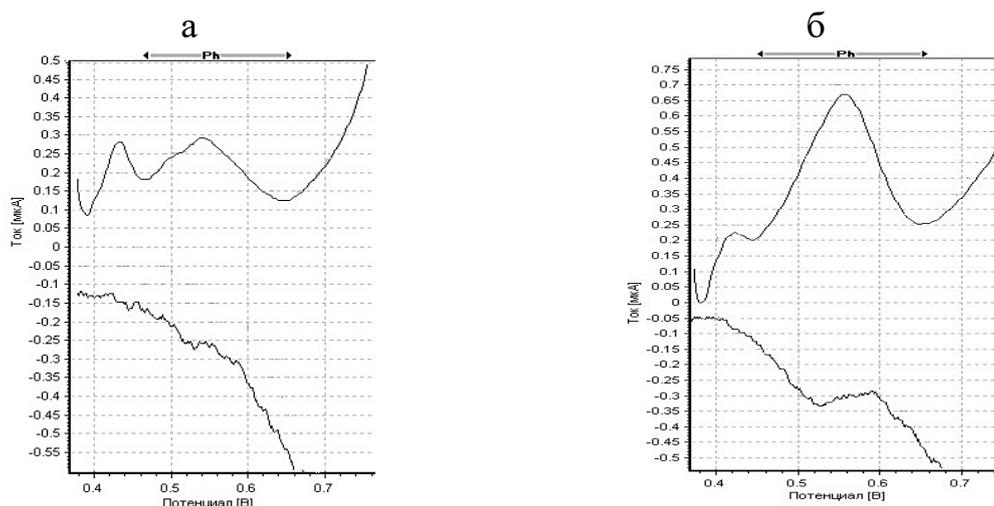


Рисунок 16 – Дифференциальные анодно-катодные вольтамперограммы фенола на СУЭ в 0,003 М NaOH в постоянно-токовом режиме развертки потенциала при $w = 30$ мВ/с, C_{Ph} , мг/дм³: а – 0,06; б – 0,52

Из известного уравнения для обратимых процессов можно вычислить n – число электронов, участвующих в потенциалоопределяющей реакции [156]:

$$E_{п,а} - E_{п,к} = 0,057/n,$$

где n – число электронов, участвующих в потенциал определяющей реакции.

В данном случае $n = 1,16$ или ~ 1 , следовательно, в реакции участвует один электрон.

В пользу смены механизма реакции окисления фенола при переходе к большим концентрациям свидетельствуют градуировочные зависимости, снятые при различных скоростях развертки потенциала, на которых имеется 2 линейных участка (рисунок 13, а).

В результате анализа зависимости функции анодного тока электроокисления ($I_p/w^{1/2}$) от скорости развертки потенциала (w , мВ/с) (рисунок 17, а) с концентрацией фенола в растворе 0,15, мг/дм³ была определена схема электродного процесса. Тот факт, что с увеличением скорости развертки потенциала потенциал анодного пика сдвигается в положительную область, а ток пика уменьшается по экспоненте (рисунок 17, а), говорит о СЕ-механизме (химическая стадия с последующей электрохимической) протекания процесса, что согласуется с ранее полученными результатами [156].

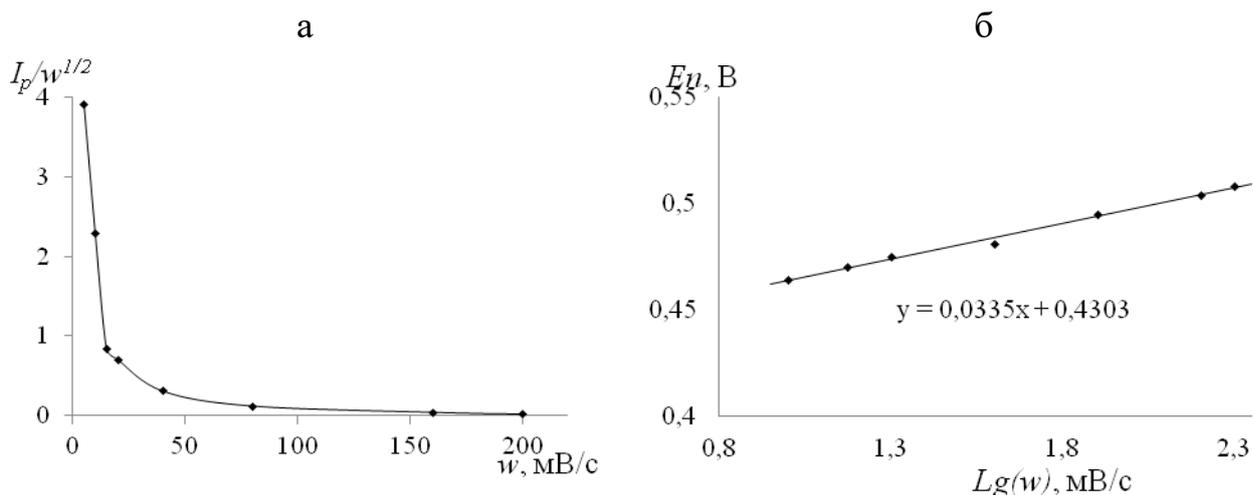


Рисунок 17 – Влияние скорости развертки потенциала на функцию тока (а) и потенциал пика (б) фенола в растворе 0,003 М NaOH, $C_{Ph} = 0,15$ мг/дм³, $E_H = 0,0$ В, $t_H = 30$ с

Расчет электронов из уравнения прямой зависимости тока пика фенола от логарифма натурального из скорости развертки потенциала показал, что в реакции участвует 1 электрон.

$$E_p = \frac{RT}{nF} \cdot \lg(w)$$

$$nF = \frac{8,31 \cdot 298}{0,0335} = 73\,921,8$$

$$n = \frac{73\,921,8}{96485} = 0,77 \sim 1$$

Найденное значение совпадает с результатом, полученным нами методом циклической вольтамперометрии, и с литературными данными, где указывается, что ионная форма фенола окисляется с передачей одного электрона.

На основании полученных результатов можно предположить следующий механизм электроокисления фенола в щелочном растворе на стеклоуглеродном электроде: в щелочной среде происходит образование промежуточного продукта фенолят натрия, который адсорбируясь на поверхности электрода, окисляется до гидрохинона с переносом одного электрона.

Процесс адсорбции подтвердили с помощью фотографий поверхности стеклоуглеродного электрода до и после накопления фенола на нем, полученных с помощью оптического микроскопа «Ломо» «Миклид-б», с объективами ахроматической коррекции (рисунок 18).

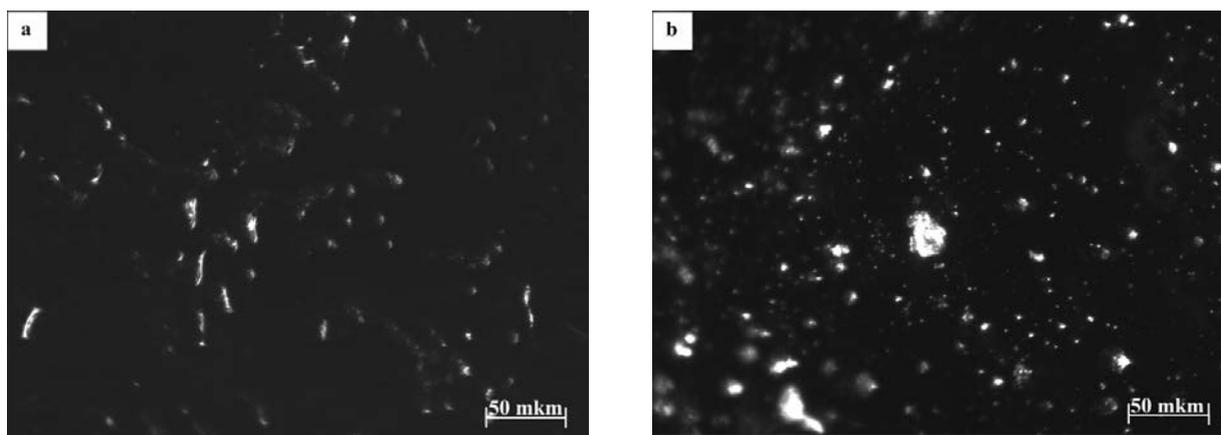


Рисунок 18 – Фотографии поверхности СУ электрода (крат/числовая апертура 10х/0,25) чистого (а) и после накопления (б) в течение 30 с при $E=0,00\text{В}$ из раствора $0,003\text{М NaOH} + 2,00 \text{ мг/дм}^3$ фенола

На фотографии видно, что адсорбция наблюдается в основном по небольшим дефектам на поверхности электрода.

4.1.3. Изучение продуктов окисления методом фотолюминесценции

С целью подтвердить продукт реакции окисления фенола на поверхности стеклоуглеродного электрода, было предложено использовать спектрофотолюминесцентный метод.

Для проведения спектрально-люминесцентных исследований готовили ряд модельных растворов объемом 10 см^3 (объем раствора в электролитической ячейке):

Раствор 1 – раствор $0,003 \text{ М NaOH}$.

Раствор 2 – раствор $0,003 \text{ М NaOH}$ с добавкой стандартного раствора фенола 2 мг/дм^3 .

Раствор 3 – «Раствор истощения» по составу аналогичен раствору 2, но из которого провели многократное (не менее 10 раз) электрохимическое накопление фенола на электрод.

Раствор 4– «Раствор растворения» по составу аналогичен раствору 1, но в который проводили электрохимическое растворение продуктов реакции фенола с предварительной электрохимической очисткой в течение 10 с при потенциале $0,0$

В от остатков фенола в отдельную емкость с водой, чтобы избежать занесения в Раствор 4 остатков фенола при растворении.

Раствор 5 – по составу аналогичен раствору 2, но в нем прошли все стадии процесса для съемки вольтамперной кривой (накопление и анодное растворение).

Максимум длинноволновой полосы поглощения (переход $S_0 \rightarrow S_1$) молекулы фенола в водном растворе [192], где она находится в нейтральной форме, лежит в области 270 нм, максимум электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2$ проявляется в области 210 нм, а максимум полосы флуоресценции в области 296 нм. В сильнощелочном растворе при $pH=12,5$, фенол находится в форме аниона, спектр поглощения сдвигается на 20 нм в длинноволновую область: переход $S_0 \rightarrow S_1$ – 290 нм, $S_0 \rightarrow S_2$ – 230 нм, а спектр флуоресценции почти на 50 нм в область 345 нм.

В 0,003 М растворе NaOH, ($pH \sim 11$), используемом в настоящей работе в качестве фона, фенол присутствует, как в нейтральной, так и в анионной форме, причем преобладает анионная форма. При возбуждении 265-270 нм – в максимум полосы поглощения фенола, наблюдается только интенсивная полоса флуоресценции нейтральной формы фенола, поэтому для анализа электрохимических превращений была выбрана длина волны возбуждения 233 нм, где поглощение нейтральной формы фенола минимально. На рисунке 19 представлены спектры флуоресценции растворов истощения и растворения при длине волны возбуждения 233 нм.

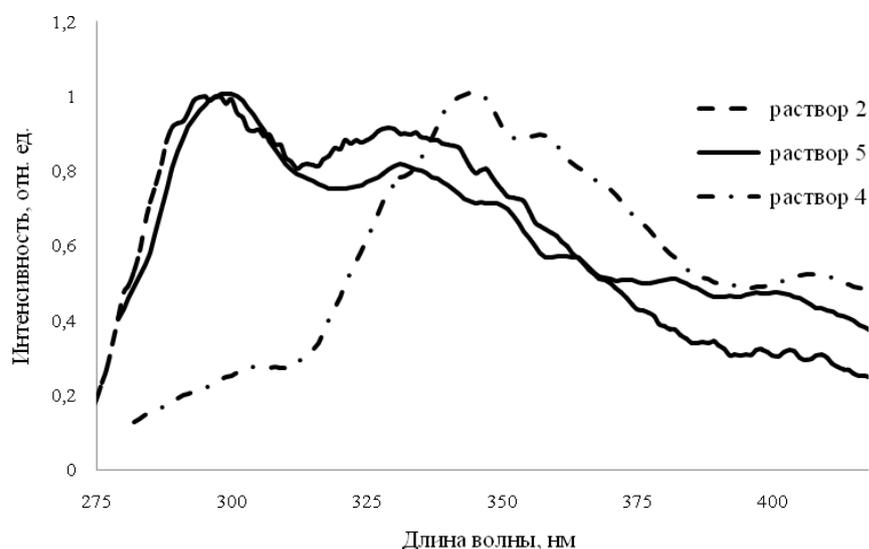


Рисунок 19 – Спектры флуоресценции исследованных растворов $\lambda_{\text{возб}}=233$ нм

Из рисунка видно, что в модельном *растворе 2* (фенол в щелочной среде) наблюдается два пика флуоресценции, которые относятся к излучению нейтральной (290-300 нм) и анионной форм (320-340 нм) фенола. При прохождении всех электрохимических стадий (очистка электрода, накопление, растворение, развертка) в процессе съемки ВА сигнала фенола (*раствор 5*) изменения в спектре излучения, по сравнению со спектром исходного *раствора 2* минимальны – пик излучения нейтральной формы фенола совпадает, а пик излучения анионной формы незначительно уменьшается и сдвигается в длинноволновую область.

Для идентификации продукта электрохимической реакции представляет интерес спектр излучения «раствора растворения» (*раствор 4*), в котором, в процессе эксперимента, проведено накопление продукта электрохимической реакции. На кривой *раствора 4* (рисунок 19) сигнал флуоресценции исходного фенола не наблюдается и все регистрируемое излучение в диапазоне 320-390 нм связано с продуктами электрохимической реакции, протекавшей на электроде, накопленными в растворе.

Для установления природы продукта электрохимического превращения фенола были исследованы спектры флуоресценции чистых веществ – возможных продуктов распада фенола – гидрохинона и пирокатехина в аналогичном щелочном растворе 0,003 М NaOH (рисунок 20) при возбуждении длинами волн 268 и 233 нм, соответственно.

Из сравнения спектров флуоресценции, приведенных на рисунке 20 при возбуждении излучением с длиной волны 268 нм видно, что полоса излучения продукта электрохимической реакции фенола (*раствор 4*) совпадает с полосой коротковолнового излучения гидрохинона в щелочном растворе – 350 нм, в то время как у пирокатехина такой полосы не наблюдается, а у исходного фенола в щелочи полоса излучения аниона лежит на 10-15 нм короче [193], эта же полоса проявляется в спектрах излучения фенола при возбуждении излучением с длиной волны 233 нм (рис. 19, *раствор 2*).

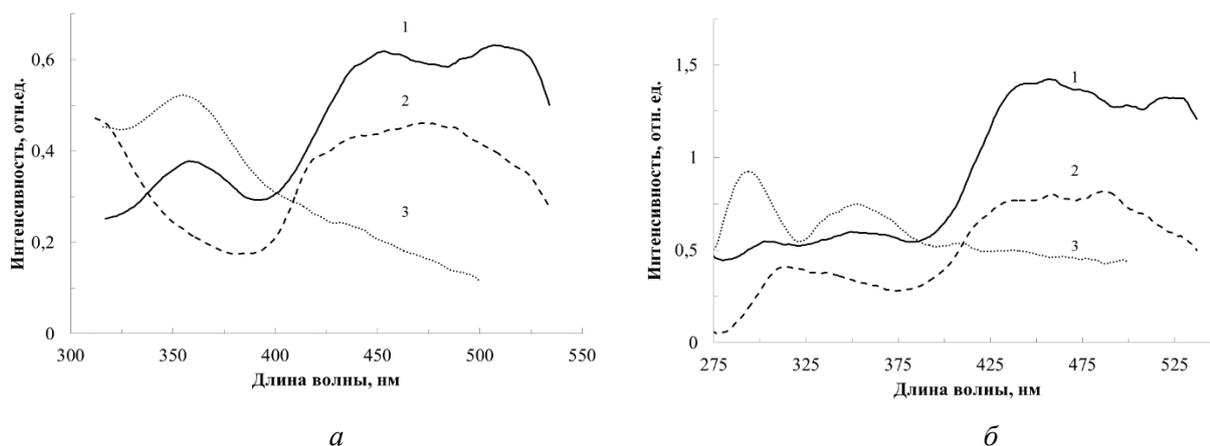


Рисунок 20 – Спектры флуоресценции модельных растворов и «раствора растворения» при длине волны возбуждения 268 нм (а) и 233 нм (б): 1 – раствор 1 мг/дм³ гидрохинона в 0,003 М NaOH, 2 – раствор 1 мг/дм³ пирокатехина в 0,003 М NaOH, 3 – раствор 4 («раствор растворения»)

В то же время отметим, что у гидрохинона и пирокатехина в щелочных растворах (рисунок 20) имеются дополнительные полосы излучения в видимой области спектра (440-510 нм), что говорит об одновременном существовании нескольких форм этих веществ при их растворении в щелочи.

Помимо спектров излучения, для дополнительного подтверждения природы образовавшегося продукта были получены спектры возбуждения флуоресценции раствора 4 и раствора 1 мг/дм³ гидрохинона в 0,003 М NaOH при длине волны регистрации $\lambda_{\text{рег}}=350$ нм (длина волны свечения продукта электропревращения фенола).

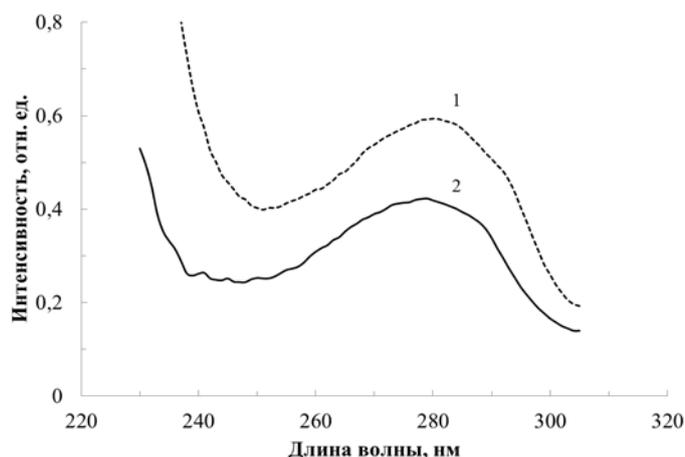


Рисунок 21 – Спектры возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}}=350$ нм: 1 – раствор 4; 2 – раствор 1 мг/дм³ гидрохинона в 0,003 М NaOH

Из результатов, приведенных на рисунке 21, следует, что спектры возбуждения флуоресценции щелочного раствора гидрохинона и *раствора 4* подобны.

Таким образом, результаты исследований спектров излучения растворов на разных стадиях протекания электрохимической реакции окисления фенола и растворов возможных продуктов реакции – гидрохинона и пирокатехина позволяют предположить, что продуктом электроокисления фенола на стеклоуглеродном электроде в щелочном фоне (pH=11) является анион гидрохинона.

На основании полученных результатов методами электрохимии и спектрофлуоресценции можно предположить следующий механизм электроокисления фенола в щелочном растворе на стеклоуглеродном электроде: в щелочной среде происходит образование промежуточного продукта фенолят натрия, который адсорбируясь на поверхности электрода, окисляется до гидрохинона с переносом двух электронов (Схема 1).

Гидрохинон в разбавленном щелочном растворе также гидролизуются и образуется такая же форма – гидрохинолят ион (Схема 2), что и при окислении фенолята натрия на электроде.

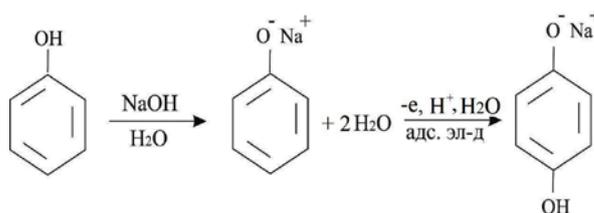


Схема 1

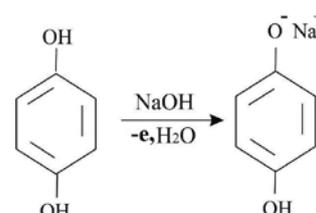


Схема 2

Рисунок 22 – Механизм электроокисления фенола в щелочном растворе

Помимо спектров флуоресценции растворов были получены спектры флуоресценции поверхности электрода, на котором проводили электрохимическое накопление продукта окисления фенола (рисунок 23).

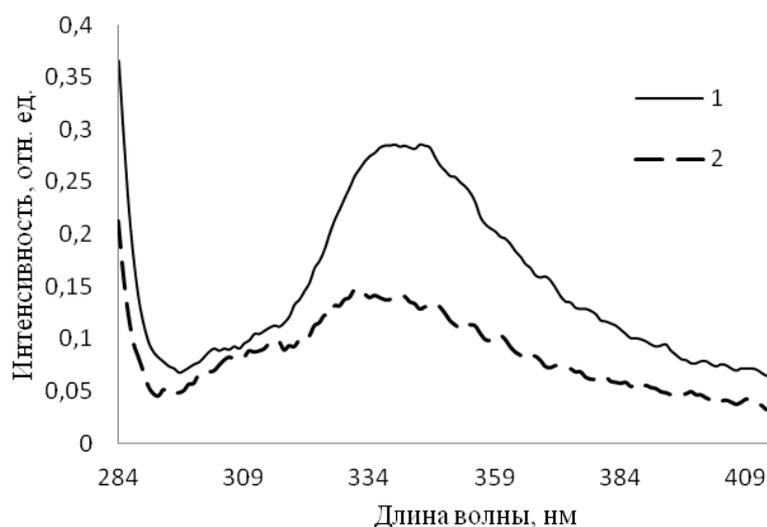


Рисунок 23 – Спектры флуоресценции поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода при длине волны возбуждения 233 нм: 1 – после накопления продукта окисления фенола, 2 – после механической очистки фильтровальной бумажкой смоченной спиртом

Таким образом, наличие процесса адсорбции при формировании аналитического сигнала фенола в щелочном растворе на стеклоуглеродном электроде подтверждают: наличие второго пика, перед пиком самого фенола, фотографии поверхности электрода и спектры флуоресценции поверхности электрода.

4.2. Электрохимическое поведение анилина и установление возможных продуктов его окисления

4.2.1. Выбор условий формирования аналитического сигнала анилина

Анализ литературных данных показал, что при вольтамперометрическом определении аминов в качестве фонового электролита чаще всего используют фосфатные буферные растворы, поэтому выбор условий получения аналитического сигнала анилина начали с фонового электролита 0,1М раствора NaH_2PO_4 (pH=9), а в качестве рабочего электрода – золотографитовые электроды.

На рисунке 24а видно, что пик анилина имеет несимметричную форму, а при внесении добавки возрастает неравномерно и смещается в положительную

область потенциалов. На фоне 0,1М хлорида калия аналитический сигнал анилина не проявился в ожидаемой области потенциалов (рисунок 24, б).

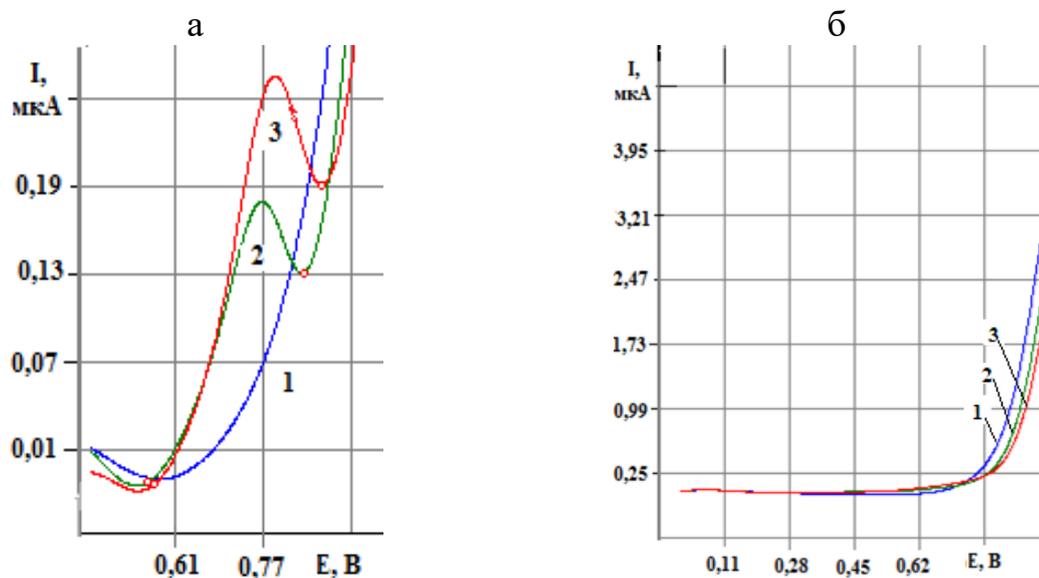


Рисунок 24 - Вольтамперные кривые анилина на ЗГЭ на фоне 0,1М NaH_2PO_4 (а) и на фоне 0,1 М KCl (б), C_{An} : 1– 0 mg/dm^3 ; 2 - 2 mg/dm^3 ; 3 - 4 mg/dm^3

Далее были исследованы следующие фоновые электролиты: щелочной $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, кислый HCl , ацетатный буфер ($\text{pH}=3,8$). Данные электролиты либо давали широкие пики анилина, либо не давали пика вообще.

Так же, как и в случае с фенолом, золотографитовые электроды быстро загрязнялись продуктами электрохимической реакции и требовали частого обновления поверхности. Было принято решение в дальнейших исследованиях использовать стеклоуглеродные электроды (СУЭ).

На данном типе электродов кислые фоновые электролиты показали похожие результаты, что и на золотографитовых. Тогда в качестве фона был выбран 0,003 М раствор NaOH (рисунок 25, а), который оказался наилучшим при анализе фенола. Пик анилина наблюдали в области потенциалов 0,5-0,6 В, имеет симметричную форму и пригоден для количественного определения.

