

УДК 544.01: 544.03

**В.В.Коханенко, Е.Д.Першина, К.А.Каздобин**

## **О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В МОРСКОЙ ВОДЕ**

Методами циклической вольтамперометрии и импедансметрии установлена гетерогенная структура растворов, моделирующих морские воды различного солесодержания, и показана возможность механохимического образования в них пероксида водорода в концентрациях, на 3 порядка превышающих его содержание в объеме статической морской воды.

*ВВЕДЕНИЕ.* Сегодня антропогенное загрязнение морей диктует необходимость поиска методов очистки прибрежных вод. Для этого необходимо изучение механизма самоочищения соленых вод. Основным окислителем в таких процессах выступает пероксид водорода ( $H_2O_2$ ). Он обнаружен во всех видах природных вод в весьма малых концентрациях [1, 2]. Однако причины появления и роль  $H_2O_2$  в процессах самоочищения вод высокой солености до сих пор мало изучены.

Наибольшие концентрации  $H_2O_2$  обнаружены в водах дождей; они достигают  $5 \cdot 10^{-5}$  М [2]. Основное количество  $H_2O_2$  сосредоточено в водах Мирового океана. В поверхностных водах оно варьируется от  $10^{-9}$  М вдали от берегов до  $5 \cdot 10^{-8}$  М в прибрежных областях океанов [3]. Основным природным источником  $H_2O_2$  считаются атмосферные процессы [2, 4]. Появление  $H_2O_2$  в атмосферных осадках объясняется обычно результатом фотолиза паров воды под действием коротковолновой радиации при  $100 < \lambda < 190$  нм (то есть до порога ионизации воды  $\lambda > 98.5$  нм) [5].

Существует ряд иных механизмов образования  $H_2O_2$  в природных средах. Предложен механизм появления  $H_2O_2$  в воде (природной или искусственно активированной) через образование ОН-радикала из ОН<sup>-</sup>-аниона, в частности при фотодиссоциации в видимом диапазоне или при окислении на аноде [6]:  $OH^- \rightarrow e^-_{aq} + +OH$ , которые после рекомбинации образуют  $H_2O_2$ . Возможны также реакции сольватированного электрона  $e^-_{aq}$  с  $O_2$ ,  $H^+$ , приводящие к  $O_2^-$ ,  $\cdot NO_2$ ,  $H_2$  и к  $H_2O_2 + O_2$ , и реакции атома водорода и сольватированного электрона  $e^-_{aq}$  [7, 8].

В то же время существует возможность механохимической деструкции жидкой воды как

динамически нестабильной полимерной системы под воздействием возбудителей деформаций, механических напряжений и колебаний [9, 10]. В этом случае, как и при фотолизе, появление  $H_2O_2$  в воде предвещает радикальная диссоциация воды.

Вода имеет сложную гетерогенную структуру [11, 12]. Напротив, считается, что растворы электролитов структурированы на уровне сольватных оболочек ионов [13].

Ранее [12, 14] нами было показано, что в условиях интенсивного перемешивания дистиллированной воды и разбавленного электролита концентрация  $H_2O_2$  повышается от  $\approx 10^{-8}$  М для непроточной воды до  $\approx 10^{-7}$  М в протоке. Несомненно, в концентрированных электролитах этот эффект также должен проявляться.

Цель данной работы — количественное определение концентрации  $H_2O_2$  с использованием электрохимических методов, поскольку концентрация  $H_2O_2$  является основным критерием оценки самоочистительной способности любого природного, в данном случае соленого, водоема, и выяснение механизмов генерирования пероксида водорода в воде в присутствии электролитов.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Эксперимент по количественному электрохимическому определению  $H_2O_2$  в морской воде основан на фиксации интегрального количества активных форм кислорода, способных участвовать в генерации  $H_2O_2$  в водных средах. Исследования проводились в модельных системах (водных растворах морской соли в диапазоне концентраций 1.25—3.75 % мас.), имитирующих природные концентрации соли в морской воде в температурных режимах, соответствующих природным колебаниям температур от 16 до 32 °С.

© В.В.Коханенко, Е.Д.Першина, К.А.Каздобин, 2013

Для приготовления растворов использовали соль морскую садочную согласно ТУ У 14.4-2492620078-003:2008 и дистиллированную воду ДСТУ ISO 3696:2003. Растворы выдерживали в течение 2–3 сут для утановления постоянства рН.

Циклические вольтамперограммы снимали в электрохимической ячейке на потенциостате ПИ 50-1 при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в интервале +1.2 — -0.6 В с применением платинового микроэлектрода с диаметром сферы 1.1 мм [14] и фиксировали на двухкоординатном самописце ЛКД-4 с последующей оцифровкой данных.