Похожий результат показал примененный в литературе [79] 0,1М раствор $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ (рисунок 25, б).

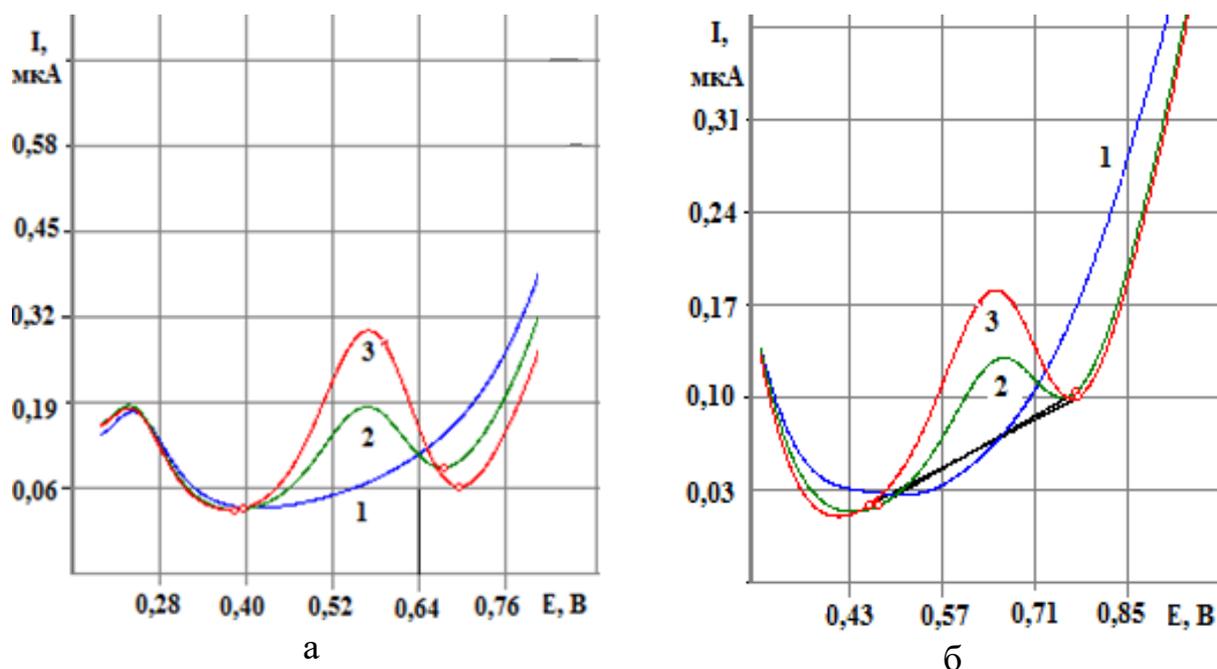


Рисунок 25 – Вольтамперные кривые анилина на СУЭ в 0,003 М NaOH (а) и в 0,1М NaC₄H₅O₆ (б), C_{Ан}: 1 - 0 мг/дм³; 2 - 0,5 мг/дм³; 3 - 1 мг/дм³

Так как стеклоуглеродные электроды хорошо очищались от анилина и продуктов его электроокисления в щелочной среде, то дальнейшие исследования проводили на фоне 0,003 М раствора гидроксида натрия.

Получены основные электрохимические зависимости тока пика аналитического сигнала анилина от потенциала (E_n) и времени электролиза (t_n), скорости развертки потенциала (w) и концентрации анилина в растворе (C_{An}), на основании результатов которых были выбраны условия получения воспроизводимого аналитического сигнала анилина с хорошей чувствительностью.

Исследование влияния потенциала и времени электролиза (рисунок 26) на величину тока пика аналитического сигнала анилина показало, что максимальное значение аналитического сигнала анилина достигается при потенциале электролиза 0,4 В и времени электролиза - 40 секунд.

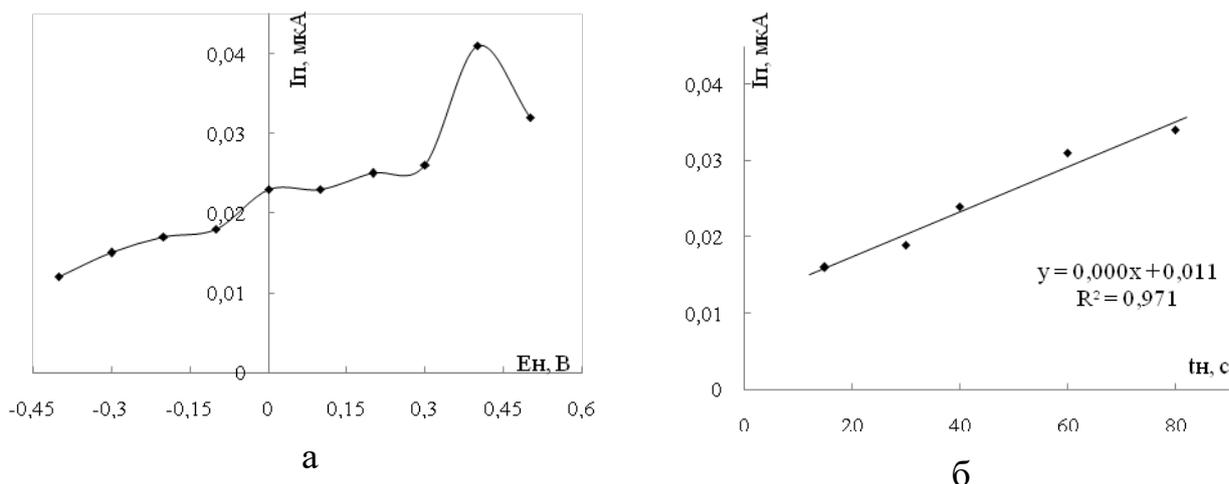


Рисунок 26 – Зависимость тока пика анилина от (а) - потенциала и (б) - времени электролиза: $C_{An}=0,5$ мг/дм³, $w=30$ мВ/с

Получены зависимости аналитического сигнала анилина от скорости развертки потенциала и от его концентрации в растворе (рисунок 27).

Оптимальная скорость развертки, при которой достигается наивысшее значение тока аналитического сигнала анилина - 50 мВ/с.

Концентрационная зависимость имеет линейный вид в диапазоне концентрации 0,01 – 2 мг/дм³.

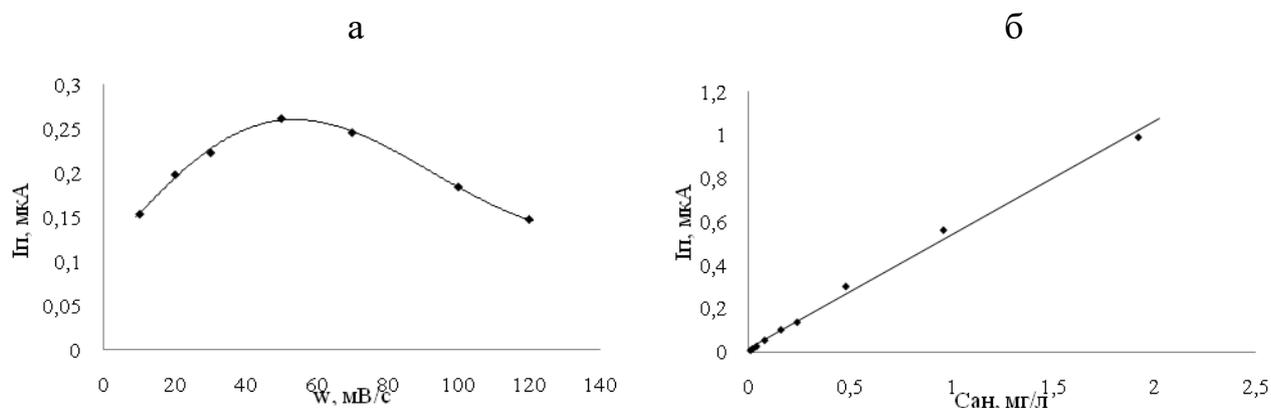


Рисунок 27 – Зависимость тока пика аналитического сигнала анилина от скорости развертки потенциала при $C_{An}=0,5$ мг/дм³, от концентрации в растворе

Данный метод позволяет определять анилин содержанием в 10 раз ниже уровня ПДК (составляет 0,1 мг/дм³) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. В данном диапазоне концентраций определение содержания анилина определяют методом добавок.

4.2.2. Изучение механизма электрохимического окисления анилина

При изучении механизма электроокисления анилина применили те же подходы, что и при изучении механизма окисления фенола.

Получены циклические вольтамперные кривые (рисунок 28) для описания характера процесса электроокисления анилина на стеклоуглеродном электроде.

Из вида циклической вольтамперограммы анилина видно, что процесс окисления анилина в щелочном фоне на стеклоуглеродном электроде носит сложный характер. Процесс окисления анилина является обратимым.

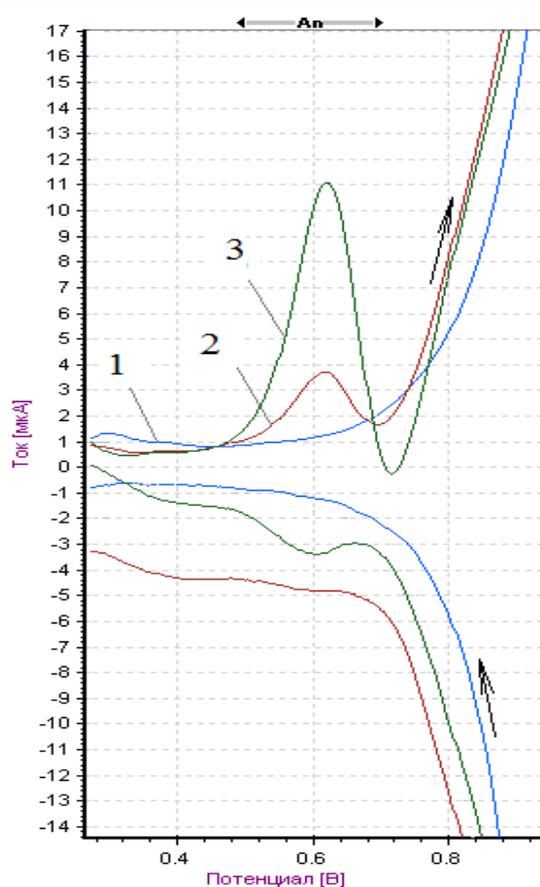


Рисунок 28 – Циклическая вольтамперограмма анилина на стеклоуглеродном электроде: 1 – фон ($0,003 \text{ NaOH}$), 2 – $C_{\text{An}}=0,2 \text{ мг/дм}^3$, 3 – $C_{\text{An}}=0,6 \text{ мг/дм}^3$

Разница между потенциалами пиков анодного и катодного сигнала анилина при потенциале $0,6 \text{ В}$ составляет $0,024 \text{ В}$. Рассчитанное число электронов, участвующих в электродном процессе равно двум ($n=2,37$).

С целью установления схемы электродного процесса сняты зависимости функции анодного тока электроокисления ($I_p/w^{1/2}$) от скорости наложения потенциала (w).

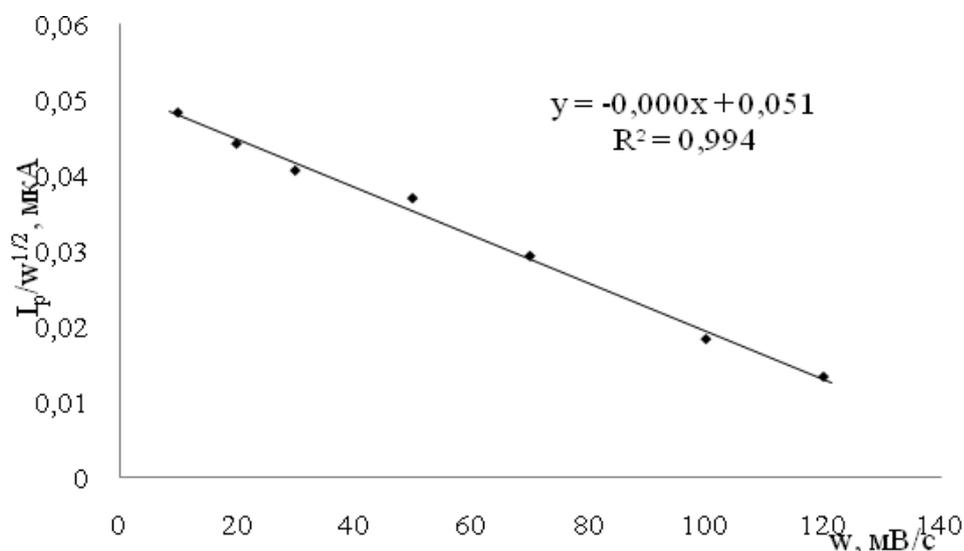


Рисунок 29 – Зависимость функции $I_p/w^{1/2}$ от скорости развертки потенциала

Как видно из рисунка 29, имеет место уменьшение функции анодного тока по мере увеличения скорости наложения потенциала в интервале от 10 мВ/с до 120 мВ/с. Это свидетельствует о том, что данные процессы протекают по СЕ-механизму (электрохимическая - химическая – электрохимическая стадии) в щелочной среде. Что согласуется с выводами, полученными из вида циклической вольтамперограммы окисления анилина. Наличие предпика при 0,4 В может указывать либо на процесс адсорбции либо на наличие второй электрохимической реакции [156].

Для расчета числа электронов, участвующих в электродной реакции, получено уравнение прямолинейной зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рисунок 30).

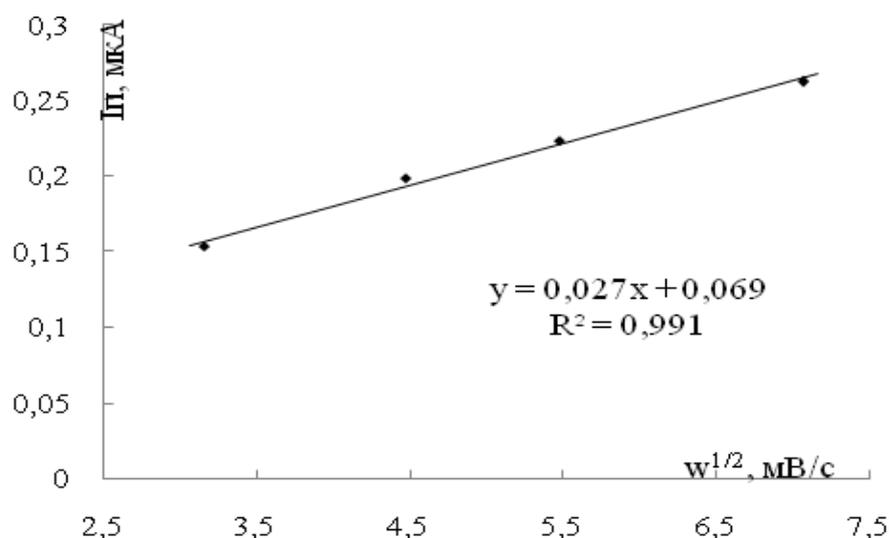


Рисунок 30 – Зависимости I_p пика аналитического сигнала анилина от $w^{1/2}$

Используя уравнение прямой (рисунок 30), нами рассчитано число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции (при потенциале 0,6В) по уравнению Шевчика-Ренделса для обратимых процессов:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{2/3} A D_0^{1/2} w^{1/2} C_0 \quad (61)$$

D – коэффициент диффузии, $2 \cdot 10^{-6}$ см²/с;

n – число электронов, участвующих в реакции;

w – скорость изменения потенциала, В/с;

C_0 – концентрация электроактивного вещества, 0,5 мг/л ($5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л);

A – площадь электрода, 9,11 см².

В результате проведенных расчетов получили, что число электронов равно $n=1,79 \sim 2$.

Смещение в положительную область потенциала анодного пика окисления анилина с увеличением скорости развертки потенциала говорит о том, что процесс окисления анилина проходит с замедленной стадией переноса электронов (электрохимической реакции). Об этом же говорит почти пропорциональное изменение тока пика анодного окисления анилина от корня квадратного из скорости развертки потенциала [157].

Экспериментальным путем установлено, что при высоких значениях концентрации анилина в растворе происходит смещение потенциала пика в анодную область потенциалов (рисунок 31). Что так же подтверждает обратимость процесса, протекающего на электроде.

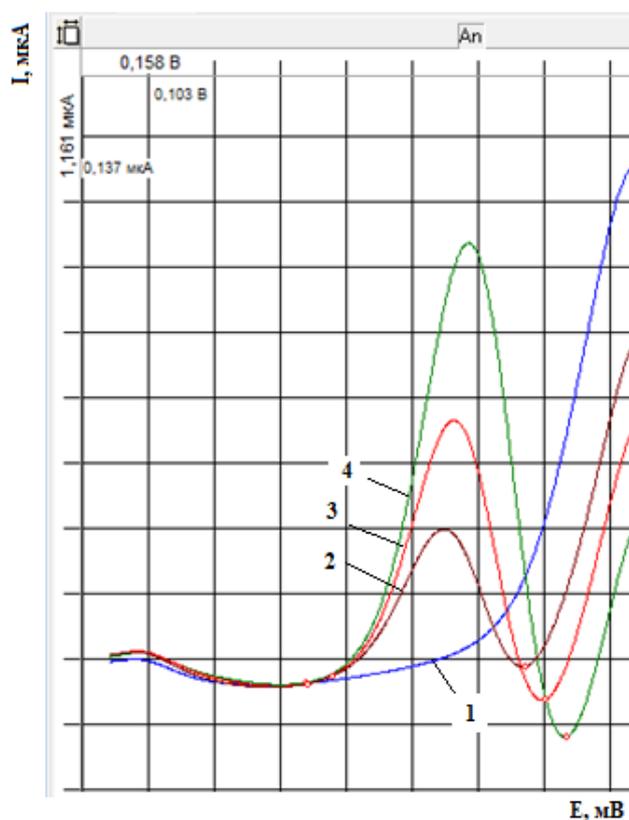
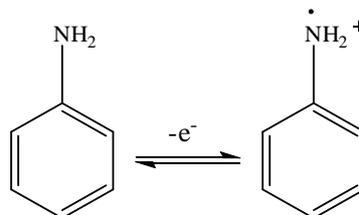
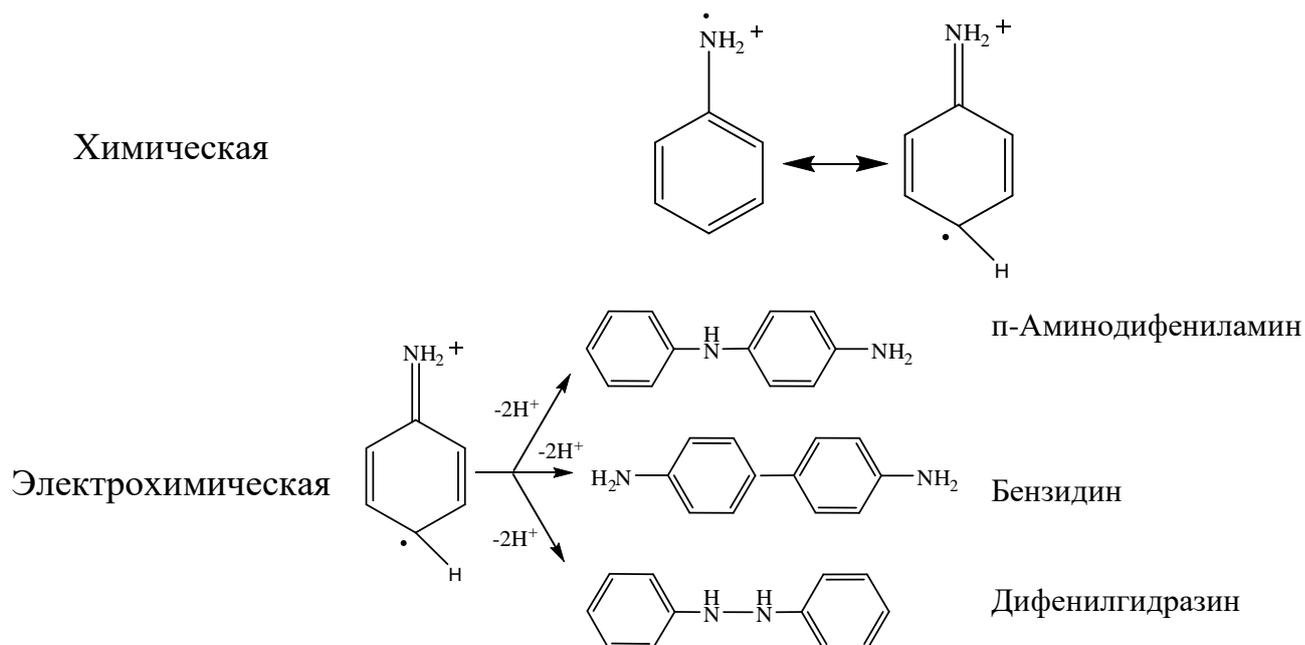


Рисунок 31 – Вольтамперные кривые анилина на СУЭ в 0,003М NaOH,
 C_{An} , мг/дм³: 1 – 0, 2 – 0,48, 3 – 0,96, 4 – 1,92

На основании полученных данных можно предположить о следующем ЕСЕ-механизме реакции окисления анилина в щелочной среде на стеклоуглеродном электроде:

Электрохимическая





Реакция димеризации, вторая электрохимическая реакция, может протекать с образованием одного из продуктов: п-аминодифениламина, бензидина и гидразобензола [81].

4.2.2.1 Изучение механизма электрохимических превращений методом фотолюминесценции

Для подтверждения возможного механизма электроокисления анилина, помимо вольтамперометрических данных, была исследована фотолюминесценция растворов.

Для проведения спектрально-люминесцентных исследований готовили ряд модельных растворов объемом 10 см³ (объем раствора в электролитической ячейке):

Раствор 1 – раствор истощения, 0,003М NaOH + 2 мг/л анилина. Из этого раствора проводили накопление анилина на электроде, 6-7 опытов по 300 с.

Раствор 2 – раствор растворения. В стаканчик с фоновым электролитом (0,003М NaOH) проводили растворение продукта окисления анилина с электрода в раствор.

Раствор 3 – раствор чистого анилина 2 мг/л в воде.

Спектры флуоресценции при длинах волн возбуждения 280 нм и 230 нм представлены на рисунке 32 а и б, соответственно.

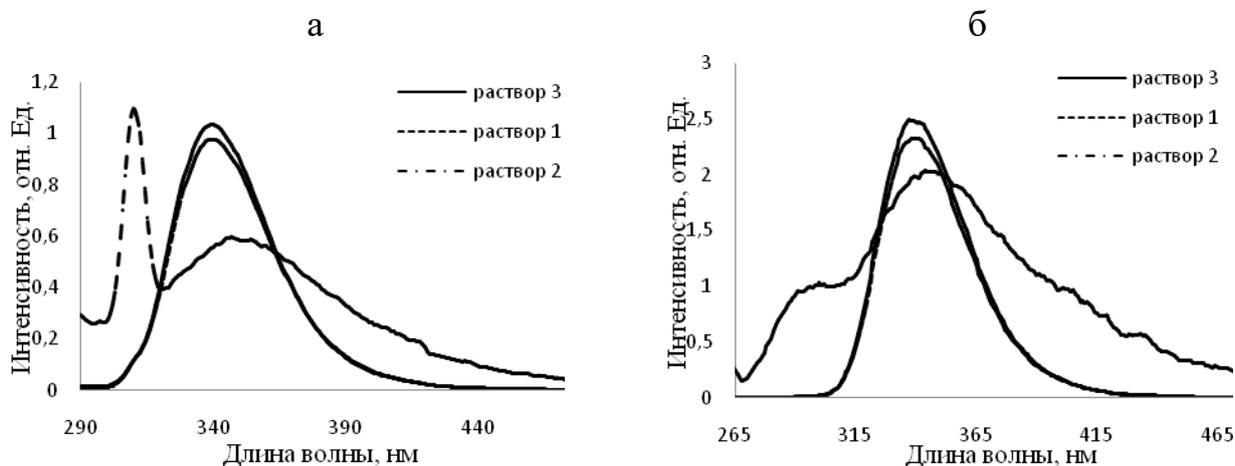


Рисунок 32 – Спектры флуоресценции растворов 1-3 при длинах волн возбуждения 280 нм (а) и 230 нм (б)

Сравнение спектров *растворов 1* и *3* говорит о незначительном уменьшении концентрации анилина в растворе истощения. При этом на фоне достаточно интенсивной люминесценции анилина невозможно обнаружить излучение продуктов.

Иная ситуация наблюдается для *раствора 2*, где накоплено достаточное количество продуктов. Из рисунка 32а видно, что спектр флуоресценции *раствора 2*, в котором проводили электрохимическое растворение продукта окисления анилина с поверхности электрода, по сравнению со спектром анилина уширен и сдвинут в длинноволновую область ~ на 10 нм. Это говорит о присутствии в растворе, помимо анилина, его продукта, возникшего в результате электрохимического воздействия. Широкий бесструктурный длинноволновый «хвост» позволяет предположить об образовании нескольких продуктов, близких по спектру, однако флуоресцентный метод не позволяет их однозначно идентифицировать.

При коротковолновом возбуждении (рисунок 32, б) помимо длинноволнового продукта в спектре появляется выраженная коротковолновая флуоресценция в области 290 нм, также принадлежащая одному из продуктов, возникших при электрохимическом воздействии.

Таким образом, из анализа спектров флуоресценции можно предположить, что при электрохимическом воздействии на раствор анилина образуется по крайней мере 2 вида продуктов. Длинноволновые продукты связаны с окислением анилина до образования димеров, при этом дальнейшего образования полианилина не происходит, из-за сильно щелочной среды. Коротковолновый продукт может быть связан с разрывом бензольного кольца.

4.3. Условия электрохимического поведения гидразина

4.3.1. Выбор условий формирования аналитического сигнала гидразина

Анализ литературных данных показал, что при определении гидразина на СУЭ в качестве фонового электролита преимущественно используют буферные растворы с различными значениями рН. Также возможно определение гидразина на фоне солей калия, натрия, кислот и щелочей.

В данной работе в качестве фоновых электролитов исследованы растворы гидроксидов натрия и калия, хлоридов натрия и калия, аммиачного и фосфатного буфера, нитрата калия, тетрабората натрия, серной и соляной кислот (таблица 9).

Таблица 9 - Выбор фонового электролита

Фоновый электролит	рН	Потенциал пика E_p , В	Нижняя граница ОС, мг/дм ³
0,1 М НСl	1	-	-
0,001 МНСl	3	-	-
0,1 МН ₂ SO ₄	1	-	-
0,1 М КСl	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 фоновых растворах сигнала гидразина нет. Это можно объяснить тем, что с сильными кислотами гидразин окисляется до азота.

При pH фонового электролита 7 и выше возможна регистрация пика гидразина. На рисунках 33 и 34 представлены вольтамперограммы гидразина на некоторых фонах.

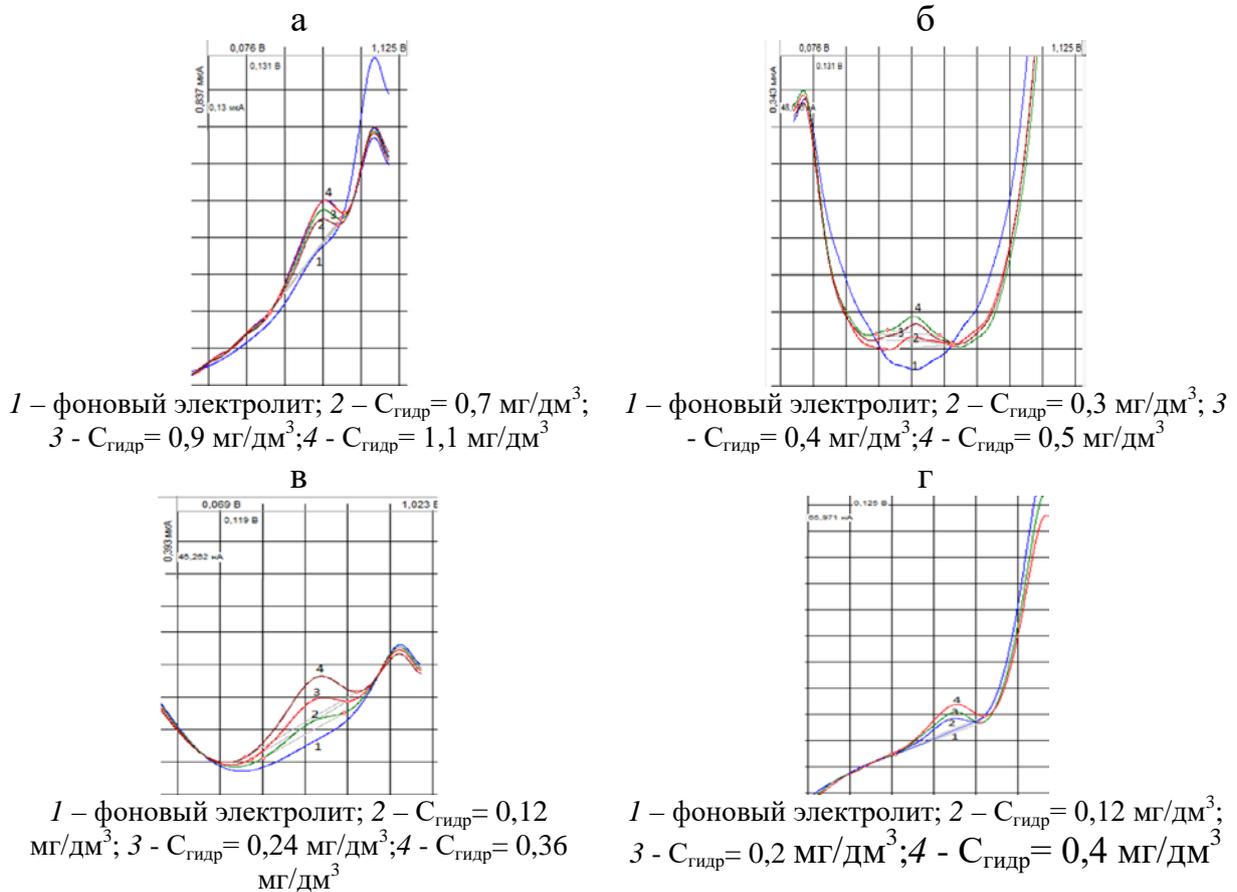


Рисунок 33 – Вольтамперные кривые гидразина а) на фоне аммиачного буфера (pH 9), б) на фоне фосфатного буфера (pH 8), в) на фоне 0,1М NaCl (pH 7), в) на фоне 0,1М KCl (pH 7)

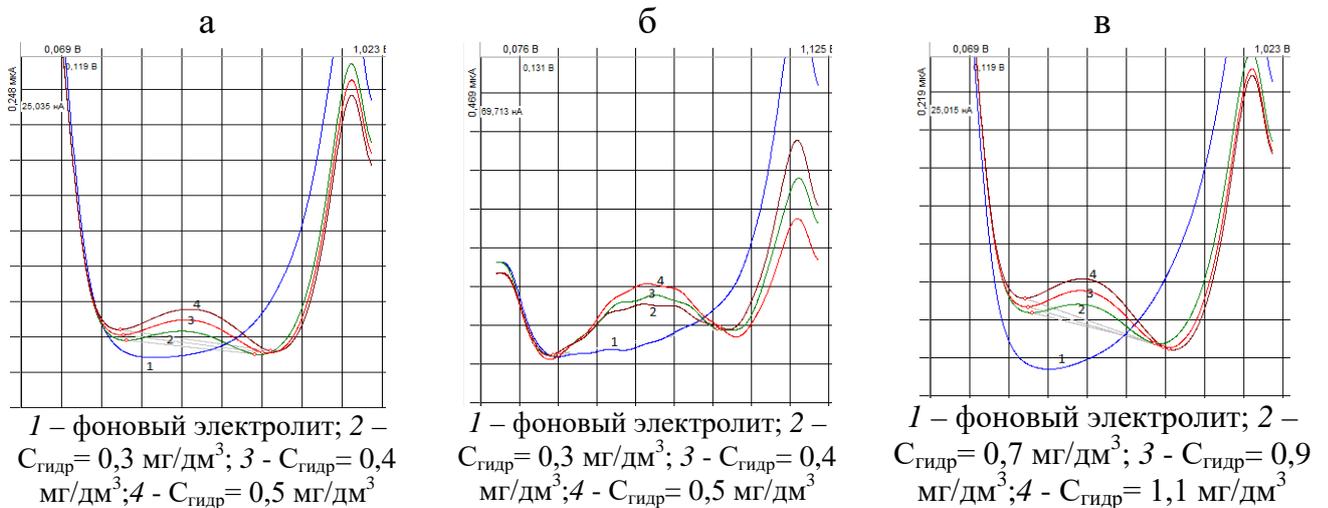


Рисунок 34 – Вольтамперные кривые гидразина а) на фоне 0,002М КОН (pH 11), б) на фоне 0,003М NaOH (pH 11), в) на фоне 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (pH 8)

В качестве фона для дальнейших исследований выбран гидроксид натрия с концентрацией 0,003 М, так как пик гидразина в его растворе имеет наиболее симметричную форму (рисунок 34, б) и с увеличением концентрации стандартного раствора гидразина прямо пропорционально увеличивается ток пика. Следовательно, аналитический сигнал пригоден для количественного определения. Также, чувствительность при использовании NaOH на порядок выше, чем при использовании других растворов.

Ранее было установлено, что очистка поверхности электрода от продуктов электрохимического окисления органических веществ, в щелочном фоне, происходит эффективнее.

С целью получения оптимального аналитического сигнала гидразина на фоне 0,003М NaOH нами изучено влияние ряда электрохимических параметров на высоту и форму тока пика гидразина.

На рисунке 35 представлены зависимости тока (I_p) и потенциала (E_p) пика от потенциала накопления (E_n) гидразина. Потенциал накопления варьировали от -0,900 до 0,300В с интервалом 200 мВ.

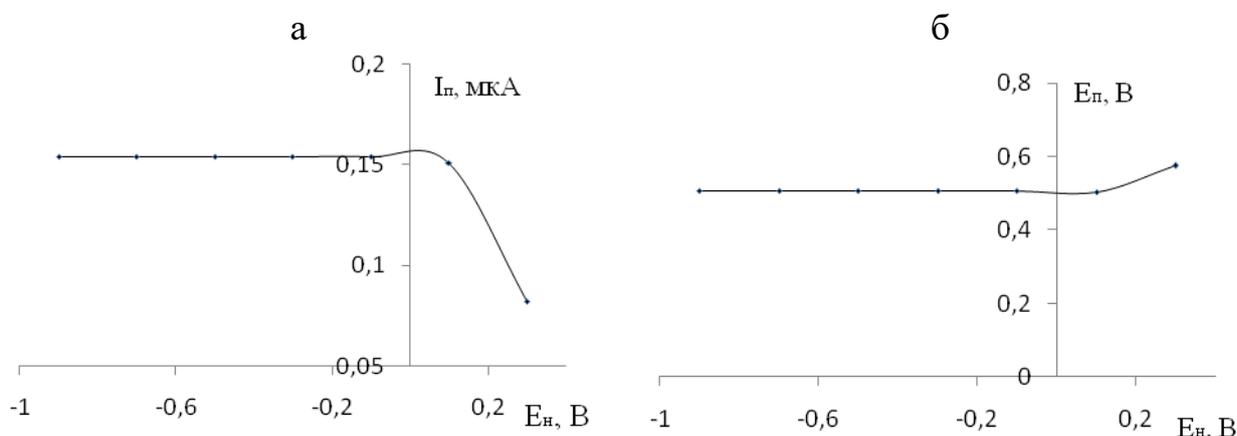


Рисунок 35 – Зависимость тока и потенциала пика гидразина от потенциала накопления: $C_{Г-на} = 0,75$ мг/дм³; $W = 50$ мВ/с; $t_{нак} = 0$ с

Из рисунка 35 видно, что величина тока и потенциала аналитического сигнала гидразина остается неизменной при отрицательных потенциалах накопления и ниже по чувствительности, в сравнении с потенциалом накопления +0,1В. При потенциале накопления +0,3 В пик гидразина не всегда воспроизводился. Установлено, что оптимальным является потенциал накопления

$E_n=0,1$ В, аналитический сигнал гидразина воспроизводим и пригоден к обработке.

Изучено влияние скорости развертки потенциала в диапазоне от 10 до 150 мВ/с на величину анодного пика гидразина на СУЭ (рисунок 36). Обнаружено, что на фоне гидроксида натрия, при увеличении скорости развертки, ток пика гидразина возрастает, а потенциал пика смещается в положительную область потенциалов.

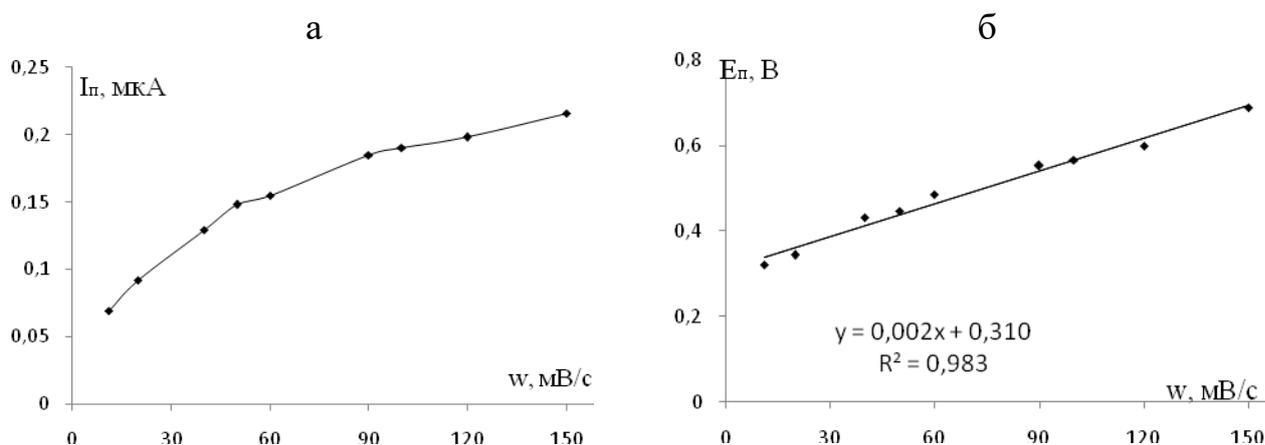


Рисунок 36 – Зависимость величины тока (а) и потенциала (б) аналитического сигнала гидразина от скорости развертки потенциала: $C_{г-на} = 0,6$ мг/дм³; $E_n = 0,1$ В; $t_n = 0$ с

Скорость развёртки выбиралась таким образом, чтобы пик имел правильную форму, не был сильно смещён к границе рабочей области потенциалов, а также, чтобы время анализа было оптимальным. Такой скоростью является 50 мВ/с. Увеличение скорости развертки потенциала более 50 мВ/с приводит к повышению чувствительности, что удобно при работе с малыми концентрациями гидразина.

На рисунке 37а представлена зависимость тока пика гидразина от времени накопления, из которой видно, что ток пика гидразина не увеличивается, а уменьшается с увеличением времени накопления. При отсутствии стадии накопления пик гидразина хорошо воспроизводим и пригоден для анализа. Следовательно, гидразин не накапливается на электроде.

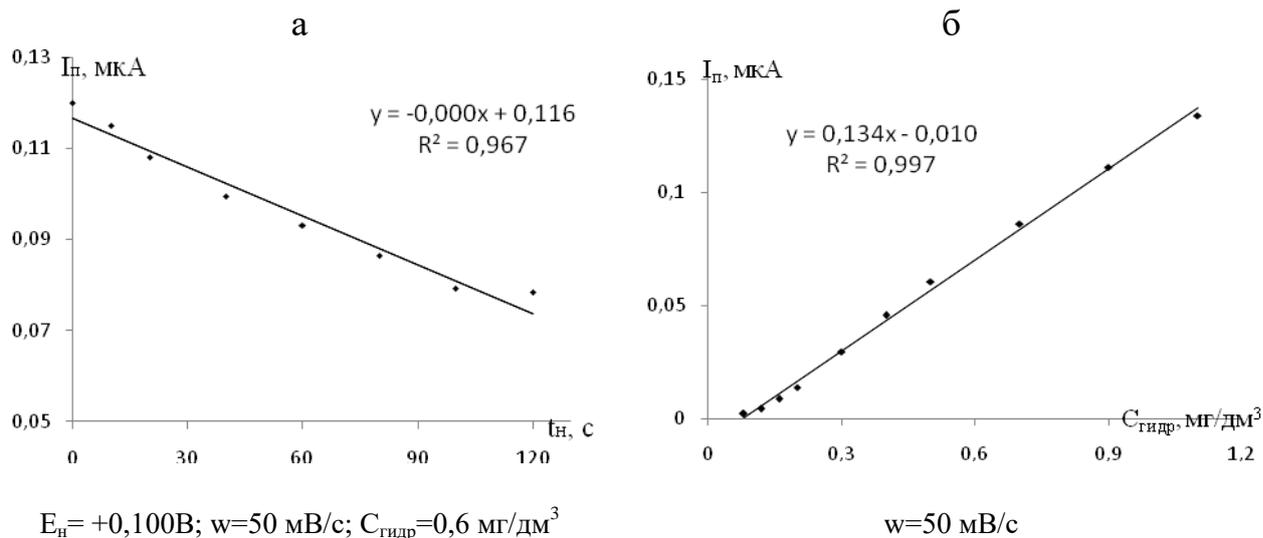


Рисунок 37 - Зависимость тока пика гидразина на фоне 0,003М NaOH от а) времени накопления, б) от концентрации гидразина

Можно предположить, что процесс окисления гидразина происходит не на поверхности СУ электрода, а в приэлектродном слое, и уменьшение тока связано с отводом молекул гидразина от поверхности электрода в процессе перемешивания. Что свидетельствует о диффузионном характере электродного процесса.

Исследование зависимости аналитического сигнала от концентрации гидразина проводили в диапазоне от 0,04 до 1,1 мг/дм³. Как показано на рисунке 37б, зависимость имеет линейный характер во всей области проверяемых концентраций. Ток, протекающий при данной реакции прямо пропорционален концентрации гидразина в растворе.

Нижняя граница определяемых концентраций равна 0,04 мг/дм³ ($3,7 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³). Таким образом, в этом диапазоне возможно определение содержания определяемого вещества по методу добавок.

4.3.2. Изучение механизма электрохимического окисления гидразина

При изменении потенциала накопления от -0,1В до -0,9В ток пика практически не менялся, так как накопления гидразина на поверхности электрода не происходило. Для подтверждения сняты фотографии электрода до и после проведения электроокисления гидразина с концентрацией 20 мг/дм³ из раствора 0,003М NaOH, полученные на оптическом микроскопе: «Ломо» «Миклид-6» с

объективами ахроматической коррекции, увеличение, крат/числовая апертура: 4x/0,10; 10x/0,25; 40x/0,65; 100x/1,25. Результаты исследований представлены на рисунке 38.

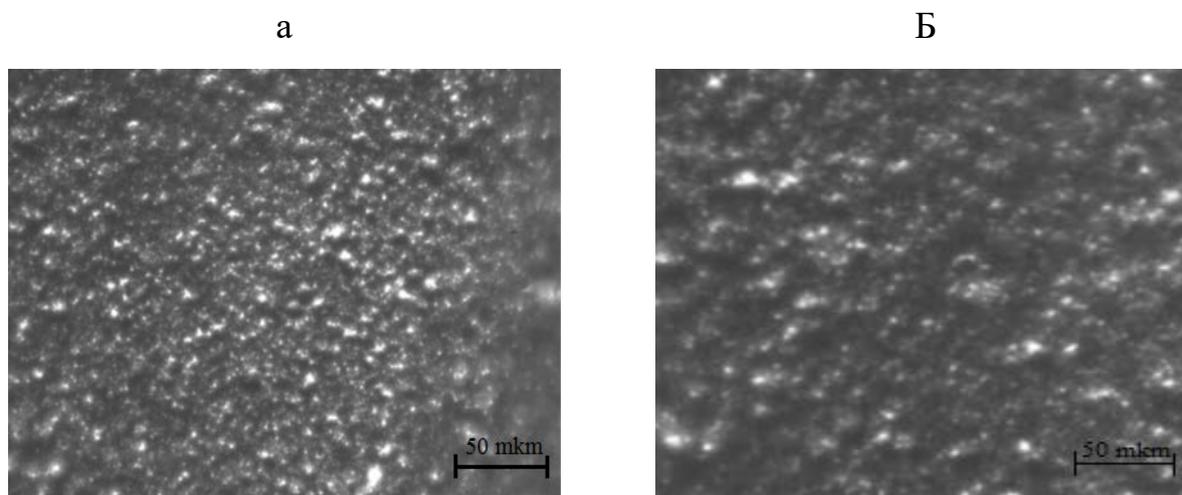


Рисунок 38 – Фотографии поверхности СУ электрода (крат/числовая апертура 10x/0,25) до (а) и после (б) проведения электроокисления гидразина (20 мг/дм^3) из раствора $0,003\text{M NaOH}$

Из рисунка видно, что адсорбции гидразина на поверхности электрода не происходит.

4.3.3. Изучение механизма электрохимическими методами

Электрохимическое определение гидразина основано на реакции его электроокисления [87]:



Авторы работы [101] указывают, что процесс электроокисления гидразина на графите необратим и контролируется диффузией гидразина к электроду. Анодное окисление гидразина начинается при потенциале начала адсорбции кислорода и протекает с участием адсорбированного кислорода.

Потенциал электроокисления гидразина зависит от природы материала электрода и состояния его поверхности. Разность потенциалов электроокисления гидразина на разных металлах может достигать 1В. На углеродных материалах

перенапряжение гидразина велико. В статье [106] указывается, что пик гидразина на графитово-эпоксидном композите наблюдался при 0,45 В.

Чтобы определить механизм реакции, протекающей на стеклоуглеродном электроде, необходимо исследовать обратимость процесса и рассчитать число электронов, участвующих в образовании продукта реакции.

Для изучения обратимости процесса на СУЭ нами были сняты анодно-катодные циклические вольтамперограммы гидразина на фоне 0,003М NaOH (рисунке 39).

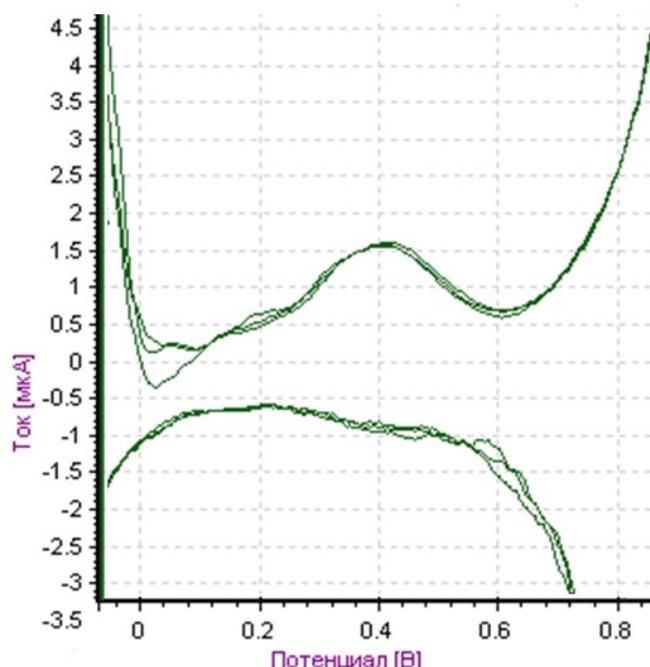


Рисунок 39 – Циклическая вольтамперограмма гидразина на СУЭ на фоне 0,003М NaOH: $w = 50\text{мВ/с}$, $C_{\text{гидр}}=2,0\text{ мг/дм}^3$

Из рисунка видно, что на обратной катодной вольтамперограмме отсутствует сигнал восстановления продукта окисления гидразина, что говорит о необратимости электродного процесса окисления гидразина в данных условиях.

На рисунке 40 представлена зависимость потенциала пика гидразина от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Значение тангенса угла наклона этой зависимости меньше 2, что также говорит о необратимости электрохимического процесса окисления гидразина на стеклоуглеродном электроде [100-107].

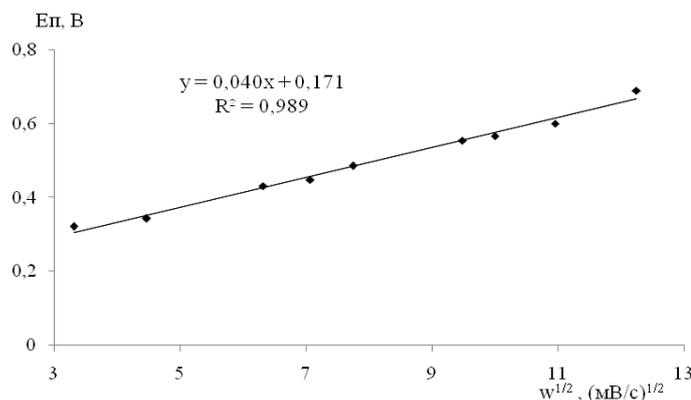


Рисунок 40 – Зависимость потенциала пика гидразина от корня квадратного из скорости развертки потенциала, $C_{\text{гидр}} = 0,6 \text{ мг/дм}^3$

По-видимому, механизм процесса в выбранных нами условиях совпадает с указанным в работах [88,111-128] и заключается в электроокислении гидразина до азота, который не способен восстанавливаться на электродах.

Количество электронов, участвующих в скорости определяющей стадии можно рассчитать, используя уравнение Тафеля – зависимость потенциала от тока пика:

$$E = a + b \lg I, \quad (63)$$

где a и b – коэффициенты уравнения Тафеля.

Определив тангенс угла наклона данной зависимости, можно рассчитать количество электронов, участвующих в скорости лимитирующей стадии по следующему уравнению:

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha n F} = \frac{0,059}{\alpha n} \Rightarrow \alpha n = \frac{0,059}{b}, \quad (64)$$

где b – тангенс угла наклона зависимости $E - \lg I$ (34), В;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – абсолютная температура, равная 298 К ;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль ;

α – число переноса;

n – число электронов, участвующих в самой медленной стадии электрохимического процесса.

Расчёт числа электронов по уравнению Тафеля проводят при больших концентрациях вещества, в области малых перенапряжений и при малых скоростях развёртки потенциала, когда медленной стадией является электрохимическая реакция – стадия с переносом заряда.

Исследование тафельских наклонов проводили следующим образом. В электрохимическую ячейку помещали 10 см³ фоновый электролит (0,003М NaOH), снимали вольтамперограмму фона. Далее, вносили 0,1 см³ стандартного раствора гидразина концентрации 500 мг/дм³ и снимали вольтамперограмму электроокисления гидразина в интегральном режиме в диапазоне развертки -0,2 В до +1,1 В, скорость сканирования 10 мВ/с. На полученной кривой выбирали область, где ток окисления гидразина прямолинейно зависит от значения потенциала. Полученная вольтамперограмма представлена на рисунке 41.