Расчет концентраций  $H_2O_2$  проводили интегрированием пиков вольт-амперных кривых в области потенциалов 0.6—1.0 В с учетом закономерностей конвективной диффузии по формуле:

$$C = \frac{\delta i}{xFD}, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация, М;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя, равная  $1.5 \cdot 10^{-3}$  см [15, 16];  $D$  — коэффициент диффузии  $H_2O_2$ , равный согласно [17]  $8.7 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $z = 2$  — число электронов;  $F$  — постоянная Фарадея.

Спектры импеданса снимали в ячейке с гладкими платиновыми электродами площадью по 1 см<sup>2</sup>, находящимися на расстоянии 1 см, на электрохимическом модуле Autolab 30 модели PGS-TAT302N Metrohm Autolab, оснащенном модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer) в интервале  $10^{-3}$ — $10^6$  Гц. Управление модулем осуществляли программой Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала  $\pm 5$  мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Электрохимические параметры электролитов и механизмов электродных реакций определяли по спектрам импеданса путем построения модельных эквивалентных схем.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На рис. 1 приведены кривые зависимости концентрации пероксида водорода от температуры в растворах морской соли при разных концентрациях. Как видно, концентрация  $H_2O_2$  в динамических условиях возрастает на 3 порядка ( $\approx 10^{-6}$  М) относительно “объема моря”, где концентрация  $H_2O_2$  составляет  $\approx 10^{-9}$  М [1]. При повышении температуры концентрация  $H_2O_2$  возрастает, в то время как повышение концентрации морской соли приводит к некоторому снижению концен-

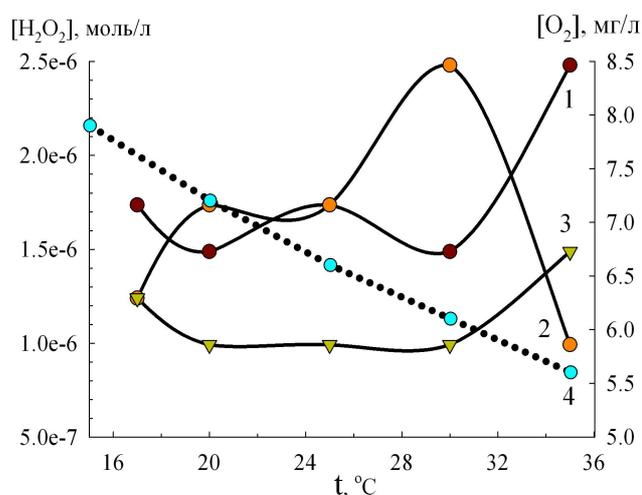


Рис. 1. Зависимость концентрации пероксида водорода от температуры в растворах морской соли, %: 1 — 1.25; 2 — 2.50; 3 — 3.75 в потоке скоростью 5 см/с; 4 — концентрация растворенного кислорода.

трации  $H_2O_2$  в воде. Для статических условий во всех случаях концентрация  $H_2O_2$  оставалась постоянной порядка  $\approx 10^{-8}$  М, что соответствует концентрации  $H_2O_2$  для непроточной пресной воды [14].

Температурная зависимость концентрации  $H_2O_2$  в морской воде свидетельствует о существовании лабильной структуры, содержащей активный кислород. Растворимость кислорода в морской воде экспоненциально падает с ростом температуры [18], но при этом концентрация  $H_2O_2$  в условиях маеханохимического воздействия возрастает до температур порядка 35 °С.

Для определения структуры электролитов и механизма переноса заряда в них рассмотрены спектры их импеданса (рис. 2). Исследования растворов, моделирующих морскую воду, обнаружили различия их поведения с поведением “классического” электролита КСl [12].

Из диаграммы Найквиста (рис. 2, а) следует, что импеданс раствора уменьшается с ростом концентрации электролита. Эквивалентная схема такого электролита намного сложнее, чем для разбавленного электролита: согласно [19] она является вариантом модели Войта (Foight), характеризующей гетерогенную систему с переносом заряда через электрохимически активные границы раздела фаз. Диаграммы Боде (рис. 2, б) также отличны от таковых для разбавленного