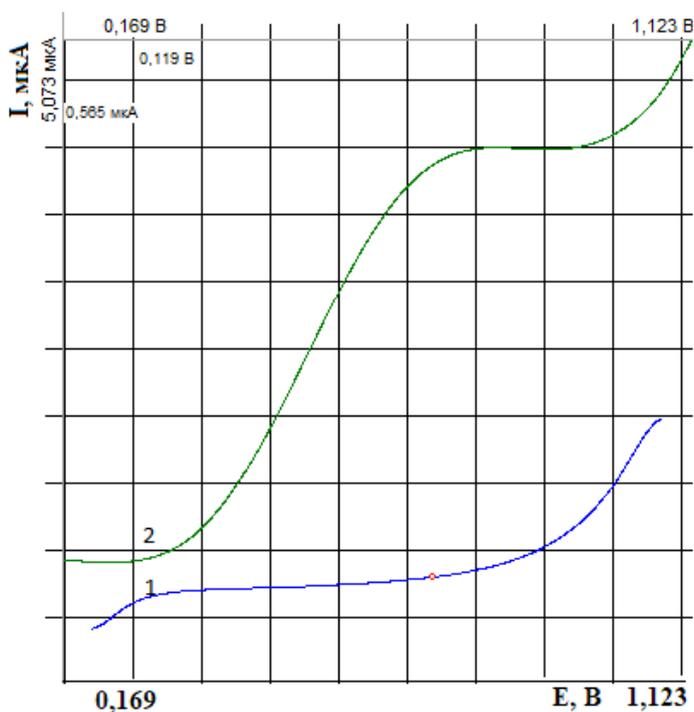


Рисунок 41 – Вольтамперограмма электроокисления гидразина для построения зависимости Тафеля: 1 – фон 0,002 М NaOH; 2 – $C_{\text{гидр}} = 5,0$ мг/дм³

По данным, полученным из этой области, построили зависимость $E - \lg I$ (рис. 42).

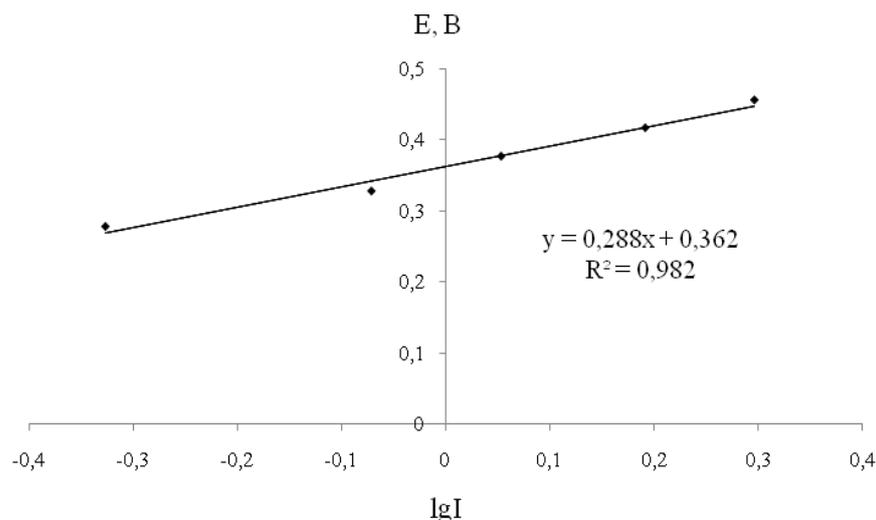


Рисунок 42 – Зависимость Тафеля

Из графика зависимости $E - \lg I$ по тангенсу угла наклона находим коэффициент уравнения (34) b равным 0,2881. Считая скорость лимитирующей стадии одноэлектронным процессом, используя уравнение (35), находим α равной 0,205.

Количество электронов, принимающих участие во всём процессе электроокисления гидразина, рассчитывали, определив тангенс угла наклона графика зависимости $I_p - w^{1/2}$ (рисунок 43) и используя уравнение (36) для полностью необратимого процесса [155]:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot [(1-\alpha) \cdot n_\alpha]^{1/2} \cdot S \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot w^{1/2}, \quad (65)$$

где I_p – высота волны электроокисления гидразина, мкА;

n_α – число электронов, участвующих в самой медленной стадии электрохимического процесса;

n – общее число электронов, участвующих в процессе;

$[(1-\alpha)n_\alpha]$ – число переноса равное 0,795;

$k_2 = 2,99 \cdot 10^5$ при $t = 25^\circ\text{C}$;

S – площадь электрода равная $0,883 \text{ см}^2$;

c – концентрация вещества в растворе равная $5,61 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³;

D – коэффициент диффузии равный $1,15 \cdot 10^{-5}$ моль/см²;

w – скорость сканирования потенциала, мВ/с.

Площадь электрода измерена непосредственно того, на котором проходили исследования и рассчитана по уравнению полной площади поверхности круглого цилиндра:

$$S = 2\pi r (h + r) \quad (66)$$

где S - полная площадь поверхности круглого цилиндра;

r – радиус цилиндра равный 0,125 см;

h – высота цилиндра равная 1 см.

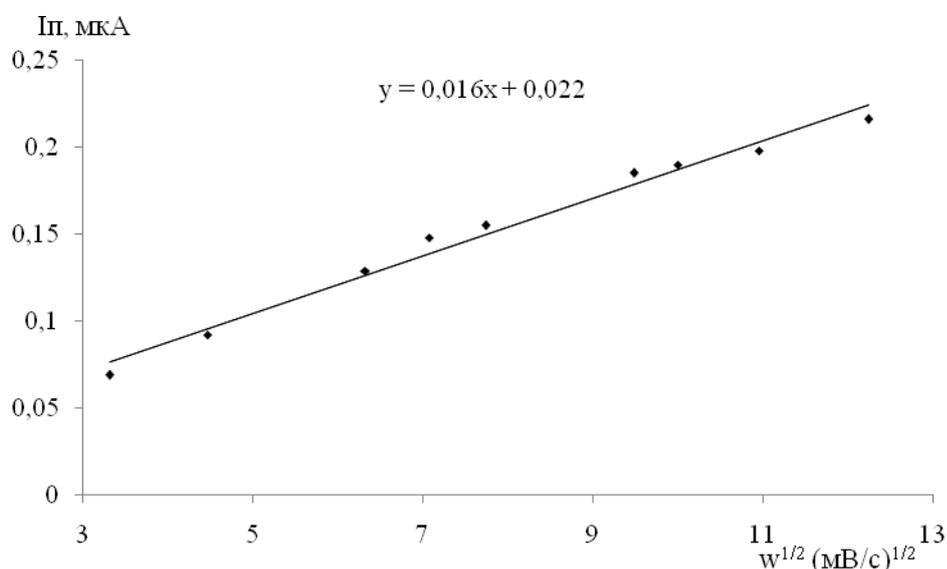


Рисунок 43 – Зависимость тока аналитического сигнала гидразина от корня квадратного из скорости развертки потенциала, $C_{\text{гидр}} = 0,6 \text{ мг/дм}^3$

Как видно из рисунка 43, тангенс угла наклона графика зависимости I_n от $w^{1/2}$ равен $0,0165 \text{ мкА В}^{-1/2} \text{ с}^{1/2}$. Подставив все значения в уравнение (36), находим n равное $3,67 \cong 4$. Следовательно, в суммарном процессе электроокисления гидразина принимает участие четыре электрона.

Таким образом, было установлено, что процесс электроокисления гидразина в приэлектродном слое необратимый, и протекает с передачей четырех электронов. Полученные данные согласуются с данными, приведёнными в литературе [111-128].

4.3.4. Изучение продуктов электрохимического окисления гидразина методом фотолюминесценции

С помощью метода спектрофотолюминесценции установили влияние фонового раствора на форму гидразина и способность к электроокислению.

Исследовано влияние гидроксида натрия (0,03М NaOH), соляной кислоты (0,1 М HCl) и раствора хлорида калия (0,1 М). Спектры флюоресценции гидразина в указанных фоновых растворах были сняты при длине волны возбуждения 250 нм и представлены на рисунке 44.

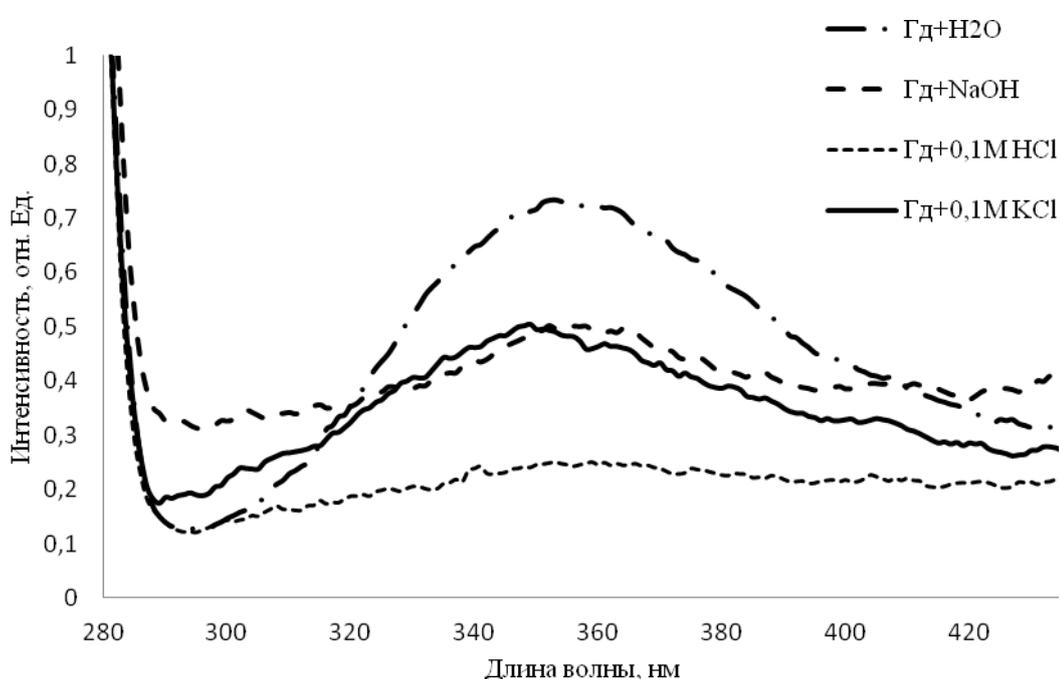


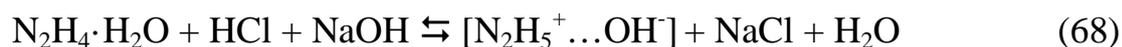
Рисунок 44 – Спектры флюоресценции гидразина 2 мг/дм³ в разных фоновых растворах при $\lambda_{\text{в}}=250$ нм

Из рисунка 44 можно сделать вывод о том, что при добавлении гидразина в фоновый раствор он меняет свою форму нахождения в растворе.

Гидразин неограниченно растворим в водном растворе и образует гидрат гидразина:



При добавлении раствора солянокислого гидразина в щелочной фон происходит образование катиона гидразиния:



При добавлении раствора солянокислого гидразина в кислый фон (соляная кислота) происходит его восстановление до иона аммония:



Таким образом, на рисунке 44 видно, что в водном растворе гидразина мы наблюдаем полосу флуоресценции гидрата гидразина (355 нм), в щелочном фоне наблюдаем снижение интенсивности полосы флуоресценции гидрата гидразина, связанное с образованием катиона гидразиния. В кислом растворе происходит полное восстановление гидрата гидразина, соответственно полоса его флуоресценции при 355 нм отсутствует.

5. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

5.1. Исходные данные для разработки методик измерения содержания органических веществ методом инверсионной вольтамперометрии

Область применения – анализ проб сточных и нормативно-очищенных (водопроводная) сточных вод (предприятий химической, фармацевтической и др. промышленности).

Диапазон определяемых концентраций:

Анилин	0,01 – 1,0 мг/дм ³
Фенол	0,01 – 1,0 мг/дм ³
Гидразин	0,3 – 10,0 мг/дм ³

Разработка методики измерений включает:

1 формулирование измерительной задачи и описание измеряемой величины, предварительный отбор возможных методов решения измерительной задачи. Данный пункт был выполнен еще на стадии формирования плана аспирантской работы.

2 выбор метода и средств измерений, вспомогательных и других технических средств.

3 установление последовательности и содержания операций при подготовке и выполнении измерений, обработке промежуточных данных.

4 организацию и проведение эксперимента (метрологических исследований) по оценке показателей точности разработанной методики измерений с целью установления приписанных характеристик погрешности измерений.

5 разработку процедур и установление нормативов контроля точности получаемых результатов измерений.

6 разработку проекта документа на методику измерений

7 метрологическую экспертизу проекта документа на методику измерений.

8 аттестацию методики измерений.

9 утверждение проекта документа на методику в установленном порядке.

Проведя работы по выполнению пунктов 2 и 3 установлено, что. основным методом для определения фенола, анилина и гидразина является инверсионная вольтамперометрия с дифференциальным режимом развертки потенциала.

Условия анализа для всех органических веществ приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Условия определения анилина, фенола и гидразина

	Фенол	Анилин	Гидразин
Метод	ИВА	ИВА	ИВА
Тип развертки	Дифференциальный	Дифференциальный	Дифференциальный
Рабочий электрод	СУЭ	СУЭ	СУЭ
Фоновый электролит	0,003 М NaOH	0,003 М NaOH	0,003 М NaOH
Потенциал пика	0,5 В	0,6 В	0,4 В
Примечание – ИВА – инверсионная вольтамперометрия, СУЭ – стеклоуглеродный электрод.			

В производстве, например, лакокрасочной продукции используется множество органических веществ, в том числе фенол и анилин в совместном присутствии. Проверено мешающее действие анилина при определении фенола методом инверсионной вольтамперометрии.

Проверку проводили с помощью модельных растворов фенола и анилина, меняя их соотношение в анализируемой смеси. Для этого были приготовлены растворы фенола и анилина концентрации 50 мг/дм³. В анализируемой смеси создавалась концентрация фенола 0,2 мг/дм³, а анилина в зависимости от выбранного соотношения. На рисунке 45 представлены вольтамперные кривые при соотношениях фенол : анилин 1:1 и 1:10.

Из рисунка видно, что анилин мешает определению фенола если его содержание будет превышать содержание фенола. В таких случаях необходимо будет провести экстракционное отделение фенола перед его определением.

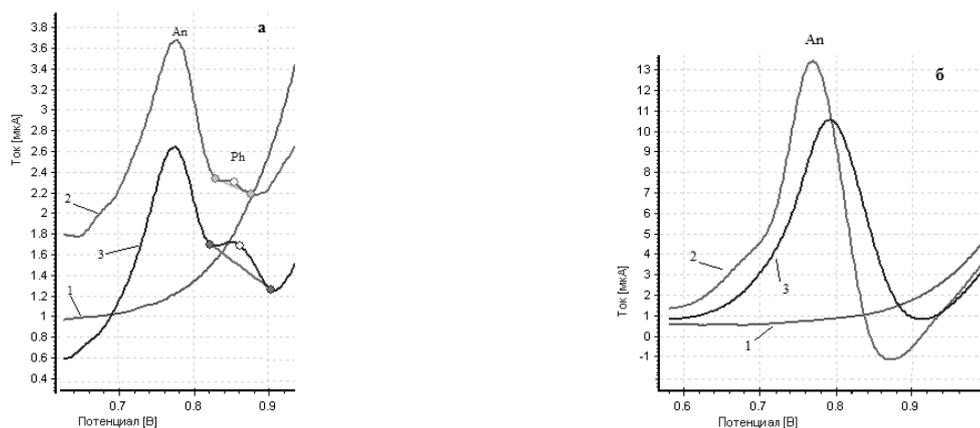


Рисунок 45 – Вольтамперограммы фенола в присутствии анилина на фоне NaOH: 1- фон; 2- $C(\text{Ph})=0,2 \text{ мг/дм}^3$; 3- $C(\text{Ph})=0,4 \text{ мг/ дм}^3$; а – $C(\text{An})=0,2 \text{ мг/ дм}^3$; б – $C(\text{An})=2 \text{ мг/ дм}^3$

5.2. Организация и проведение эксперимента по оценке показателей точности разработанной методики измерений

Организация эксперимента по оценке показателей точности разработанной методики описывается в документе «План эксперимента по оцениванию значений метрологических характеристик». План эксперимента разработан и представлен в Приложении А.

В общем виде план эксперимента содержит разделы:

1. Общие положения, содержащие наименование методики, наименование определяемого показателя, диапазон измерения определяемой характеристики, какие метрологические характеристики планируется оценить по результатам проведенного эксперимента, с помощью какого нормативного документа предполагается проведение обработки данных.

Для анилина, гидразина и фенола оценены следующие показатели точности (правильности, прецизионности) методики выполнения измерений:

- стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости;
- предел повторяемости;
- стандартное (среднеквадратическое) отклонение промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;

- предел промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;
- показатель правильности (оценку систематической погрешности лаборатории);
- показатели точности (значения характеристики погрешности измерений).

2. Порядок получения экспериментальных данных для оценивания показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. В данном разделе, эксперт-метролог по аттестации методик измерений должен для оператора подробно описать, что использовать в качестве образца для оценивания, рассчитать, в каком объеме необходимо отобрать пробу. При необходимости указать способ и места отбора. Предоставить для оператора форму предоставления результатов проведенного эксперимента.

Таким образом, по разработанным планам эксперимента проводили сбор экспериментальных данных.

В качестве образца для оценивания использовали нормативно-очищенную воду (водопроводная вода).

Для этого отобрали 200 см^3 водопроводной воды, которую разделили на две равные части по 100 см^3 . В одну из них была внесена добавка стандартного раствора фенола, таким образом, чтобы полученная концентрация фенола была примерно в 2 раза больше определённой в образце без добавки. Провели десять серий измерений каждой пробы, с тремя параллельными измерениями.

В итоге получено 60 результатов измерений (Таблица 11), по которым, проведена обработка данных.

Таблица 11 – Результаты измерений концентрации фенола в водопроводной воде

Аттестованное значение добавки, $C=0,3 \text{ мг/дм}^3$						
	Исходная рабочая проба			Рабочая проба с добавкой		
Номер серии	Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости			Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости		
	1	2	3	1	2	3
	Результаты измерений, мг/дм^3			Результаты измерений, мг/дм^3		

	(массовая концентрация)			(массовая концентрация)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X' ₁	X' ₂	X' ₃
1	0,191	0,208	0,195	0,514	0,529	0,524
2	0,199	0,202	0,205	0,500	0,481	0,445
3	0,229	0,219	0,214	0,427	0,482	0,464
4	0,195	0,201	0,199	0,551	0,543	0,547
5	0,184	0,195	0,190	0,471	0,474	0,469
6	0,201	0,220	0,218	0,514	0,498	0,511
7	0,194	0,199	0,195	0,487	0,492	0,498
8	0,196	0,196	0,191	0,479	0,485	0,478
9	0,211	0,208	0,204	0,507	0,501	0,504
10	0,201	0,199	0,205	0,503	0,511	0,499

По примеру фенола были проанализированы образы вод на каждое вещество.

Таблица 12 – Результаты измерений концентрации анилина в водопроводной воде

Аттестованное значение добавки, C=0,05, мг/дм ³						
Номер серии	Исходная рабочая проба			Рабочая проба с добавкой		
	Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости			Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости		
	1	2	3	1	2	3
	Результаты измерений, мг/дм ³ (массовая концентрация)			Результаты измерений, мг/дм ³ (массовая концентрация)		
X ₁	X ₂	X ₃	X' ₁	X' ₂	X' ₃	
1	0,08	0,09	0,08	0,15	0,22	0,18
2	0,12	0,09	0,10	0,20	0,14	0,17
3	0,10	0,14	0,11	0,16	0,21	0,18
4	0,08	0,08	0,09	0,13	0,15	0,14

5	0,06	0,08	0,07	0,10	0,12	0,11
6	0,09	0,11	0,08	0,15	0,18	0,15
7	0,10	0,08	0,09	0,15	0,14	0,15
8	0,08	0,10	0,07	0,13	0,13	0,11
9	0,13	0,14	0,12	0,21	0,19	0,18
10	0,12	0,09	0,11	0,17	0,14	0,117

При анализе водопроводной воды на содержание гидразина, аналитического сигнала определяемого вещества обнаружено не было. В связи с чем, в анализируемой пробе водопроводной воды искусственно создавали содержание гидразина, путем внесения аликвоты аттестованной смеси. Согласно плану эксперимента, в отобранный объем воды 600 см^3 вносили аликвоту гидразина объемом 6 см^3 , концентрацией 10 мг/дм^3 . Эту пробу обозначили как исходная рабочая проба.

Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты измерений концентрации гидразина в водопроводной воде

Аттестованное значение добавки, $C=0,1, \text{ мг/дм}^3$						
	Исходная рабочая проба			Рабочая проба с добавкой		
Номер серии	Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости			Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости		
	1	2	3	1	2	3
	Результаты измерений, мг/дм^3 (массовая концентрация)			Результаты измерений, мг/дм^3 (массовая концентрация)		
	X_1	X_2	X_3	X'_1	X'_2	X'_3
1	0,098	0,100	0,098	0,201	0,203	0,202
2	0,099	0,097	0,098	0,200	0,214	0,210
3	0,101	0,105	0,099	0,212	0,208	0,210
4	0,088	0,085	0,089	0,198	0,188	0,195
5	0,110	0,099	0,108	0,211	0,213	0,214

6	0,105	0,108	0,099	0,203	0,204	0,198
7	0,098	0,095	0,096	0,196	0,198	0,194
8	0,104	0,100	0,102	0,198	0,199	0,200
9	0,089	0,092	0,093	0,190	0,178	0,183
10	0,099	0,100	0,099	0,200	0,217	0,210

С помощью метода оценки показателей качества методики анализа с применением метода добавок проведена проверка правильности методики. Используя рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа» проведена метрологическая обработка результатов в программе Microsoft Excel внесением объема данных для обработки и созданием формул для расчета.

Основные допущения, принятые при проведении расчетов:

Распределение случайной погрешности результатов анализа принимают нормальным.

Распределение неисключенной систематической погрешности методики анализа принимают нормальным.

Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа.

Применение метода добавок позволяет провести оценивание мультипликативной (пропорционально изменяющейся) части систематической погрешности методики анализа.

Распределение погрешности аттестованного значения добавки является равномерным.

Результат проведенных расчетов представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты метрологической обработки результатов

Вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Метрологическая характеристика		
		Стандартное отклонение повторяемость	Стандартное отклонение воспроизводимос	Показатель точности,

		$\text{и } \sigma_k \%$	$\text{ти } \sigma_R\%$	$\pm \delta \%$
Фенол	<i>От 0,01 до 0,1 включ.</i>	7	10	20
	<i>Св. 0,1 до 1,0 включ.</i>	5	7,5	15
Анилин	<i>От 0,01 до 0,1 включ.</i>	5	7,5	15
	<i>Св. 0,1 до 1,0 включ.</i>	3	5	10
Гидразин	<i>От 0,1 до 1 включ.</i>	13	17,5	35
	<i>Св. 1 до 10 включ.</i>	11	15	30

Аттестацию методики проходили в Экспертной организации Институт независимых экспертиз, г. Екатеринбург.

Свидетельства об аттестации выданы Уральским отделением Российской академии наук Центр метрологии и сертификации «Сертимет», г. Екатеринбург.

Свидетельства об аттестации методик измерений анилина, гидразина и фенола приведены в Приложении Б.

6. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОД С ПОМОЩЬЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Разработанные вольтамперометрические методики определения метилпирролидона, анилина, фенола и гидразина применены для контроля их степени разрушения при выборе эффективного и надежного метода разрушения органических веществ в водных объектах.

Поиск метода разрушения органических загрязнителей основан на выборе исследования способности сорбироваться на поверхности материалов и последующей деградации под действием УФ-излучения.

6.1. Оценка эффективности разрушения метилпирролидона

Разработанная методика вольтамперометрического анализа метилпирролидона применена для оценки степени сорбции и разрушения последнего методом фотокатализа с использованием полупроводниковых оксидов, таких как ZnO (0,5мк), M_5C_5 (MgO 50% + ZnO 50%), TiO_2 .

Разрушение проводили по следующей методике:

В стаканчик помещали 0,1г полупроводникового оксида, 10 см^3 0,05М раствора метилпирролидона и при различных условиях проводили сорбцию: постоянное перемешивание в течении 30 или 60 мин., либо при УФО и перемешивании и фильтровали растворы от оксидов через фильтр «Синяя лента». Условия сорбции представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Условия сорбции метилпирролидона на поверхности полупроводниковых оксидов

Полупроводниковый оксид	Условия сорбции
TiO_2	1сутки +УФО при постоянном перемешивании в течении 1ч.
TiO_2	УФО при постоянном перемешивании в течении 30мин.
ZnO(0,5мк)	1сутки + постоянное перемешивание в течении 1ч.

ZnO(0,5мк)	постоянное перемешивание в течении 30мин.
ZnO 50% +MgO 50%	постоянное перемешивание в течении 1ч.

Степень сорбции метилпирролидона на поверхности порошка полупроводникового оксида была исследована методом ИК-спектроскопии, а растворы после сорбции анализировали по разработанной вольтамперометрической методике.

В таблице 16 представлены результаты применения разработанной методики для оценки степени разрушения метилпирролидона с использованием полупроводникового оксида.

Таблица 16 - Результаты сорбции метилпирролидона на полупроводниковых оксидах

Материал	$C_{МП}$ до сорбции, Моль/л	$C_{МП}$ после сорбции, Моль/л	% сорбции
ZnO +MgO	0,01	0,006±0,001	43±4
ZnO	0,01	0,004±0,001	63±5

Спектры снимали на ИК-спектрометре Nicolet 6700 на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Результаты исследований представлены ниже на рисунках.

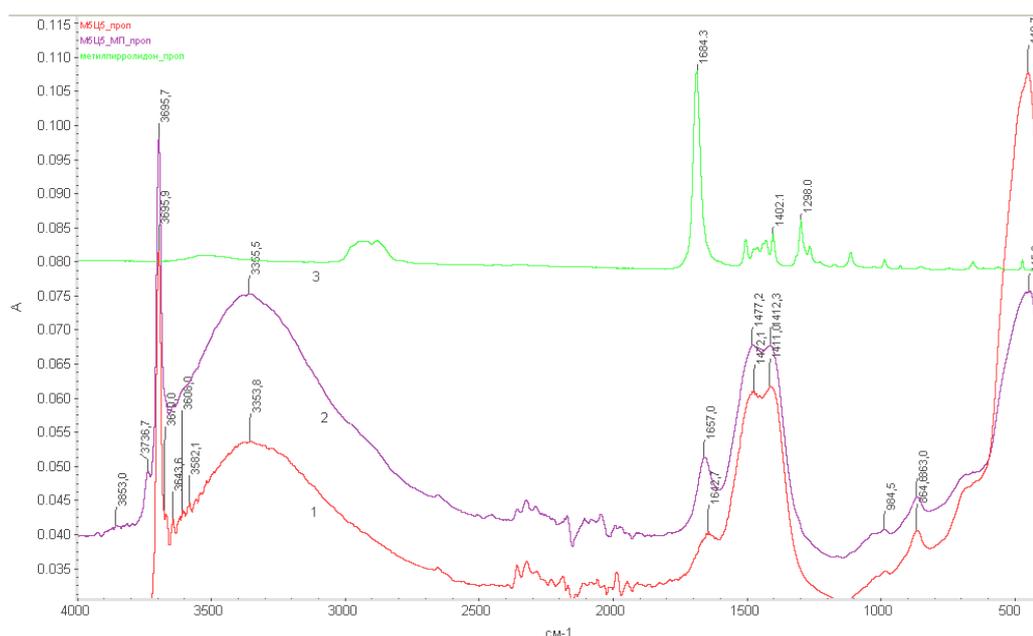


Рисунок 46 - ИК-Спектры полупроводникового оксида M_5C_5 до сорбции (1), порошка полупроводникового оксида M_5C_5 после сорбции (2), метилпирролидона (3).

Из рисунка 46 видно, что спектр M_5C_5 до сорбции в характеристической области для метилпирролидона имеет сигнал. А на спектре M_5C_5 после сорбции этот сигнал вырос, таким образом, возможно небольшой % сорбции прошел и метилпирролидон адсорбировался на поверхности полупроводникового оксида.

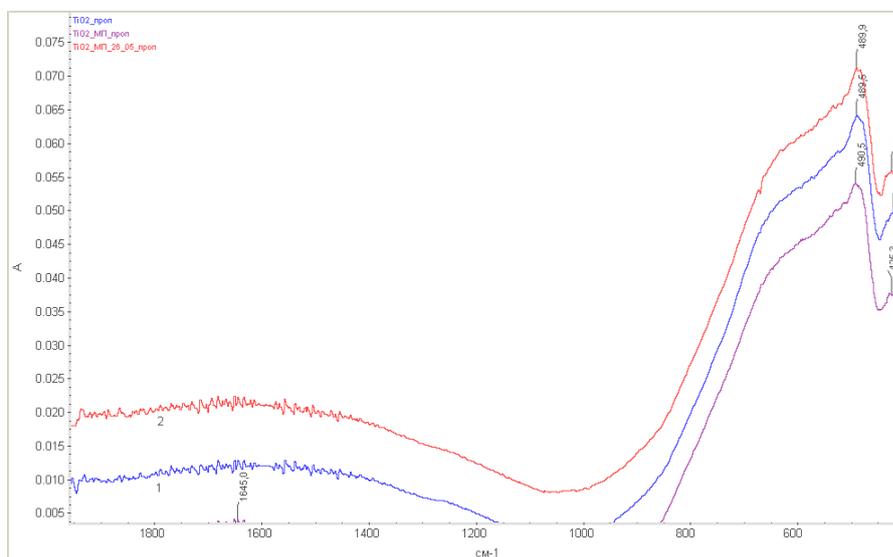


Рисунок 47 - ИК-спектры порошка полупроводникового оксида TiO_2 после сорбции (1) и порошка полупроводникового оксида TiO_2 до сорбции (2)

Из рисунка 47 видно, что спектр TiO_2 до и после сорбции в характеристической области для метилпирролидона не имеет сигнала. Следовательно, метилпирролидон не адсорбировался на поверхности TiO_2 .

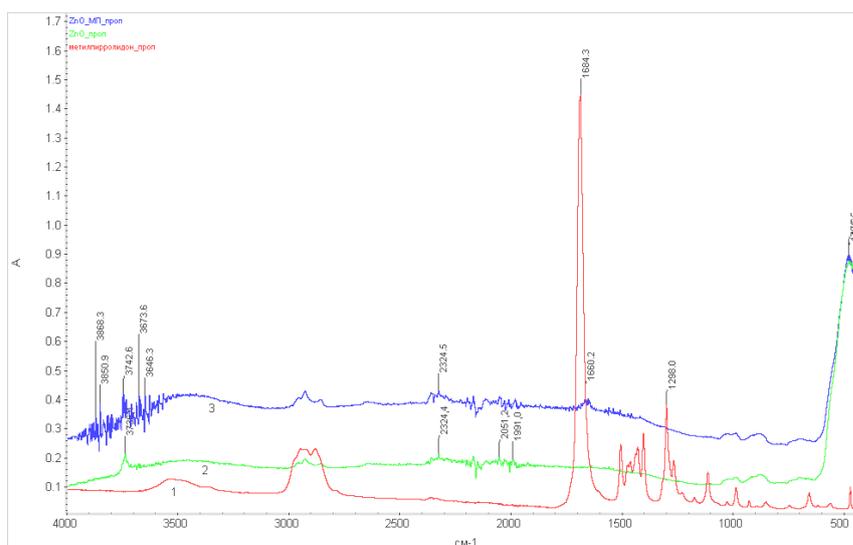


Рисунок 48 - ИК-Спектры метилпирролидона (1), полупроводникового оксида ZnO (0,5мк) до сорбции (2) и полупроводникового оксида ZnO (0,5мк) после сорбции (3)

Из рисунка 48 видно, что на спектре ZnO (0,5мк) после сорбции в области 1600-1700 см⁻¹ присутствует характерный для метилпирролидона сигнал, что подтверждает его сорбцию на поверхности полупроводника.

По результатам проведенных исследований сделан вывод, что наилучшими сорбентами из изученных нами для метилпирролидона является ZnO и ZnO +MgO.

6.2. Оценка эффективности разрушения фенола, анилина и гидразина в водах

Разработанные методики применены для оценки степени разрушения исследуемых органических веществ методом фотокатализа с использованием железосодержащих материалов с добавлением щавелевой кислоты (оксалата натрия) и/или пероксида водорода.

Ранее на кафедре аналитической химии ТГУ была обнаружена высокая каталитическая активность Si-N-Fe и B-N-Fe в процессе деградации щавелевой кислоты при совместном действии УФ-излучения и озонирования. Поэтому уже проверенные системы были исследованы для оценки эффективности их применения при фотокаталитическом разрушении фенола, анилина и гидразина.

Методика эксперимента по изучению эффективности железосодержащих материалов заключалась в следующем: навеска катализатора помещалась в стаканчик, заливалась модельным раствором в соотношении 1:50 (обычно 0,2 г. – 10 мл раствора) и перемешивалась на магнитной мешалке в течение 30 минут. Далее раствор отделяли от катализатора (если было необходимо, центрифугировали) и анализировали.

Аналогично проводились опыты с озонированием и УФ-облучением, т.е. проба подвергалась 15-20 минутному барботированию озоном либо 30-60 минутному УФ-облучению. При этом раствор перемешивался на магнитной мешалке. Озонирование проводили с помощью прибора «ГА Озон».

В случае изучения воздействия УФ-облучения использовались кварцевые стаканчики. Источником УФО являлась ртутно-кварцевая лампа типа ДРЛ с

диапазоном от 240 до 1100 нм, с наиболее эффективной полосой в области 245 нм.

Исследована эффективность процесса удаления фенола, анилина и гидразина из модельных растворов (10^{-4} моль/дм³ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) при различных условиях: озонирование, УФО, УФ/ферриоксалат, УФ/ферриоксалат/Н₂О₂ и др., зависимость от времени облучения (озонирования), от навески твердого катализатора, от концентрации введенных добавок, от рН раствора.

Степень удаления анилина и фенола из раствора R,% оценивали по формуле:

$$R, \% = 100 - 100 \times C_{\text{ост.}} / C_{\text{нач.}}, \quad (70)$$

где $C_{\text{ост.}}$ и $C_{\text{нач.}}$ – остаточная и начальная концентрация анализируемого вещества в растворе, соответственно.

Остаточную концентрацию определяемого вещества определяли методом вольтамперометрии.

6.2.1. Применение методики вольтамперометрического определения фенола при его фотокаталитическом разрушении

В работе были использованы железосодержащие композиты с различными фазовыми составами, которые представлены в таблице 17.

Таблица 17 - Фазовый состав композитов

Образец	Фазовый состав	% Fe
Si-Al-ON	Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , Fe	30
ФС 45-N	Si ₃ N ₄ , Fe	50
ФС 65-N	Si ₃ N ₄ , Fe	25
ФС 75-N	Si ₃ N ₄ , Fe	10
Б12	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	17
Б83	BN, β-Si ₃ N ₄ , Fe, FeB, Fe ₂ B	28
Б87	BN, β-Si ₃ N ₄ , Fe, FeB, Fe ₂ B	35
Б80	BN, β-Si ₃ N ₄ , Fe, FeB, Fe ₂ B	50

При выборе условий фотокаталитического разрушения фенола выявлено, что при 10-30 минутном озонировании с добавкой железосодержащего катализатора (нитрид кремния и нитрид бора) степень разрушения составила 10%. Воздействие только УФ-облучения на раствор фенола с железосодержащим катализатором не приводит к разрушению фенола.

При использовании ферриоксалатной системы наблюдается увеличение степени разрушения, причем в образцах с большим количеством железа – разрушение большее, за исключением образца Б12. В этом образце, как видно, из таблицы, отсутствует фаза β - Si_3N_4 .

С увеличением концентрации щавелевой кислоты (от 0,005М до 0,02М) в растворе с железосодержащим катализатором степень разрушения фенола пропорционально увеличивалась (от 11% до 56%). Для достижения максимально разрушения без увеличения объема раствора решено добавлять пероксид водорода. При УФ облучении в течении 15 минут, присутствием железосодержащего нитрида кремния или нитрида бора, 0,02М оксалат щавелевой кислоты степень разрушения при содержании пероксида водорода 0,001М составила 85%, а при содержании на уровне 0,01М – 100%. Причем нитрид бора более фотоактивен, по сравнению с нитридом кремния.

Озонирование раствора фенола без катализатора не приводит к его полному окислению. Озонирование при 10 минутах дает разрушение менее 50%, либо совсем не разрушает как в случае с нитрид кремния.

Использование озонирования в комбинации с УФО дает большее разрушение, но требует достаточно большого времени. Сокращение времени до 15 минут и 100% разрушение фенола достигается добавкой в данную систему пероксида водорода.



Рисунок 49 –Сравнение условий разрушения фенола
На рисунке 50 и 51 представлены вольтамперные кривые для проб фенола.

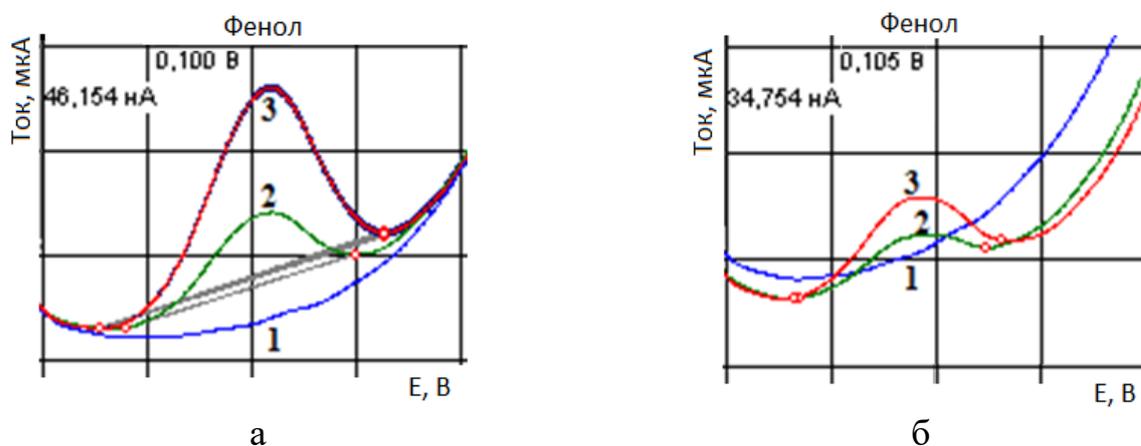
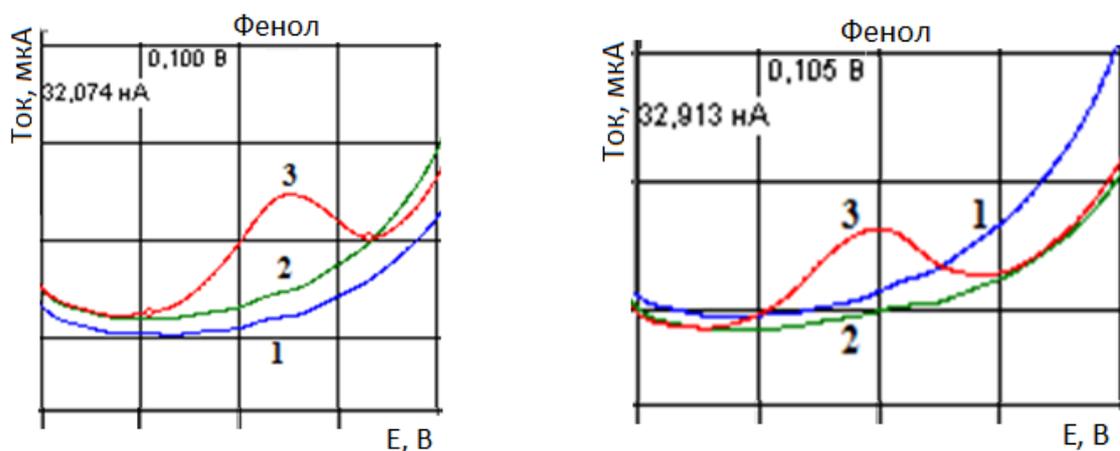


Рисунок 50 - Вольтамперные кривые: 1 – фон 0,003 М NaOH, 2 – фон + алиquota пробы (фенол + В-N:Fe(Б80) + H₂C₂O₄, УФО 30 мин), 3 – то же + добавка фенола: а – в присутствии H₂C₂O₄ (1:1), 36% удаления; б – в присутствии H₂O₂ (C=1·10⁻³ М), 66% удаления



Cat=B-N:Fe(Б83)

Cat=Si-N:F

Рисунок 51 - Вольтамперные кривые: 1 – фон 0,003 М NaOH, 2 – фон + алиquota пробы (фенол + Cat + H₂O₂ (C=1·10⁻³ М), УФО 30 мин), 3 – то же + добавка фенола (100% удаления).

Вольтамперные характеристики эффективного разрушения фенола показаны на рисунке 52.

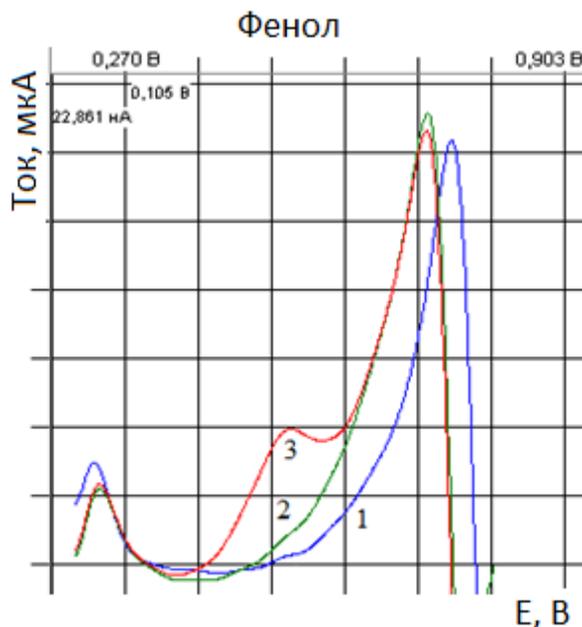


Рисунок 52 - Вольтамперные кривые: 1 – фон 0,003 М NaOH, 2 – фон + аликвота пробы (фенол + Si-N:F + H₂O₂ (C=1·10⁻³ М), УФО + озонирование 15 мин), 3 – то же + добавка фенола (100% удаления).

Таким образом, максимальное разрушение фенола достигается в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа с Si-N-Fe и B-N-Fe в ферриоксалат-пероксидной системе в течение 15 минут

6.2.2. Вольтамперометрическое определение степени разрушения анилина природными и синтетическими железосодержащими катализаторами

При исследованиях применялись железосодержащие катализаторы следующего состава: Si-N-Fe, B-N-Fe, хонгулин и пегасин.

Проводилось разрушение двух концентраций анилина – 50 и 500 мг/дм³ или C = 5·10⁻⁴ моль/дм³ и 5·10⁻³ моль/дм³ соответственно.

Установлено, что анилин в количестве 500 мг/дм³ не сорбируется на поверхности катализаторов нитрида кремния и бора при перемешивании его

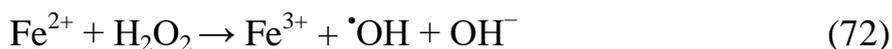
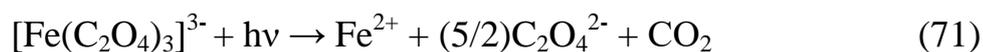
раствора в течении 30 мин. Ультрафиолетовое облучение раствора анилина (500 мг/дм³) с катализаторами так же не способствовало разрушению анилина.

Сочетание стадий озонирования и УФ-облучения привело к фотокаталитическому разрушению 500 мг/дм³ анилина на уровне 60-65%. При этом наиболее эффективно простое озонирование раствора в течении 15 мин, степень разрушения достигала 89% для нитрида бора и 87% для нитрида кремния. Увеличение времени озонирования к положительному результату не привело.

При озонировании меньшей концентрации анилина – 50 мг/дм³ в течении 20 мин показано 100% разрушение анилина даже без катализатора. В присутствии нитрида бора и кремния, степень разрушения так же составила 100%. Полное удаление анилина при озонировании даже без катализаторов можно объяснить его легкой окисляемостью предположительно до п-бензохинона, т.к. происходит визуальное изменение раствора (появляется желтая окраска раствора).

При использовании ферриоксалатной системы (по аналогии с фенолом и соотношением анилин : H₂C₂O₄(0,1M) = 1 : 200) разрушения анилина не происходило, что связано с наличием у анилина слабых основных свойств. В связи с чем, щавелевая кислота заменена оксалатом натрия той же концентрацией. В этом случае степень разрушения анилина составила 30%.

Повышение эффективности ферриоксалатной системы до степени разрушения анилина 60-70% достигали внесением раствора 0,05M пероксида водорода и УФ-облучением. При этом показано, что в присутствии Si-N-Fe и B-N-Fe в данной системе образуется фотоактивный ферриоксалат. При этом в растворе должно присутствовать железо (III) [158, 194]:



которое и было обнаружено качественной реакцией с NH₄SCN в кислой среде.

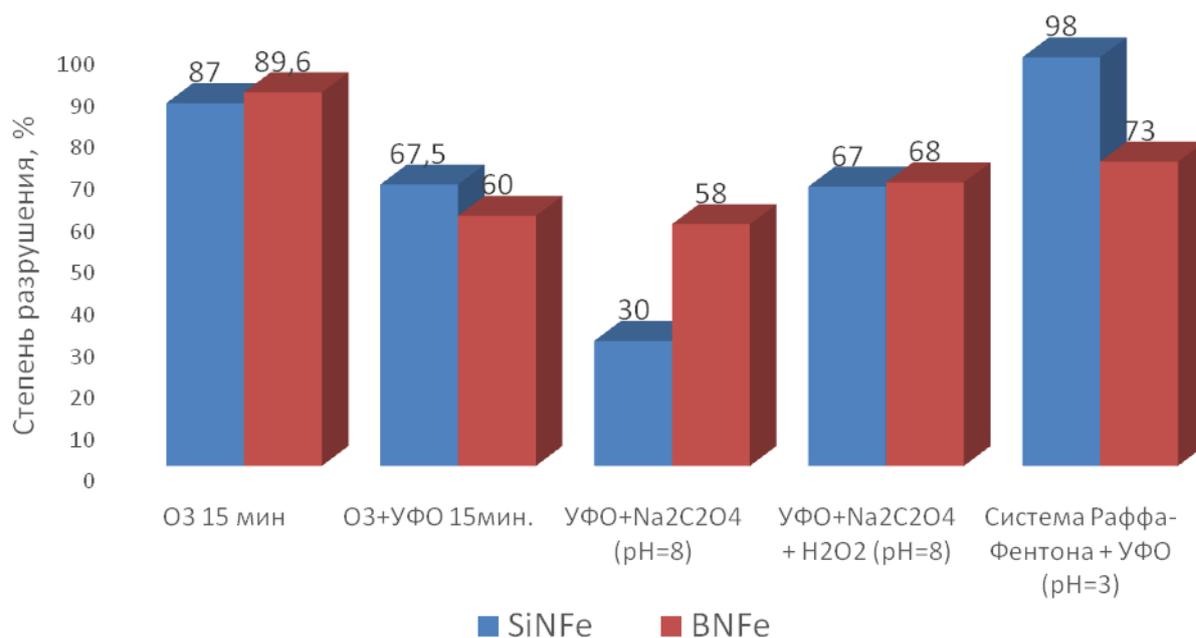


Рисунок 53 – Оценка эффективности разрушения анилина при разных условиях с нитридами кремния и бора

На рисунке 54 представлены вольтамперограммы растворов после удаления анилина.

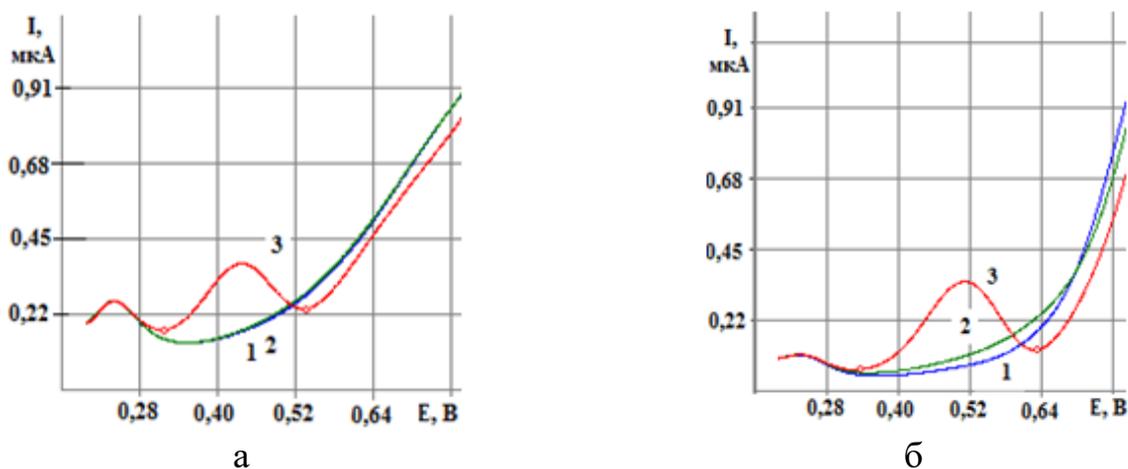


Рисунок 54 - Вольтамперные кривые: 1 – фон 0,003М NaOH; 2 – фон + аликвота пробы: а) анилин + В-N-Fe + O₃, 15 мин; б) анилин + Si-N-Fe + O₃, 20 мин; 3 – то же + добавка анилина (100% удаления)

На рисунке 55 представлена вольтамперограмма раствора после удаления анилина с 0,4 г В-N-Fe.

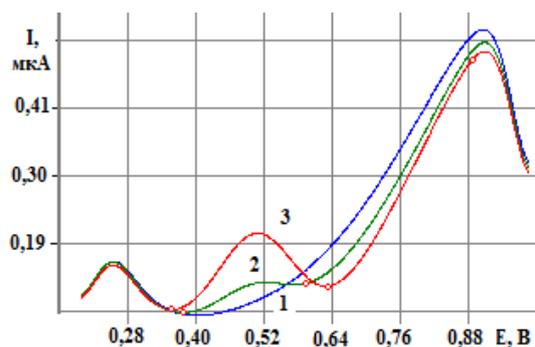


Рисунок 55 - Вольтамперные кривые: 1 – фон 0,003 М NaOH, 2 – фон + алиquota пробы (анилин + 0,4 г В-N-Fe + Na₂C₂O₄ УФО, 30 мин), 3 – то же + добавка анилина (58% удаления)

Изучение удаления анилина на торфе, пегасине и хонгурине проводилось по аналогии с нитридами кремния и бора. Так как сорбция, УФ-облучение и УФО в присутствии 0,1М щавелевой кислоты не дали положительных результатов, решили использовать оксалат натрия Na₂C₂O₄ той же концентрации. При этом деградация анилина составила 41%, и увеличение навески природного катализатора не улучшило данный результат. Чтобы повысить эффективность ферриоксалатной системы, в раствор был добавлен 0,05М H₂O₂. Удаление анилина составило 69-85%, тогда как без катализатора – 40%, что свидетельствует о том, что главную роль здесь играет железо. Это подтверждается также тем, что H₂O₂ при УФ-облучении с торфом, пегасином и хонгурином (система Раффа-Фентона) даже в нейтральной среде разрушает 54% анилина (рисунок 56). pH раствора задавалась водным раствором анилина и была нейтральной: 7-8.

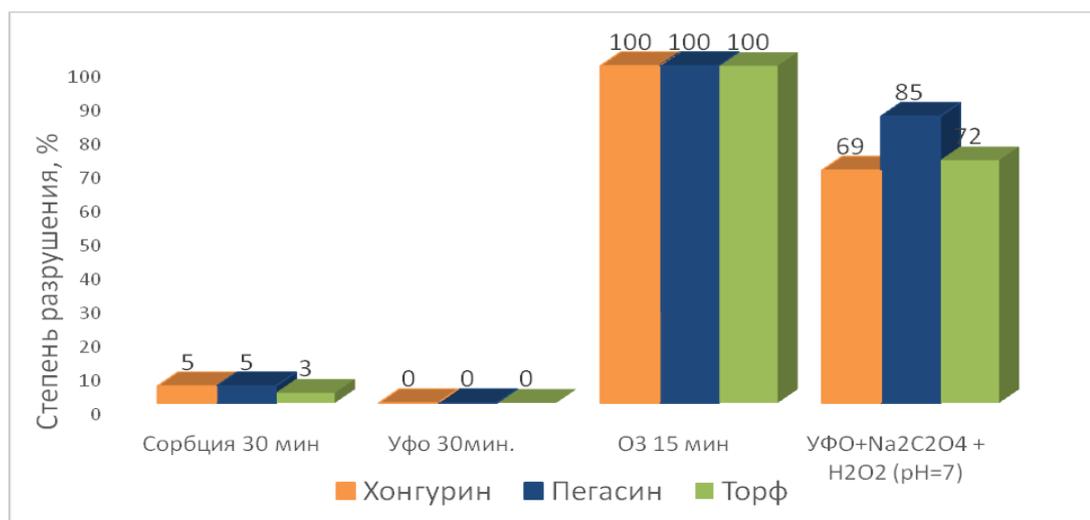
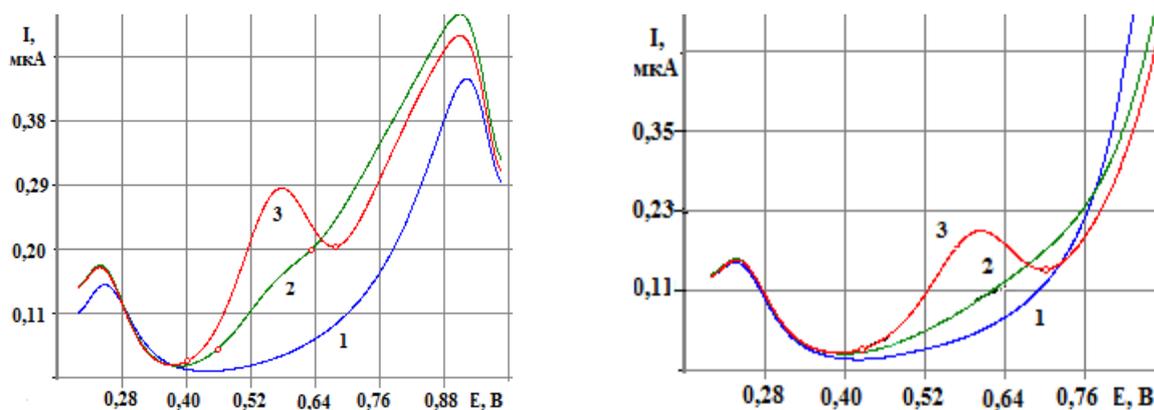


Рисунок 56 – Оценка эффективности разрушения анилина при разных условиях в присутствии хонгурина, пегасина и торфа

Из рисунка видно, что полное удаление анилина происходит только при озонировании. Хонгуин в присутствии оксалата натрия, пероксида водорода и УФ-облучении показал наименьший процент разрушения анилина, что объясняется тем, что хонгуин не был модифицирован железом и не происходит образования ферриоксалатной системы.

На рисунке 57 представлена вольтамперограмма раствора после удаления анилина в системе ферриоксалат/ H_2O_2 .



Cat = торф + $Na_2C_2O_4$ (72% удаления)

Cat=цеолит (100% удаления)

Рисунок 57 - Вольтамперные кривые: 1 – фон 0,003 М NaOH, 2 – фон + аликвота пробы (анилин + Cat + H_2O_2 + УФО, 30 мин), 3 – то же + добавка анилина

Таким образом, 100% удаление анилина наблюдается с цеолитами в кислой среде в системе Раффа-Фентона (H_2O_2 УФО) в течение 30 минут, а в нейтральной среде при озонировании в течение 20 минут и в ферриоксалат-пероксидной системе с пегасином за час.

6.2.3. Применение методики определения гидразина при оценке эффективности его разрушения

При исследовании фотохимического поведения гидразина под воздействием ультрафиолетового облучения установлено, что уже в течении небольшого времени УФ-облучения гидразин полностью разлагается. Снимали вольтамперограммы при времени облучения от 5 до 150 с, характеристический вид ВА кривых представлен на рисунке 58.

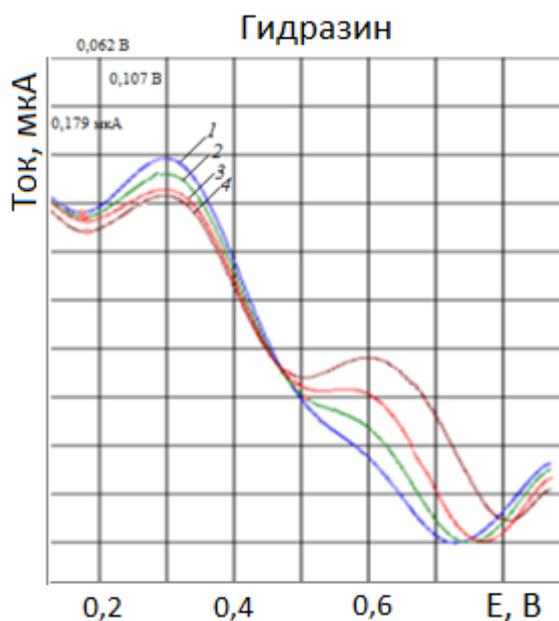


Рисунок 58 - Вольтамперограммы гидразина в процессе УФ облучения $C_{\text{гидр}}=1,0 \text{ мг/дм}^3$: 1 – УФО 80 с; 2 – УФО 90 с; 3 – УФО 100 с; 4 - УФО 150 с

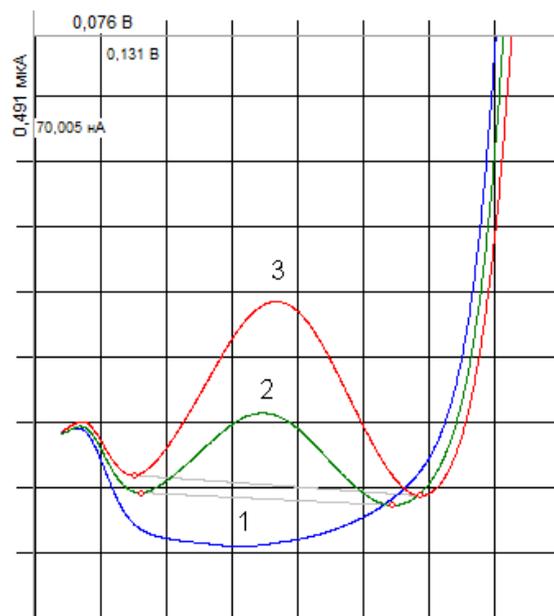


Рисунок 59 - Вольтамперограммы гидразина после УФО на фоне 0,003М NaOH: 1 – фон – 0,003 М NaOH; 2 – то же +0,1 см³ раствора гидразина после 200с УФО; 3 – то же +0,4 мг/дм³ гидразина

Из рисунка видно, что с увеличением времени ультрафиолетового облучения основной пик гидразина ($E_{\text{п}} = 0,3 \text{ В}$) уменьшается и заменяется на другой пик окисления нового соединения ($E_{\text{п}} = 0,6 \text{ В}$), полученного при фотолизе.

Для изучения кинетики фоторазрушения гидразина определяли изменение его концентрации в процессе УФО. Для этого в ячейку помещали 10 см³ раствора солянокислого гидразина концентрацией 500 мг/ дм³ и ставили под УФ-лампу анализатора СТА-1 на 200 либо на 400 секунд, либо на 600 секунд соответственно с перемешиванием. Каждый раз полученный раствор разбавляли в 10 раз дистиллированной водой. Для вольтамперометрического определения гидразина из разбавленного раствора отбирали аликвоту 0,1 см³, помещали в чистые кварцевые стаканчики с 10 см³ фонового электролита. Далее, вносили добавку стандартного раствора гидразина концентрации 10 мг/дм³. Полученная вольтамперограмма представлена на рисунке 59.

Результаты определения остаточной концентрации гидразина после УФО методом «введено-найдено» и степень его разрушения R, % представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Определение гидразина после УФО ($n = 3, P = 0,95$)

Время УФО, с	Найдено, мг/дм ³	R, %
0	498 ± 5	0
200	170 ± 7	66
400	135 ± 9	73
600	100 ± 4	80

Видно, что при увеличении времени УФ облучения уменьшается концентрация его в растворе, а значит степень деструкции гидразина увеличивается. По данным таблицы 5 построили кинетическую зависимость концентрации гидразина от времени УФ облучения, рисунок 60.

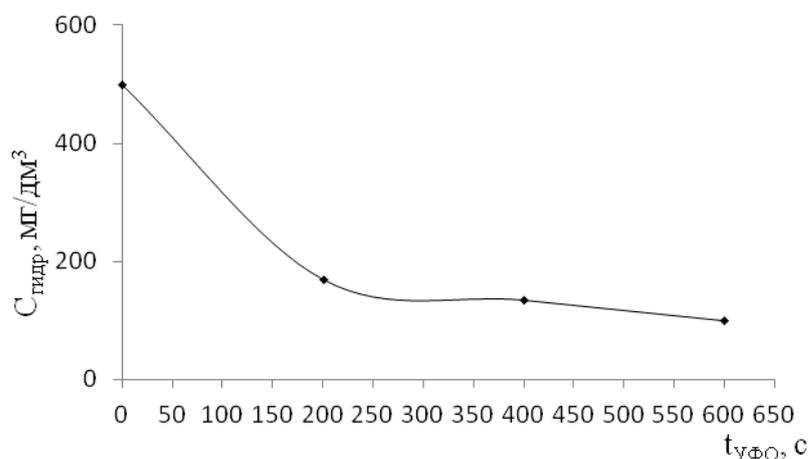


Рисунок 60 - Зависимость концентрации гидразина от времени УФО

Из рисунка видно, что почти на 80% гидразин разрушается уже в первые 200 секунд облучения, затем процесс разрушения идет медленнее.

С целью увеличения степени разрушения гидразина исследованы уже хорошо проявившие себя фотокатализаторы, повышающие эффективность воздействия ультрафиолета, пероксид водорода, система Фентона и система ЭДТА + Fe^{2+} , нитриды кремния и бора с различным содержанием железа, хонгулин и пегасин.

Методика определения гидразина в присутствии этих добавок аналогична его определению в растворах после УФ облучения. В ячейку помещали 10 см³ раствора солянокислого гидразина концентрацией 500 мг/дм³, добавляли окислитель и ставили под УФ-лампу анализатора СТА-1 на 600 секунд с перемешиванием. Полученный раствор разбавляли в 10 раз дистиллированной

водой. Для вольтамперометрического определения отбирали аликвоту 0,04 – 0,1 см³ (в зависимости от содержания гидразина), помещали её в электрохимическую ячейку с фоновым электролитом, проводили съёмку вольтамперных кривых пробы и пробы с добавкой стандартного раствора гидразина.

В таблице 19 представлены результаты исследования фотохимического поведения гидразина в присутствии фотоактивных добавок: пероксида водорода и системы ЭДТА + Fe²⁺ (гомогенный катализ):

Таблица 19 - Степень фотохимического разрушения гидразина (R, %) в присутствии окислителей (n = 3, P = 0,95; C_{гидр} = 500 мг/дм³)

Состав раствора	Время УФО, с	Найдено, мг/дм ³	R, %
N ₂ H ₄ ·2HCl + 6 · 10 ⁻⁴ М Н ₂ O ₂	–	120 ± 5	76
N ₂ H ₄ ·2HCl + 6 · 10 ⁻⁴ М Н ₂ O ₂	600	125 ± 9	75
N ₂ H ₄ ·2HCl + 1,5·10 ⁻⁴ М ЭДТА + 3·10 ⁻⁵ М Fe ²⁺	600	350 ± 15	30

Из таблицы 21 видно, что в присутствии перекиси водорода гидразин разрушается на 76% и без УФО и при облучении.

Известно [85], что гидразин окисляется пероксидом водорода в присутствии некоторых ионов металлов, в частности ионов Cu(II), в диимид N₂H₂, который очень неустойчив и разлагается на Н₂ и N₂:



Фотохимическое разрушение гидразина пероксидом практически не усиливается.

При исследовании эффективности твердых катализаторов установлено, что разрушение проходит в присутствии только Fe –содержащих композитов, т.е. в условиях системы Раффа-Фентона, таблица 20.

Таблица 20 - Определение степени разрушения гидразина после фотокатализа (n = 3, P = 0,95; C_{г-на} = 500 мг/дм³; t_{УФО} = 600 с; m_{кат-ра} = 0,1 г)

Катализатор	Найдено, мг/дм ³	R, %
хонгурин, модифицированный Cu ²⁺	499 ± 8	0
B-N-Fe	170 ± 13	66

Si-N-Fe	90 ± 9	82
хонгурин, модифицированный Fe^{3+}	71 ± 10	86
пегасин, модифицированный Fe^{3+}	63 ± 15	87

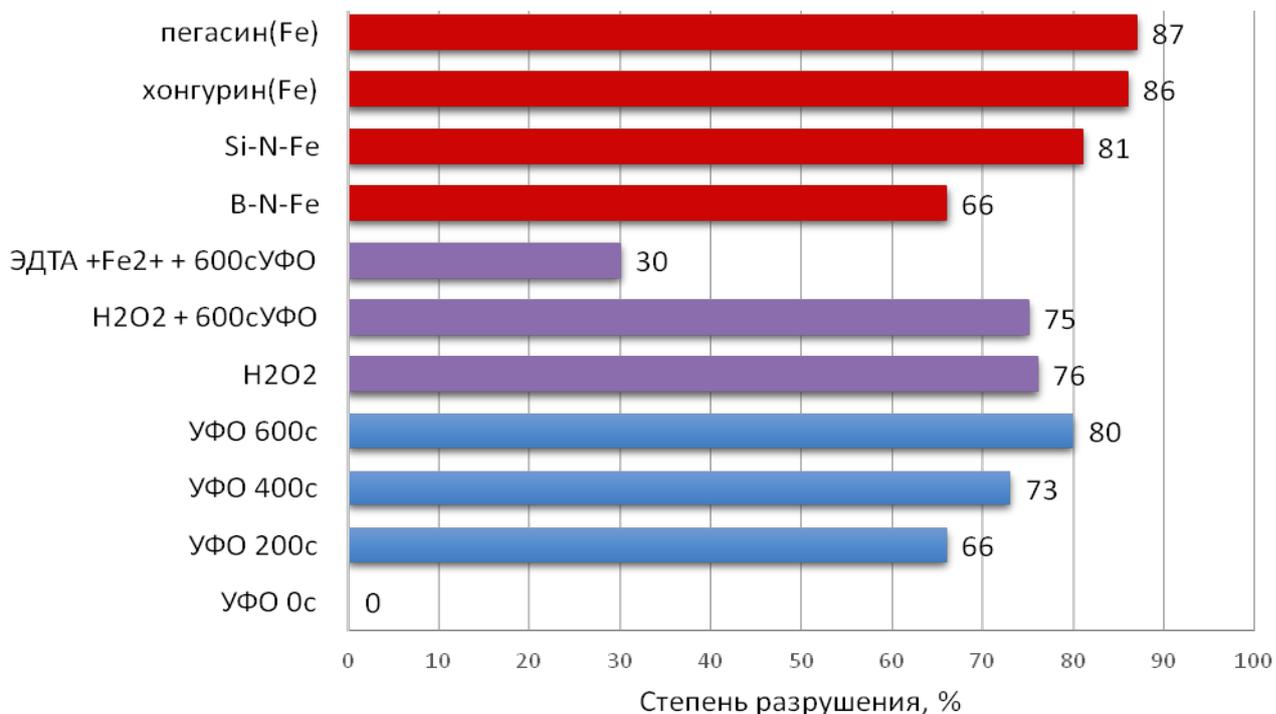


Рисунок 61 - Степень разрушения гидразина при использовании различных систем

По результатам применения методики в растворах после фотокаталитической очистки можно сделать вывод о том, что степень разрушения гидразина зависит от мощности источника УФО, от концентрации облучаемого раствора гидразина и времени УФО. При исследовании фотохимического поведения одного гидразина установлено, что при малых концентрациях в растворе и небольшом времени облучения гидразин переходит в другую форму, полученную при фотолизе. «Холостые» опыты взаимодействия гидразина с пероксидом водорода проводились на большой концентрации облучаемого раствора, поэтому для увеличения степени разрушения требовалось увеличить время излучения. Разрушение гидразина при взаимодействии с фотокатализаторами выше, так как они являются источниками ионов железа.

7. СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МЕТОДАХ ИНВЕРСИОННОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При исследовании системы железо-ЭДТА было замечено полное удаление O_2 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 $1 \cdot 10^{-5} M$ Fe^{2+} и ЭДТА. Предлагаемый способ позволяет в качестве фона использовать водные растворы минеральных кислот и солей (в концентрации 0,1M) с добавкой малых концентраций ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) солей переходного металла (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{2+}) и лиганда, например, ЭДТА, цитрат-, дегидрофосфат-ионов и тому подобное. При УФ облучении такого раствора в течение 4-5 минут происходит удаление растворенного кислорода.

Механизм следующий:



На рисунке 62 показаны анодные вольтамперограммы на РПЭ в процессе УФ-облучения раствора. Видно, что остаточный ток (наклон кривой) существенно уменьшается со временем облучения (кривая 1,2) и наконец обращается почти в прямую линию (кривая 3), что соответствует практически полному отсутствию растворенного кислорода и позволяет получить четкие пики определяемых элементов(кривая 4). Для определения концентрации ионов в растворе методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) обычно используют метод добавок.

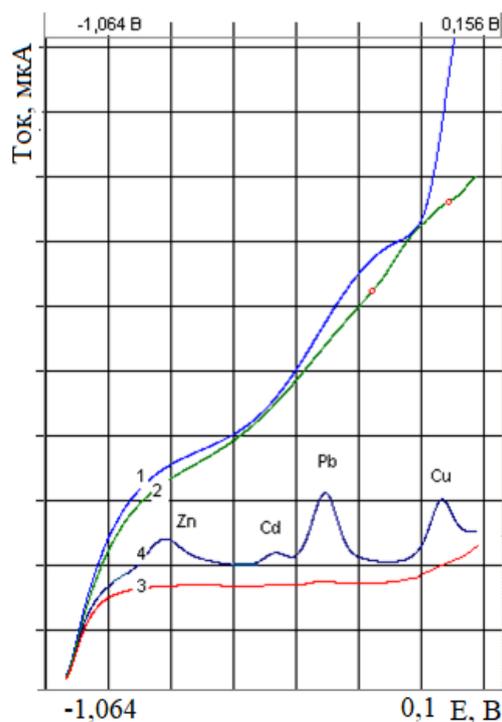


Рисунок 62 - Вольтамперограммы на РПЭ в растворе Na_2SO_4 : 1 - фон без удаления кислорода; 2 – фон $+3 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe}^{2+} + 1 \cdot 10^{-5} \text{ M ЭДТА}$ 3 –то же + УФО 5 мин; 4 – то же $+ \text{Me}^{2+}$ ($C_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $C_{\text{Pb}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $C_{\text{Cd}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$)

Было исследовано несколько генерирующих систем: $\text{Fe}^{2+} - \text{HPO}_4^{2-}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{ЭДТА}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{УФ}$. Три последние показали хорошее удаление кислорода.

Данный способ удаления кислорода защищен патентом и может быть применен также в технологии обработки поверхности полупроводников, где требуется тщательная очистка полирующих и травящих растворов от кислорода и других окислителей для формирования фазового состава поверхности.

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.

ОБСУЖДЕНИЕМ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многokратное увеличение техногенной нагрузки современного общества на окружающую среду делает все более актуальной задачу мониторинга различных загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах. При решении экологических проблем одной из основных задач является получение аналитической информации, адекватно описывающей состояние и динамику изменения контролируемых объектов окружающей среды. Качественный и оперативный мониторинг неразрывно связан с созданием возможно более простых лабораторных методов контроля, позволяющих с высокой чувствительностью и точностью контролировать содержание экотоксикантов.

Особую опасность представляют такие органические загрязнители вод, как метилпирролидон, фенол, анилин и гидразин. Все они относятся к приоритетным загрязнителям, содержание которых строго регламентируется. Для анилина ПДК в воде составляет 0,1 мг/л, для фенола - 0,001 мг/л, для метилпирролидона ПДК установлен на уровне 0,5 мг/л, а для гидразина - 0,1 мг/л. В связи с этим большой практический интерес представляет разработка эффективного, низкзатратного и надежного метода их определения.

Среди инструментальных методов аналитической химии вольтамперометрия является одним из наиболее универсальных методов анализа. Современная аппаратура для вольтамперометрии обладает высокой чувствительностью и экспрессностью, позволяет использовать ее в процессе анализа контролируемых веществ при водоочистке. Среди прогрессивных подходов к разрушению органических поллютантов, наиболее интересен метод фотокаталитической дегградации. Особенно эффективными являются гетерогенные каталитические процессы, в которых активный материал и загрязнитель находятся в разных фазах, и поэтому легче отделимы друг от друга. При этом использование для контроля за содержанием органических загрязнителей вольтамперометрического способа в варианте ИВА с УФ-излучением для удаления растворенного кислорода

и фотоминерализации, является на наш взгляд наиболее обоснованным и перспективным.

Данная работа посвящена разработке методик контроля за содержанием фенола, анилина, метилпирролидона и гидразина в процессах очистки сточных вод от этих загрязнителей.

Для определения метилпирролидона существует не большое количество методов, основным из них является газохроматографический, отличающийся сложным аппаратным оформлением и пробоподготовкой. При исследовании свойств метилпирролидона установлена возможность его качественной идентификации методом ИК-спектроскопии в неводных растворах и при высоких концентрациях (более 1%). Используя вольтамперометрический метод, получен аналитический сигнал метилпирролидона на РПЭ при потенциале от -0,4 до -0,2В. В качестве фонового электролита могут быть использованы растворы этиленгликоля и муравьиной кислоты, но этиленгликоль оказался предпочтительнее из-за более пологого вида вольтамперных кривых.

При изучении основных электрохимических зависимостей обнаружено, что аналитический сигнал МП появляется только при потенциалах накопления положительнее -0,05В, где идет растворение ионов ртути с поверхности электрода. Что позволило сделать предположение об образовании ртутьорганического соединения, а аналитический сигнал обусловлен восстановлением ионов двухвалентной ртути из него за время накопления. Данное предположение подтверждено литературой, где есть указание на образование бис-циклопентилртути из циклопентанона на ртутном электроде.

Методом «введено-найдено» показана правильность методики определения МП на РПЭ в растворе этиленгликоля.

В качестве альтернативного метода исследована возможность косвенного определения МП методом вольтамперометрии по уменьшению катодной волны восстановления вольфрамфосфорной кислоты на СУЭ в растворе 2М HCl, за счет образования малорастворимого соединения. Зависимость катодной волны ВФК от концентрации метилпирролидона линейна в диапазоне 0,1 – 1,0 г/дм³.

При выборе фонового раствора для вольтамперометрического определения фенола, анилина и гидразина исследован ряд электролитов, наиболее часто встречающихся в литературе для указанных веществ. В ходе проведения исследований раствор 0,003М NaOH показал наилучшие результаты для всех трех веществ. Исследуемый золотографитовый электрод при работе довольно быстро загрязнялся продуктами электроокисления, что приводило к необходимости частого обновления пленки золота.

Четкий и воспроизводимый аналитический сигнал для фенола, анилина и гидразина в растворе гидроксида натрия получен на стеклоуглеродном электроде. Преимущество данного фона в том, что не требуется механическая очистка электрода, достаточно 10 секунд электроокисления после съемки вольтамперной кривой.

Формирование аналитического сигнала фенола происходит при проведении электрохимического накопления при $E=0,0\text{В}$ в течении 30с и последующем анодном растворении в области развертки потенциала от 0,1 до 0,8 В.

Для выяснения формы накопления фенола на СУЭ исследовано влияние времени и потенциала накопления на ток анодного пика. Установлено, что ток пика при накоплении более 20с перестает расти (кривая выходит на предел) и прямолинейно зависит от скорости развертки потенциала. Данное поведение указывает на процесс адсорбцией фенола на поверхности СУЭ. Механизм электроокисления изучен нами сочетанием методов циклической вольтамперометрии и фотолюминесцентной спектроскопии. Последний позволил установить продукт реакции электроокисления.

Вид циклических вольтамперограмм для разных концентраций фенола в растворе и концентрационная зависимость в диапазоне от 0,02 до 0,1 мг/дм³, которая имеет два линейных участка, позволили сделать предположение о смене механизма реакции окисления фенола при повышении его концентрации в растворе. Установлено, что при концентрациях фенола $\geq 0,5$ мг/дм³ процесс является обратимым, и по разнице потенциалов катодного и анодного пиков определено, что в потенциалопределяющей реакции участвует один электрон.

Наличие предпика при 0,42В на анодной кривой также указывает на процесс адсорбции фенола на поверхности электрода.

В результате анализа зависимостей функции тока $I_p/w^{1/2}$ и потенциала пика от скорости изменения потенциала развертки, сделано предположение о наличии предшествующей электродному процессу химической реакции и что электроокисление фенола в щелочном растворе на СУЭ протекает по СЕ – механизму.

На основании полученных результатов предположили следующий механизм: в щелочной среде протекает химическая реакция образования фенолята натрия, который адсорбируясь на поверхности электрода, окисляется до гидрохинона с переносом одного электрона. При увеличении концентрации фенола в растворе, скорость химической реакции увеличивается и перестает влиять на скорость переноса заряда к электроду, процесс становится обратимым.

Продукт окисления фенола идентифицировали спектрально-люминесцентным методом, исследуя растворы на разных этапах анализа фенола и растворы предполагаемых веществ-продуктов, приготовленных в растворе 0,003М гидроксида натрия. Показано, что продуктом электроокисления фенола в щелочном фоне является гидрохинон.

При изучении механизма электроокисления анилина применили те же подходы, что и при изучении механизма окисления фенола. Вид циклических вольтамперограмм анилина указывает на сложный обратимый процесс электроокисления анилина в щелочном растворе на стеклоуглеродном электроде.

Показано, что при высоких значениях концентрации анилина в растворе происходит смещение потенциала пика в анодную область потенциалов, что указывает на наличие предшествующей химической реакции. На это же указывает уменьшение функции анодного тока $I_p/w^{1/2}$ от скорости развертки потенциала. Предположено, что электроокисление анилина происходит по СЕ-механизму. Расчет числа электронов, проводили по уравнению Шевчика-Ренделса для обратимых процессов и по разнице анодного и катодного пика на циклической

вольтамперограмме. Полученные значения числа электронов совпали и равно двум.

На основании полученных данных и литературных источников предложен механизм электрохимического окисления анилина на СУЭ в щелочном фоне: 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: *p*-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.

Из анализа спектров флуоресценции можно предположить, что при электрохимическом воздействии на раствор анилина образуется по крайней мере 2 вида продуктов. Длинноволновые продукты связаны с окислением анилина до образования димеров, при этом дальнейшего образования полианилина не происходит, из-за сильно щелочной среды. Коротковолновый продукт может быть связан с разрывом бензольного кольца.

Установлено, что реакция электроокисления гидразина в щелочном фоне на стеклоуглеродном электроде является необратимой, т.к. соблюдается прямолинейность Тафелевских кривых, а время накопления не влияет на ток аналитического сигнала гидразина. Уменьшение тока связано с отводом молекул гидразина от поверхности электрода в процессе перемешивания. Число электронов, участвующих в реакции рассчитывали по уравнению для необратимых процессов, учитывающее число переноса, определяемое из уравнения Тафеля. 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 в последующем окисляется в приэлектродном слое до азота с передачей 4-х электронов.

С учетом всех вышеперечисленных результатов, предложены методики вольтамперометрического определения фенола, анилина, гидразина и метилпирролидона. В качестве индикаторного электрода для определения фенола, анилина и гидразина рекомендуется использовать стеклоуглеродный электрод, фоновый электролит – 0,003М NaOH с рН=11. Дифференциальный режим развертки потенциала. В указанных условиях концентрационная зависимость для фенола линейна в области 0,02–0,1 мг/дм³, для анилина – 0,01–2,0 мг/дм³, для гидразина – 0,04–1,0 мг/дм³. Для фенола, анилина и гидразина рассчитаны метрологические показатели качества методик и получены свидетельства об аттестации.

Способ вольтамперометрического определения метилпирролидона защищен патентом Российской Федерации.

Заключительным этапом работы было применение разработанных методик для контроля содержания органических загрязнителей при оценке эффективности фотокаталитической активности системы Раффа-Фентона и ферриоксалатной системы в процессе деградации фенола, анилина и гидразина.

Получена сравнительная характеристика каталитических систем и с помощью вольтамперометрического метода 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 органических загрязнителей в водных растворах.

Эффективность обусловлена возможностью создания различных каталитических систем (Фентона, Раффа-Фентона, ферриоксалатной) и обеспечения непрерывного процесса фотовосстановления солей Fe³⁺ до Fe²⁺ с генерацией ОН-радикалов, при внесении в систему H₂O₂ и УФО.

При исследовании системы железо-ЭДТА было замечено полное удаление O₂ в облучаемом растворе, что позволило предложить новый способ удаления растворенного кислорода в водных растворах. Способ апробирован на вольтамперометрической методике определения тяжелых металлов (цинк,

кадмий, свинец и медь) и показал свою высокую эффективность и снижение общего времени анализа за счет сокращения стадии удаления растворенного кислорода из фонового раствора.

ВЫВОДЫ

1. Оценено влияние различных факторов и предложены условия вольтамперометрического определения органических веществ в водных растворах: для фенола, анилина, гидразина - стеклоуглеродный электрод, фон – 0,003М 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-ион, 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, не требующий применения карбоновых и оксикислот в качестве фоновых электролитов или барботирования растворов азотом (защищен патентом РФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приказ Минсельхоз №552 от 13.12.2016 г «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»

2. МДК 3-01.2001 Методические рекомендации по расчету количества и качества принимаемых сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов

3. ГН 2.1.5.1315-03 Предельнодопустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

4. Электронная энциклопедия [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.grandars.ru/shkola/geografiya/himicheskiy-kompleks.html>

5. Электронная энциклопедия Википедия [Электронный ресурс] – режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Химическая_промышленность

6. Москвин А.В. – Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строения вещества. – С.-Пб.: АНО НПО "Мир и Семья", 2006. – 1464 с.

7. Информационное агентство Neftegaz.RU [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://neftegaz.ru/news/view/108364>

8. Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id316885p2.html>

9. Электронная энциклопедия Википедия [Электронный ресурс] – режим доступа:

<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BB>

10. [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.gicpv.ru/him13-5.htm>

11. Obulhasan, Zaynapgul. Optimization for determination conditions of volatile phenols in drinking water / Obulhasan Zaynapgul, Turahun Tursinay, Muhtar Zinnat. // Huanjing Kexue Yu Guanli. – 2014. – V. 39. – № 2. – P. 108-110, 188.

12. Medjor W. O. Spectrophotometric determination of phenol in natural waters by trichloromethane extraction method after steam distillation / Medjor W. O., Wepuaka C. A., Godwill Stephen // International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2015. – V. 7. – № 3. – P. 1-7.
13. Ye Hui. Study on rapid determination of trace volatile phenol concentrations in water samples / Ye Hui, Sheng Tian-tian, Zhou Lu-yan, Ye Xiao-ying, Xu Xin-hua // Journal of Zhejiang University (Science Edition) . – 2013. – V. 40. – № 4. – P. 441-446.
14. Zhang Huawen. Analysis of various factors affecting the determination of volatile phenols in water with 4-aminoantipyrine method / Zhang Huawen, Yang Yi // Guangdong Chemical Industry. – 2012. – V. 39. – № 6. – P. 220-221.
15. Yu Bingsheng. Determination of volatile phenol by 4-amino antipyrine spectrometric method with potassium periodate as oxidant / Yu Bingsheng, Li Yunjuan, Chen Yufang // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – V. 33. – № 5. – P. 469-472.
16. Ding Sheng . Application of 4-amino antipyrine to the determination of volatile phenol. Ding Sheng, // Wuran Fangzhi Jishu. – 2013. – V. 26. – № 3. – P. 58-60.
17. Li Ping. Determination of phenol and aniline in refinery wastewater by double-wavelength coefficient compensation ultraviolet spectrophotometry / Li Ping, Zhao Shan-lin, Zhang Jin-hui, Zhang Yang, Huang Ming-fu // Journal of Fushun Petroleum Institute. – 2002. – V. 22. – № 1. – P. 29-32.
18. Zhao Shanlin. Simultaneous determination of phenol and aniline in refinery wastewater by linear regression-multiwavelength UV spectrophotometry / Zhao Shanlin, Li Ping, Xiao Guang, Wu Lixiang, Zhang Qikai // Physical Testing and Chemical Analysis Partb Chemical Analgsis. – 1998. – V. 34. – № 9. – P. 395-396, 398.
19. Guan Qing-Qing. Rapid determination of products of phenol hydrogenation in a supercritical water system using headspace gas chromatography / Guan Qing-Qing, Huang Xiao-Dian, Zeng Yan-Hua, Wei Chao-Hai, Ning Ping, Gu Jun-Jie, Chai Xin-Sheng // Chemical Papers. – 2015. – V. 69. – № 5. – P. 662-667.

20. Peng Hua. Determination of phenol in waste water from phosphate rock flotation by gas chromatography / Peng Hua, Liang Yong-zhong, He Tai-guo, Liu Run-zhe // Phosphate & Compound Fertilizer. – 2012. – V. 27. – № 6. – P. 83-85.

21. Li Zhigang. Determination of oxidative product aniline in degradation of azo dye by liquid-phase chromatography coupled with mass spectrometry // Journal of Textile Research. – 2015. – V. 36. – № 5. – P. 69-73.

22. Jen J.-F. On-line microdialysis-high-performance liquid chromatographic determination of aniline and 2-chloroaniline in polymer industrial wastewater / Jen J.-F., Chang C.-T., Yang T. C. // Journal of Chromatography A. – 2001. – V. 930. – № 1-2. – P. 119-125.

23. ПНД Ф 14.1:2.104-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации (суммарной) летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки»

24. ПНД Ф 14.1:2.105-97 «Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом»

25. Руководящий документ РД 52.24.480-2006 «Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки»

26. Руководящий документ РД 52.24.488-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации суммы летучих фенолов в водах фотометрическим методом после отгонки с паром»

27. ЦВ 1.04.04-91 "А" «Методика выполнения измерений суммарного содержания летучих фенолов в пробах питьевых и природных вод фотометрическим методом»

28. МУК 4.1.647-96 «Методические указания по газохроматографическому определению фенола в воде»

29. МУК 4.1.069-96 Методические указания по измерению массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

30. Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А., Горохова Л.Т. Адсорбция и окисление фенола на платиновом и графитовом анодах. //Электрохимия 1984 . №4.С.490-493.

31. Сердобольский Е. Н. Исследование и разработка электрохимических методов очистки промышленных стоков сульфатно-целлюлозного производства. Автореферат канд. дисс. - Иркутск - 1979 - 182 с.

32. Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А. Электрохимическое поведение фенолов// Успехи химии. 1987. - вып. 1. - Т. LVI. - С. 29-47.

33. МУ 08-47/189 (с изменением № 1). Вода природная, питьевая, технологически чистая, очищенная сточная. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации фенола. Томск. 2005. - 25 с.

34. Патент РФ № 2377553, кл. G01N27/48, з. 09.07.2008, оп. 27.12.2009.

35. Темерев С.В., Бриль Т.А. Количественное определение фенолов в поверхностных водах экстракционно-фотометрическим и вольтамперометрическим методами// Журн. Известия АлтГУ – 2006. Т.3. Вып.41. С. 29-32.

36. Hongchao Y, Kangbing Wu, Shengshui Hu, Dafu Cui, Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants // Talanta. 2001. Vol. 55 (6). 1205-1210.

37. Майстренко В.Н., Ильясова Р.Р., Сапельникова С.В., Кудашева Ф.Х. Сорбционное концентрирование и вольтамперометрическое определение хлорированных фенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных кремнеземами //Тезисы поволжской конференции по аналитической химии. 2001.

38. Mülazimođlu I.E., Yilmaz E. // Desalination. 2010. V. 256. № 1-3. P. 64-69.

39. Yongde Z., Jinyuan M. //Analytica Chimica Acta. 1997. V. 353. № 1. P. 71-78.

40. Шпигун Л.К., Лунина В.К., Модифицированные стеклоуглеродные электроды для проточно-инженерного определения неорганических форм олова

методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. анал. хим. 2003. Т. 58. № 11. С. 1200-1207.

41. Невоструев В.А., Килина И.К., Булгакова О.Н., Иванов Ю.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца с использованием стеклоуглеродной электродной системы. // Журн. анал. хим. 2000. Т. 55. № 1. С.79-81.

42. Гороховский В.М., Кузовенко Н.М., Белоглазова В.К. Окисление фенолов на графитовом вращающемся электроде // Ж. общ. хим. 1973. №3. С.505-508.

43. Boyadzhiev L. A., Alexandrova S. A. Removal of fenol from aqueous solutions of by continious RF- per //J.Chem.Tehmol. and Biotechnol.- 1995. -№ 2-С. 109-112.

44. Очаков В. В., Адамова К. С. Удаление фенола из минерализованной воды в электролизере с диафрагмой. // Химия и технология воды. 1997. - № 3. - С. 306-308.

45. Штьеркова С.Ю., Семенова А.Д., Богдановский Г.А. Электрокаталитическое окисление фенола // Вестник МГУ. сер.2. Химия. -1992. - 7.33. - № 6. - С. 560-562.

46. Caulor V.F., Conrad A.L., Landeri J.H. Use of a wax impregnated grafite electrode in polarography.//Anal. Chem. - 1997 - № 2 - с. 224 - 228.

47. Gattrel M., Kirk D. A study of electrochemical passivation during aqueous phenol electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1993. № 4. P. 903-911.

48. Томилов А. П. Харламова Т. А. Электрохимия органических соединений в химической промышленности // Рос. хим. ж. 2000. № 1. С. 99107.

49. Teodor Adrian Enache, Ana Maria Oliveira-Brett, Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011. Vol. 655. P. 9–16.

50. Ё. Пен, Ю. Су, Ё. Жао, Б. Ху, Ш. Ху, Электрохимическое поведение фенола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом

ацетиленовая сажа-кислый дигексадецилфосфат, в присутствии бромида цетилтриметиламмония // Электрохимия. 2008. Том 44. № 2. С. 222-229.

51. Sherly K.B., Vnayabarat H T., Balgopalan S., Chidambaran S., Kanakarn R. Paired eletrochemical synthesis of hydroquinone from fenol.//Bull. Elec-trochem 1990 - № 7 - С.670 - 672.

52. Ильясова Р.Р. Вольтамперометрия фенола и его производных на модифицированных сорбентами угольно-пастовых электродах: диссертация кандидата химических наук. Уфа. 2001. С.121.

53. Каймаразова Ф. Г., Алиев З. М. Электрохимическое окисление фенола.// Актуальные вопросы химии и химической технологии. Науч.- практ. конф., посвященная памяти М.М. Мерзаметова. Тез. докл. Махачкала. 1997.

54. Vemiillion F.J., Piarl J.A. Anodic reactions of simple fenolic compoimds. //J. Electrochem. Soc. 1994. -№ 12. - P. 1396-1399.

55. Интенсивная терапия. Реанимация. Первая помощь: Учебное пособие / Под ред. В.Д. Малышева. - М.: Медицина. - 2000. - 464 с.

56. Y. Han, X. Quan, Sh. Chen, H. Zhao, Ch. Cui, Y. Zhao Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 299. P. 766–771

57. Электронная энциклопедия Википедия [Электронный ресурс] – режим доступа:
<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%BD>

58. Yao Shao-long. Kinetic-spectrophotometric determination of trace aniline by inhibitory catalysis decoloration / Yao Shao-long // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2002. – V. 30. – № 6. – P. 766.

59. Nassef H. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at o-aminophenol grafted modified glassy carbon electrode: Reusable hydrazine amperometric sensor / H. Nassef, A. Radi, C. O’Sullivan // J. Electroanal. Chem. – 2006. – № 592. – P. 139-146.

60. Zare H. Hematoxylin multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine / H. Zare, N. Nasirizadeh // *Electrochim. Acta.* – 2007. – № 52. – P. 4153-4160.

61. Сериков Ю.А. Фотометрическое определение анилина в природных и сточных водах / Ю.А. Сериков, Г.Г. Волкова, Т.В. Носкова // *Журнал Заводская лаборатория, Диагностика материалов.* – 2011. – Т. 77. № 4. – С. 12-15.

62. Пат. SU 1567940 A1. Способ определения анилина в сточных водах / Бенедис Н.А., Кремер В.А, Боровских А.М., Двадненко Н.М., Андреева Л.Т., Омельченко З.И.; Украинский заочный политехнический институт им. С.З. Соколова; опубл. 30.05.1990.

63. Liu Yi-mei. Problems and solutions for determination of aniline in waste water with azo spectrophotometry / Liu Yi-mei, Pan La-qing, Zhang Wei-wei // *Chemical Reagents.* – 2015. – V. 37. –№ 12. – P. 1105-1108.

64. Huang Jin. Determination of aniline in water by flow injection spectrophotometry / Huang Jin, Zhang Xin-shen, Yuan Dong, Xie Yong-hong // *Chinese Journal of Analytical Chemistry.* – 2008. – V. 28. – № 2. – P. 415-417.

65. Wang Hongbo. Determination of aniline in water by spectrophotometry using α -naphthol / Wang Hongbo, Yang Li // *Journal of Salt and Chemical Industry.* – 1999. – V. 19. – № 5. – P. 307-309.

66. Zhang Aimei. Inhibitory kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of aniline / Zhang Aimei, Jia Liping, Niu Xueli // *Chinese Journal of Analytical Chemistry.* – 2005. – V. 41. –№ 1. – P. 48-49, 51.

67. Tang Dongxiu. Inhibitory kinetic spectrophotometric determination of trace aniline / Tang Dongxiu, Song Hefu, Li Xiaoxiang // *Chinese Journal of Analytical Chemistry.* – 2004. – V. 24. – № 1. – P. 50-51.

68. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Москвина А.В.(отв. ред.) // СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006, 1464

69. T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices // *J. Electroanal. Chem.* V. 161. 1984. P. 419.

70. M.V. Deshpande, D.P. Malnerkar, Prog. Polym. Sci. V. 18. 1993. P. 623.
71. A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L. Somasiri, W. Wu "Polyaniline": Interconversion of Metallic and Insulating Forms // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 187.
72. R. Noufi, A.J. Nozik, J. White, L.F. Warren // Enhanced Stability of Photoelectrodes with Electrogenerated Polyaniline Films J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2261.
73. Xiaolan Chai, Yi He, Diwen Ying, Jinping Jia, Tonghua Sun Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction using activated carbon fiber for determination of aniline in water // Journal of Chromatography A, 1165 (2007) 26–31
74. E. Hugo Seymour, Nathan. Lawrence, Emma L. Beckett, James Davis, Richard G. Compton Electrochemical detection of aniline: an electrochemically initiated reaction pathway // Talanta. – 57. – 2002. – 233–242
75. P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, and J. J. Verbist A photoelectron spectroscopic study of the electrochemical processes in polyaniline // The Journal of Chemical Physics 92, 2187 (1990)
76. Mohammad Mizanur Rahman Khan, Wan Ahmad Kamil Mahmood. 2016. Polyaniline Nanofibers: Synthesis, Properties, and Applications. Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials, p. 6101–6111.
77. Omar A Al-Hartomy. (2015) Frequency Dependent Dielectric and I-V Properties of Polyaniline/Ta₂O₅ Composites. Ferroelectrics Letters Section 42:4–6, p. 122–131.
78. Walt V. K. Wheelwright, Sudip Ray, Ralph P. Cooney. (2015) Studies of Interfacial Interaction between Polyaniline and Corn Gluten Meal and their Effect on Electroactive and Free Radical Scavenging Properties. Molecular Crystals and Liquid Crystals 616:1, p. 239–250.
79. И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, Н.В. Иванова, В.А. Невоструев, Циклическая вольтамперометрия анилина на стеклоуглеродных электродах // Ползуновский вестник. 2009. 3. С. 129–133.

80. A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, N. Pagalos, E. Theodoridou, Electro-oxidation of aniline and electrochemical behaviour of the produced polyaniline film on carbon-fibre electrodes in aqueous methanolic solutions // *Electrochimica Acta*. 1993. – V.38(11). – P.1559–1566.

81. F. Cases, F. Huerta and etc. Voltammetric and in situ FTIRS study of the electrochemical oxidation of aniline from aqueous solutions buffered at pH 5 // *Journal of Electrochemical Chemistry*. 2001. – V.501. – P. 186–192.

82. E. H. Seymour, Na. S. Lawrence, E. L. Beckett, J. Davis, R. G. Compton Electrochemical detection of aniline: an electrochemically initiated reaction pathway // *Talanta*. 2002. – V.57. – P. 233–242.

83. Фрумкин А.Н. Труды 4-го совещания по электрохимии. Изд.академии наук СССР: Москва, 1959, с. 869

84. Химический энциклопедический словарь / под ред. И. Л. Кнунянц. - М.: Сов. энцикл., 1983. – 170 с.

85. Коровин Н.В. Гидразин / Н.В. Коровин. – М. : Химия, 1980. – 272 с.

86. Гидразин [Электронный ресурс] // Википедия : свободная энцикл. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2011. – URL : <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

87. Audrieth L.F. The chemistry of hydrazine / L. F. Audrieth, B.A. Ogg – New York: Research Associate University of Illinois, 1951. – 237 с.

88. Греков А. П. Физическая химия гидразина / А.П.Греков, В.Я. Веселов – Киев: Наук. думка, 1979. – 264 с.

89. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. / под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной. – Изд. 7-е перераб. и доп. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. Неорганические и элементоорганические соединения. – 608 с.

90. Blumenthal G. Anorganikum / G. Blumenthal, S. Engels, I. Fitz – Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1984. – т.1: Неорганическая химия. Соединения и реакции. – 672 с.

91. Hilmi A. Determination of explosives in soil and ground water by liquid chromatography–amperometric detection / A. Hilmi, J. Luong, An-L. Nguyen // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – № 844. – P. 97 – 110.

92. Темердашев З. А. Флуориметрическое определение несимметричного диметилгидразина / З. А. Темердашев, Н. В. Киселёва, В. Ю. Струков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2007. – Т. 73. № 3. – С. 3 – 6.

93. Сорбционно-хроматографическое определение гидразина и его замещённых в воздухе / М. И. Евгеньев [и др.] // *Журн. анал. химии.* – 2006. – Т. 61. № 5. – С. 492 – 498.

94. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева - М. : Химия, 1997. – 480 с.

95. Применение аналитических методов для оценки загрязнения атмосферного воздуха при запусках ракет-носителей различных классов с космодрома "Плесецк" / А. А. Бырька [и др.] // *Журн. аналит. химии.* – 2009. – Т. 75. № 9. – С. 15 – 19.

96. George M. Spectrophotometric determination of hydrazine / M. George, K. Nagaraja, N. Balasubramanian // *Talanta.* – 2008. – № 75. – P. 27–31.

97. Пат. 2090883 Российская Федерация, G01N31/22. Способ экспрессного определения гидразина в водных растворах / Потрохов В. К., Климова Н. И.; заявитель и патентообладатель Рос. Науч. Центр Прикладная химия – опубл. 20.02.04. – 3 с.

98. Patent Doc. US, 4,532,318. Process for removing trace amounts of hydrazine [Electronic resource] / A. Abubakari, A. Holstein // United States Patent and Trademark Office / An Agency of the Department of Commerce. – Electronic data. – [S. l.], 1985.

99. Сорбционно-хроматографическое определение гидразина и его замещённых в воздухе / М. И. Евгеньев [и др.] // *Журн. анал. химии.* – 2006. – Т. 61. № 5. – С. 492 – 498.

100. Александрова Т. П. Электрохимическое поведение гидразина на механически обновляемых твёрдых электродах / Т. П. Александрова, Л. И.

Скворцова, В. Н. Кирюшов // Журн. анал. химии. – 2008. – Т. 63. № 10. – С. 1091 – 1096.

101. Kamyabi M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine using glassy carbon electrode modified with carbon nanotube and terpyridine manganese (II) complex / M. Kamyabi, H. Narimani, H. Monfared // J. Electroanal. Chem. – 2010. – № 644. – P. 67–73.

102. Будников Г. К. Модифицированные электроды для вольт-амперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. – М. : БИНОМ.Лаб-я знаний, 2009. – 416 с.

103. McCreery R. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry / R. McCreery // Chem.Rev.–2008.–№108.– P. 2646–2687.

104. Li J. Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle—polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode / J. Li, X. Lin // Sensors and Actuators B. – 2007. – № 126. – P. 527–535.

105. Chakraborty S. Carbon nanotube supported platinum nanoparticles for the voltammetric sensing of hydrazine / S. Chakraborty, C. Raj // Sensors and Actuators B. – 2010. – № 147. – P. 222–227.

106. Kim K. Electrocatalytic determination of hydrazine by a glassy carbon electrode modified with PEDOP/MWCNTs–Pd nanoparticles / K. Kim [etc.] // Sensors and Actuators B. – 2010. – № 145. – P. 856–862.

107. Hydrazine electrooxidation on a composite catalyst consisting of nickel and palladium / L. Yea [etc.] // J. Power Sources. – 2011. – № 196. – P. 956–961.

108. Carbon fibre microelectrodes modified with rhodium for the electrocatalytic determination of hydrazine / J. Pingarryn [etc.] // Anal. Chim. Acta. – 2001. – № 439. – P. 281–290.

109. Electrocrystallized Ag nanoparticle on functional multi-walled carbon nanotube surfaces for hydrazine oxidation / G. Gao [etc.] // Electrochem. Comm. – 2007. – № 9. – P. 1582–1586.

110. Salimi A. Amperometric and voltammetric detection of hydrazine using glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes and catechol derivatives / A. Salimi, L. Miranzadeh, R. Hallaj // *Talanta*. – 2008. – № 75. – P. 147–156.

111. Electrochemical behavior of an indenedione derivative electrodeposited on a renewable sol–gel derived carbon ceramic electrode modified with multi-wall carbon nanotubes: Application for electrocatalytic determination of hydrazine / H. Zare [etc.] // *Electrochim. Acta*. – 2009. – № 54. – P. 2828–2836.

112. Hydrazine oxidation catalyzed by ruthenium hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode / W. Costa [etc.] // *J. Applied Electrochem.* – 2010. – № 40. – P. 375 – 382.

113. Abbaspour A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films / A. Abbaspour, M. Kamyabi // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – № 576. P. 73–83.

114. Electrocatalytic hydrazine oxidation on quinizarine modified glassy carbon electrode / M. Ardakani [etc.] // *Electrochim. Acta*. – 2007. – № 52. – P. 6118–6124.

115. Kinetic study of the electro-catalytic oxidation of hydrazine on cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode / M. Hasanzadeh [etc.] // *Chinese J. Chem.* – 2009. – № 27. – P. 638 – 644.

116. Golabi S. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a pyrocatechol violet PCV/chemically modified electrode / S. Golabi, H. Zare, M. Hamzehloo // *Microchem. J.* – 2001. – № 69. – P. 111–121.

117. Ojani R. Acetylferrocene Modified Carbon Paste Electrode; A Sensor for Electrocatalytic Determination of Hydrazine / R. Ojani, J-B. Raouf, B. Norouzi // *Electroanalysis*. – 2008. – № 20. – P. 1378 – 1382.

118. Electrooxidation of hydrazine by carminic acid as a mediator on a glassy carbon electrode / M. Mazloun-Ardakani [etc.] // *Turkish J. Chem.* – 2010. – № 34. – P. 229 – 240.

119. Ardakani M.-M. Investigation of Electrochemical Behavior of Hydrazine with Alizarin as a Mediator on Glassy Carbon Electrode / M.-M. Ardakani [etc.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – № 3. – P. 246 – 258.

120. Ensafi A.-A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine with pyrogallol red as a mediator on glassy carbon electrode / A.-A. Ensafi, E. Mirmomtaz // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – № 583. – P. 176–183.

121. Ravichandran K. Liquid Chromatographic Determination of Hydrazines with Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrodes / K. Ravichandran, R. Baldwin // *Anal. Chem.* – 1983. – № 55. – P. 1782 – 1786.

122. Александрова Т. П. Электрохимическое поведение гидразина на механически обновляемых твёрдых электродах / Т. П. Александрова, Л. И. Скворцова, В. Н. Кирюшов // *Журн. анал. химии.* – 2008. – Т. 63. № 10. – С. 1091 – 1096.

123. Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media / K. Asazawa [etc.] // *J. Power Sources.* – 2009. – № 191. – P. 362–365.

124. Yi Qi. Nanoporous gold particles modified titanium electrode for hydrazine oxidation / Qi. Yi, W. Yu // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – № 633. – P. 159–164.

125. Ozoemena K. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyridine self-assembled monolayer / K. Ozoemena, T. Nyokong // *Talanta.* – 2005. – № 67. – P. 162–168.

126. Rosca V. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on platinum electrodes in alkaline solutions / V. Rosca, M. Koper // *Electrochim. Acta.* – 2008. – № 53. – P. 5199–5205.

127. Пат. 2002107656/28 Российская Федерация, МПК7 G01 N27/48. Способ инверсионного вольтамперометрического определения гидразина / Ковалева С.В., Косьяненко О.А., Гладышев В.П., Храмцова Н.А., Кулагин Е.М. ; заявитель и патентообладатель Том. гос. педагогич. ун-т. – опубл. 20.12.03. – 3 с.

128. Raof J.-B. Electrochemical Detection of Hydrazine Using a Copper oxide Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode / J.-B. Raof, R. Ojani, F. Jamali, S.-R. Hosseini // *Caspian J. Chem.* – 2012. – № 1. – P. 73 – 85.

129. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – 2-е изд испр. и перераб. – М. : Химия. КолосС, 2008. – 672 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высш. учеб. заведений).

130. Bard A. Electrochemical methods: fundamentals and applications / A. J. Bard, R. Faulkner. – 2nd ed. – Austin : Hamilton, 2000. – 833 p.

131. Bockris J. Modern Electrochemistry Vol. 2A. Fundamentals of Electrode / J. Bockris, A. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. – 2nd ed. – New-York : Kluwer Acad. Publ., 2002 – P. 771 – 1543.

132. Zare H. Hematoxylin multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine / H. Zare, N. Nasirizadeh // Electrochim. Acta. – 2007. – № 52. – P. 4153 – 4160.

133. Электронный справочник <http://chemindustry.ru/rus/chemicals/N-Methylpyrrolidone.php>

134. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия.- М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992.- Т 3.

135. Электронная энциклопедия Википедия <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

136. Электронный ресурс <http://worldaccount.basf.com>

137. Бауер К. Анализ органических соединений.- М.: Изд-во иностранной литературы, 1953.-488с.

138. Зайчиков А.М. Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилпирролидона // Журн.орг.химии. – 2006. – Т.76,вып.4.– С. 660–667.

139. Справочник <http://rihtop.ru/diagnoseassistant/Substance.aspx?id=72>

140. Богословский В.В., Пизелкин И.П. Потенциометрическое определение водорастворимых органических амидов с применением вольфрамфосфорной гетерополикислоты // Журн.аналит.химии.– 2006.–Т 61, №11.–С. 1215-1217.

141. Химическая энциклопедия. Броматометрия http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_514.html

142. Шелковников В.В., Петрова Е.В., Наумова Л.Б. Окислительно-восстановительное титрование. Учебное пособие.– Томск: изд-во Том.ун-та, 2000. – 80с.
143. Крешков А.П. Основы аналитической химии. -М.: Химия, 1976.– Т.2. – 488с.
144. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярнографический анализ.- М.:госхимиздат, 1959.–772с.
145. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам.– М.: Химия,1983.– 673с.
146. Спиркин В. Г., Панина Э. О., Вижгородский Н.В., Елисеева Л. И. Определения N-метилпирролидона методом ИК-спектроскопии в экстракте и рафинате процессаселективной очистки масел. \\\ Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. – №4. – С.43–45.
147. ГОСТ Р 52532-2006 Масла базовые. Газохроматографический метод определения N-метилпирролидона
148. Li Tianbao. Determination of N-methyl-2-pyrrolidinone in water and wastewater by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry / Li Tianbao, Wang Chunli, Liu Wei, Ye Lin, Liu Qingbei, Ren Zhonghai // Industrial water treatment. – 2014. – V. 34. – № 3. – P. 75–77.
149. Neretina L.M. Gas-chromatographic determination of N-methylpyrrolidone and other substances in waste waters / L.M. Neretina, L.Ya. Yarpovetskii // Khimicheskaya Tekhnologiya. – 1979. – № 3. – P. 19-20.
150. Scoggins M. W. Determination of N-methyl-2-pyrrolidone in waste water at the ppm level / M.W. Scoggins, L. Skurcenski // Journal of Chromatographic Science. – 1977. – V. 15. – № 12. – P. 573-574.
151. Будников. Г. К. и др. Основы современного электрохимического анализа.- М: «Мир: Бином ЛЗ»,2003. - 592 с.
152. Байзер М. Электрохимия органических соединений / М. Байзер, Ж. Коки, В. Паркер. – М.: Мир, 1976. – 732с.

153. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа, М.: Издательство "Мир", 1974. – 552 с.
154. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.:Химия, 1972. – 192 с.
155. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии, М.:Издательство «Мир», 1965. – 559 с.
156. Дж. Плэмбек Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985. – 496 с.
157. Буднико Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. Изд-во Казанского университета, 1986. – 288 с.
158. Barb W.G., Vaxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. II. The ferric ion reaction.// *Trans Faraday Soc.* – 1951. V.47. P.591–616.
159. Фишман Г.И., Певзнер И.Д., Райкина С.Л. и др. Пластичные массы // 1975. - №5. - С.40–42.
160. Патент РФ № 2174495, кл. C02F1/72, C02F101:34, з. 28.04.2000, оп. 10.10.2001
161. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию. – М.: Высш.шк., 1994. – 400 с.
162. Sánchez L., Peral J., Domènech X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 1998. V.19. Is.1. P.59-65.
163. Brillas E., Casado J. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. // *Chemosphere.* – 2002.–V.47.–Is.3.–P.241–248.
164. Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Domènech X., Casado J. Aniline degradation under electrochemical and photocatalytic conditions. // *Journal of Advanced Oxidation Technologies.* – 1999.–V.4.–№1.–P.109–114.

165. Anotai J., Su C., Tsai Y., Lu M. Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. V.183. P.888–893.

166. Appenlander T. Photochemical purification of water and air. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2003. – 368 p.

167. Devipriya S. P., Yesodharan S. Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO_2 and ZnO . // *Journal of Environmental Biology*. – 2010. V.31. P. 247-249.

168. Nogueira R.F.P., Alberici R.M., Mendes M.A., Jardim W.F., Marcos N.E. Photocatalytic degradation of phenol and trichloroethylene: on-line and real-time monitoring via membrane introduction mass spectrometry. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. V.38. №5. P.1754–1758.

169. Nogueira R.F.P., Jardim W.F. Solar photodegradation of water contaminants using potassium ferrioxalate. // *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. - 1999. V.4. P.223-226.

170. Prato-Garcia D., Vasquez-Medranos R., Hernandez-Esparza M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. // *Solar Energy*. - 2009. V.83. Is.3. P.306-315.

171. Bali.U. Ferrioxalate-mediated photodegradation and mineralization of 4-chlorophenol. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2008. V.10. №1. P.33-38.

172. Tryba B., Piszcz M., Grzmil B., Pattek-Janczyk A., Morawski A.W. Photodecomposition of dyes on Fe-C- TiO_2 photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. V.162. Is.31. P. 111-119.

173. Баталова В.Н., Скворцова Л. Н., Мокроусов Г. М., Наумова Л. Б. и Wu Jerry J. Фотокаталитическое разрушение органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих природных и синтетических материалов// *Бутлеровские сообщения*. – 2012. Т.31. №7. – с. 73-84.

174. Huang J., Zhang N. The treatment of aniline water by using UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ / H_2O_2 process. // Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture. - 1999-03.
175. Zhang N., Huang J., Zheng W. Research on photo degradation of aniline wastewater by dynamic UV-vis/ H_2O_2 / ferrioxalate complexes process. // Journal of Chemical Industry and Engineering. – 2002. V.53. №1. P.36-39.
176. Serpone N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1997. V.104. P.1-12.
177. Alfano O.M., Cabrera M.I., Cassano A.E. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. // Journal of Catalysis. – 1997. V.172. P. 370–379.
178. Hosseinnia A., Pazouki M., Karimian K. Photocatalytic reaction of arylamines/alcohols on TiO_2 nano-particles. // Res Chem Intermed – 2010. V. 36. P.373–381.
179. Kumar A., Mathur N. Photocatalytic degradation of aniline at the interface of TiO_2 suspensions containing carbonate ions. // J Colloid Interface Sci. –2006. V.300. №1. P.244-252.
180. Habibi M. H., Khaledisardashti M., Montazerozohori M. Photocatalytic mineralisation of aniline derivatives in aquatic systems using semiconductor oxides. // Annali di Chimica. – 2004. V.94. Is.5-6. P.421-428.
181. Selvam T., Ramaswamy A.V. Selective catalytic oxidation of aniline to azoxybenzene over titanium silicate molecular sieves. // Catalysis Letters. – 1995. V.31. №1. P. 103-113.
182. Karunakaran C., Senthilvelan S. Photocatalysis with ZrO_2 : oxidation of aniline. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. V.233. Is.1-2. P.1-8
183. Li Y., Wang F., Zhou G., Ni Y. Aniline degradation by electrocatalytic oxidation. // Chemosphere. – 2003. V.53. Is.10. P.1229-1234.
184. Laha S., Luthy R.G. Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide. // Environ. Sci. Technol. – 1990. V.24. №3. P.363–373.

185. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М. // Журн. Прикл. химии. – 2010. Т.83. Вып.9. С. 1444-1447.

186. Баталова В.Н. Каталитическое разрушение щавелевой кислоты в водах с использованием синтетических и природных композиционных материалов / В.Н.Баталова, Л.Н.Скворцова, Л.Б.Наумова, Г.М.Мокроусов // Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии, г. Алматы, Казахстан. – 2010. – С.110.

187. Li Zhou. Degradation of Organic Pollutants in Wastewater by Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide with a Supported Cobalt Catalyst / Li Zhou, Wei Song, Zhuqi Chen, and Guochuan Yin // Environ. Sci. Technol.. – 2013. – V. 47. – № 8. – P. 3833–3839.

188. Электронный ресурс <http://www.newchemistry.ru/>

189. Электронный ресурс <http://www.kempendyay.narod.ru>

190. Захарова Э.А., Мокроусов Г.М., Волкова В.Н., Лисецкий В.Н. Фотохимический способ устранения влияния кислорода в полярографических методах анализа. // Журнал аналитической химии. 1983. Т.38. Вып.9. С.1584-1586.

191. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Шольца Ф.; пер. с англ. под ред. Майстренко В.Н. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 326 с.

192. Tchaikovskaya O.N., Sokolova I. V., Kuznetsova R. T., Swetlitchnyi V. A., Kopylova T. N., Mayer G. V. // J. of Fluorescence. – 2000. – V. – 10. – № 4. – P. 403–408.

193. Gattrel M., Kirk D. // J. Electrochem. Soc. – 1993. – № 4. – P. 903–911.

194. Oppenländer T. Photochemical purification of water and air. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2003. – 368 p.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПЛАН ЭКСПЕРИМЕНТА

- по оцениванию значений метрологических характеристик
 «Методики измерений массовой концентрации фенола в пробах сточных, в т.ч. очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии»
 СТО ТГУ 119-2012
 «Методики измерений массовой концентрации анилина в пробах сточных, в т.ч. очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии»
 СТО ТГУ 120-2012

1 Общие положения

1.1 На аттестацию представлена две методики измерения

- массовой концентрации фенола в пробах сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии;
- массовой концентрации анилина в пробах сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии.

1.2 Диапазон измерений:

Для фенола – от 0,001 до 0,1 мг/дм³.

Для анилина – от 0,0001 до 0,1 мг/дм³.

1.3 По результатам экспериментальных данных будут оценены следующие показатели точности (правильности, прецизионности) методики выполнения измерений:

- стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости;
- предел повторяемости;
- стандартное (среднеквадратическое) отклонение промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;
- предел промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;
- показатель правильности (оценку систематической погрешности лаборатории);
- показатели точности (значения характеристики погрешности измерений)

1.4 Показатели прецизионности (показатель повторяемости и показатель внутрилабораторной прецизионности), показатель правильности и точности методики будут оценены экспериментальным путем по алгоритмам РМГ 61-2003 на рабочих пробах, с применением метода добавок. В качестве добавки используя ГСО и аттестованные смеси (АС) фенола и анилина.

2 Порядок получения экспериментальных данных для оценивания показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

2.1 Образец для оценивания: В качестве образца для оценивания используют реальную пробу сточной воды (рабочую пробу), объемом не менее $6 \cdot r \cdot V_{ед}$, где r – количество серий результатов измерений $r \geq 10$. $V_{ед}$ – объем пробы, помещаемый в одну ячейку прибора. Например, если $V_{ед} = 10$ см³, то объем отобранной пробы должен не менее 600 см³.

2.2 Отобранную пробу делят на 10 равных частей (объем каждой части – 60 см³).

2.3 Первую часть делят на две равные части (объем каждой части - 30 см³).

2.3.1 Первую из этих частей (объем 30 см³) делят на три части, заполняя ими 3 ячейки прибора и получая 3 результата измерений в условиях повторяемости (результаты измерений исходной рабочей пробы).

2.3.2 Вторую из этих частей (объем 30 см³) делят на три части, в каждую вводят добавку (после введения добавки содержание определяемого компонента примерно

должно увеличиться в два раза). Заполняют 3 ячейки прибора и получают 3 результата измерений в условиях повторяемости (результаты измерений исходной рабочей пробы с добавкой).

2.4 Процедуру, описанную в пп. 6.1 и 6.2, проводят для каждой из 10 частей (объем каждой части – 60 см³).

3 Результаты представляют по форме таблицы.

Таблица

Аттестованное значение добавки, С=, мг/дм ³						
Номер серии	Исходная рабочая проба			Рабочая проба с добавкой		
	Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости			Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости		
	1	2	3	1	2	3
	Результаты измерений, мг/дм ³ (массовая концентрация)			Результаты измерений, мг/дм ³ (массовая концентрация)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X' ₁	X' ₂	X' ₃
1	X _{1,1}	X _{1,2}	X _{1,3}	X' _{1,1}	X' _{1,2}	X' _{1,3}
2	X _{2,1}	X _{2,2}	X _{2,3}	X' _{2,1}	X' _{2,2}	X' _{2,3}
...
10	X _{10,1}	X _{10,2}	X _{10,3}	X' _{10,1}	X' _{10,2}	X' _{10,3}

4 При организации эксперимента должно быть соблюдено следующее условие: разные серии результатов параллельных определений получают в одной лаборатории. При этом в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 должно быть обеспечено сочетание таких факторов, как «время», «оператор», «оборудование», «место измерений».

Ведущий инженер ОСМиКК НИОКР ТГУ
Эксперт – метролог (сертификат № RUM 02.33.00509)

 К.В. Алексеенко
От 25.10.2012

ПЛАН ЭКСПЕРИМЕНТА

**по оцениванию значений метрологических характеристик
«Методики измерений массовой концентрации формальдегида в пробах сточных, в
т.ч. очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии»
СТО ТГУ 124-2013**

**«Методики измерений массовой концентрации гидразина в пробах сточных, в т.ч.
очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии»
СТО ТГУ 125-2013**

1 Общие положения

1.1 На аттестацию представлена две методики измерения

- массовой концентрации формальдегида в пробах сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии;
- массовой концентрации гидразина в пробах сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии.

1.2 Диапазон измерений:

Для формальдегида – от 0,05 до 10 мг/дм³.

Для гидразина – от 0,1 до 10 мг/дм³.

1.3 По результатам экспериментальных данных будут оценены следующие показатели точности (правильности, прецизионности) методики выполнения измерений:

- стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости;
- предел повторяемости;
- стандартное (среднеквадратическое) отклонение промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;
- предел промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;
- показатель правильности (оценку систематической погрешности лаборатории);
- показатели точности (значения характеристики погрешности измерений)

1.4 Показатели прецизионности (показатель повторяемости и показатель внутрилабораторной прецизионности), показатель правильности и точности методики будут оценены экспериментальным путем по алгоритмам РМГ 61-2010 на рабочих пробах, с применением метода добавок. В качестве добавки необходимо использовать ГСО и аттестованные смеси (АС) формальдегида и гидразина.

2 Порядок получения экспериментальных данных для оценивания показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

2.1 Образец для оценивания: В качестве образца для оценивания используют реальную пробу сточной или водопроводной воды (рабочую пробу), объемом не менее $6 \cdot p \cdot V_{ед}$, где p – количество серий результатов измерений $p \geq 10$. $V_{ед}$ - объем пробы, помещаемый в одну ячейку прибора. Например, если $V_{ед} = 10 \text{ см}^3$, то объем отобранной пробы должен быть не менее 600 см^3 .

2.2 Отобранную пробу делят на 10 равных частей (объем каждой части – 60 см^3).

2.3 Первую часть делят на две равные части (объем каждой части - 30 см^3).

2.3.1 Первую из этих частей (объем 30 см^3) делят на три части, заполняя ими 3 ячейки прибора и получая 3 результата измерений в условиях повторяемости (результаты измерений исходной рабочей пробы).

2.3.2 Вторую из этих частей (объем 30 см^3) делят на три части, в каждую вводят добавку (после введения добавки содержание определяемого компонента примерно

должно увеличиться в два раза). Заполняют 3 ячейки прибора и получают 3 результата измерений в условиях повторяемости (результаты измерений исходной рабочей пробы с добавкой).

2.4 Процедуру, описанную в пп. 6.1 и 6.2, проводят для каждой из 10 частей (объем каждой части – 60 см³).

3 Результаты представляют по форме таблицы.

Таблица

Аттестованное значение добавки, С= ,мг/дм ³						
Номер серии	Исходная рабочая проба			Рабочая проба с добавкой		
	Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости			Номер результата измерений, полученного в условиях повторяемости		
	1	2	3	1	2	3
	Результаты измерений, мг/дм ³ (массовая концентрация)			Результаты измерений, мг/дм ³ (массовая концентрация)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X' ₁	X' ₂	X' ₃
1	X _{1,1}	X _{1,2}	X _{1,3}	X' _{1,1}	X' _{1,2}	X' _{1,3}
2	X _{2,1}	X _{2,2}	X _{2,3}	X' _{2,1}	X' _{2,2}	X' _{2,3}
...
10	X _{10,1}	X _{10,2}	X _{10,3}	X' _{10,1}	X' _{10,2}	X' _{10,3}

4 При организации эксперимента должно быть соблюдено следующее условие: разные серии результатов параллельных определений получают в одной лаборатории. При этом в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 должно быть обеспечено сочетание таких факторов, как «время», «оператор», «оборудование», «место измерений».

Ведущий инженер ОСМиКК НИОКР ТГУ
Эксперт – метролог (сертификат № RUM 02.33.00509)



К.В. Алексеенко
От 25.08.2013

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «Сертимет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО**ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ****№ 88-16374-244-01.00076-2012**

Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах сточных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии,

разработанная Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,

предназначенная для измерений показателей состава сточных и очищенных сточных вод,

и регламентированная в стандарте СТО ТГУ 119-2012 «Вода сточная и очищенная сточная. Определение содержания фенола методом инверсионной вольтамперометрии», утвержденный в 2012 г. на 15 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

27 ноября 2012г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № 01.00076).

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ



Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./ факс. (343) 362-33-97



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16374-244-01.00076-2012
об аттестации методики измерений
массовой концентрации фенола в пробах сточных и очищенных сточных вод
методом инверсионной вольтамперометрии
на 1 листе
(обязательное)

Показатели точности измерений приведены в таблице 1, нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатели прецизионности (относительные значения), %		Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0,95), ± δ, %
	стандартное отклонение повторяемости, σ_r	стандартное отклонение воспроизводимости, $\sigma_{J(TO)}$	
От 0,01 до 0,1 включ.	7	10	20
Св.0,1 до 1,0 включ.	5	7,5	15

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r_r , %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождение между двумя средними арифметическими результатами параллельных определений, полученными в двух лабораториях), $CD_{0,95}$, %
От 0,01 до 0,1 включ.	20	28
Св. 0,1 до 1,0 включ.	14	21

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ



Л.А. Игнатенкова



УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СертиМет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
№ 88-16374-245-01.00076-2012

Методика измерений массовой концентрации анилина в пробах сточных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии,

разработанная Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,

предназначенная для измерений показателей состава сточных и очищенных сточных вод,

и регламентированная в стандарте СТО ТГУ 120-2012 «Вода сточная и очищенная сточная. Определение содержания анилина методом инверсионной вольтамперометрии», утвержденный в 2012 г. на 15 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

27 ноября 2012г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «СертиМет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № 01.00076).

Руководитель Центра «СертиМет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ



Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./ факс. (343) 362-33-97



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16374-245-01.00076-2012
 об аттестации методики измерений
массовой концентрации анилина в пробах сточных и очищенных сточных вод
методом инверсионной вольтамперометрии
 на 1 листе
 (обязательное)

Показатели точности измерений приведены в таблице 1, нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатели прецизионности (относительные значения), %		Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0,95), ± δ, %
	стандартное отклонение повторяемости, σ_r	стандартное отклонение воспроизводимости, $\sigma_{(TO)}$	
От 0,01 до 0,1 включ.	5	7,5	15
Св. 0,1 до 1,0 включ.	3	5	10

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r, \%$	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами параллельных определений, полученными в двух лабораториях), $CD_{0,95}, \%$
От 0,01 до 0,1 включ.	14	21
Св. 0,1 до 1,0 включ.	8	14

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
 эксперт-метролог СДСЭМ



Л.А. Игнатенкова



УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «Сертимет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16374-084-01.00076-2013

Методика измерений массовой концентрации гидразина в пробах сточных и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии,

разработанная Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,

предназначенная для контроля состава сточных и очищенных сточных вод,

и регламентированная в стандарте СТО ТГУ 125-2013 «Вода сточная и очищенная сточная. Определение содержания гидразина методом инверсионной вольтамперометрии», утвержденном в 2013 г., на 15 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

14 октября 2013 г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № 01-00076).

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ



Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16374-084-01.00076-2013
об аттестации методики измерений
массовой концентрации гидразина в пробах сточных и очищенных сточных вод
методом инверсионной вольтамперометрии
 на 1 листе
(обязательное)

Показатели точности измерений приведены в таблице 1, нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатели прецизионности (относительные значения), %		Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ±δ, %
	стандартное отклонение повторяемости, σ_r	стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	
От 0,1 до 1 включ.	13	17,5	35
Св. 1 до 10 включ.	11	15	30

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Пределы	
	повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,1 до 1 включ.	36	49
Св. 1 до 10 включ.	31	42

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ


Л.А.Игнатенкова



ПРИЛОЖЕНИЕ В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2391658

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ N-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

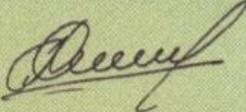
Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования "Томский государственный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2009110797
Приоритет изобретения **24 марта 2009 г.**
Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **10 июня 2010 г.**
Срок действия патента истекает **24 марта 2029 г.**



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

 **Б.П. Симонов**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2490621

**СПОСОБ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ФОНОВЫХ
РАСТВОРОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012130725

Приоритет изобретения **18 июля 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 августа 2013 г.**

Срок действия патента истекает **18 июля 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