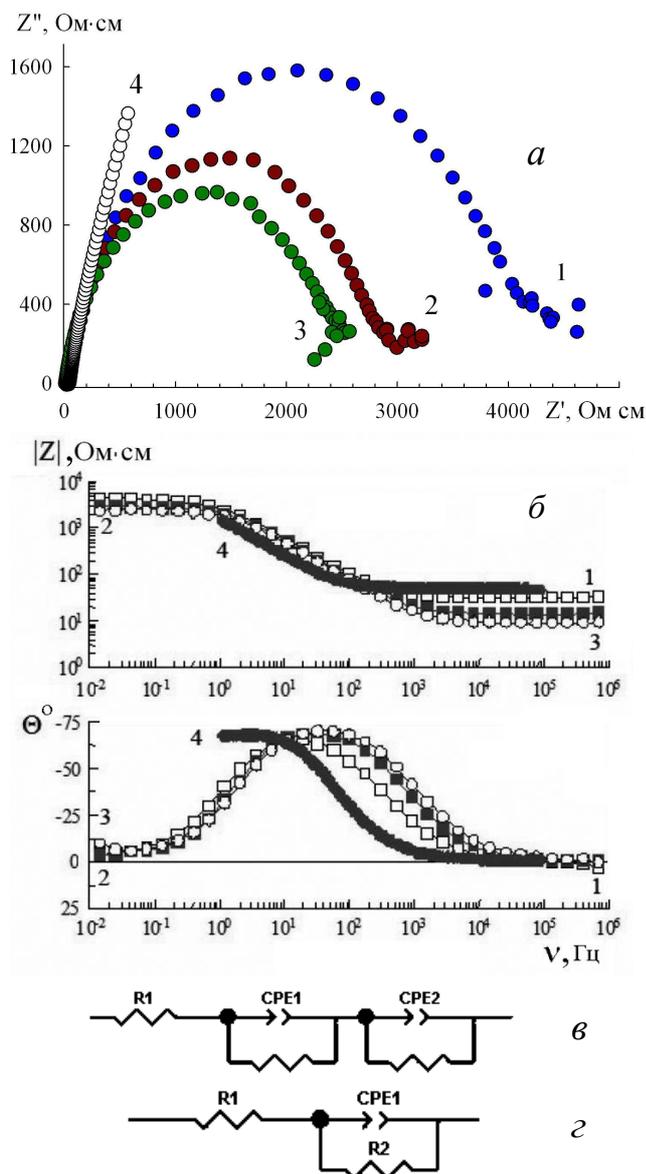


Рис. 2. Спектры импеданса в координатах Найквиста (а), Боде (б) и эквивалентные схемы растворов электролитов (в, г), моделирующих морскую воду различной концентрации, %: 1 — 1.25, рН 6.17; 2 — 2.5, рН 6.48; 3 — 3.75, рН 6.96 (б); 4 — 0.1 М КСl (г).

электролита. Значительный сдвиг фазового угла и смещение частотной области этого сдвига относительно раствора хлорида калия (рис. 2, б) свидетельствуют о смешанном характере проводимости, отмеченном ранее в работах [7, 8], и позволяют постулировать протекание редокс-реакций с участием сольватированного электрона.

Очевидно, что морская вода является сложным гетерогенным образованием, обладающим фазовыми границами. Такие границы могут образовывать ассоциаты растворенного кислорода с основными анионами морской соли ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HBO}_3^-$ ), а также органические и минеральные примеси [20, 21]. Известно, что растворенные в воде газы находятся в виде микропузырьков [22—24]. Отмечалось [25] наличие в воде микропузырьков, вокруг которых происходит структурирование растворителя, в частности воды, в кластеры микронных размеров. Также отмечено, что добавление в воду даже незначительных количеств ионов приводит к спонтанному образованию стабильных газовых пузырьков. Дополнительную фиксацию границ раздела могут обеспечить органические примеси.

Таким образом, по данным исследований импеданса подтверждена гетерогенность растворов, моделирующих морскую воду, обнаруженная ранее спектроскопически [11—25]. Вольт-амперометрические исследования подтвердили возможность значительного увеличения концентрации активных форм кислорода в условиях механохимического воздействия.

**РЕЗЮМЕ.** Методами циклічної вольтамперометрії та імпедансметрії встановлено гетерогенну структуру розчинів, що моделюють морські води різного солевмісту, і показано можливість механохімічного утворення в них пероксиду водню в концентраціях, які на 3 порядки перевищують його вміст в об'єм статичної морської води.

**SUMMARY.** By means of cyclic voltammetry and impedance measurements the heterogeneous structure solutions simulating sea water of varying salinity established, and the possibility of mechanochemical generation of hydrogen peroxide in concentrations 3 orders exceeding its content in a static volume of sea water is shown.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. -М.: Иностран. лит., 1956. -С. 55—60.
2. Cooper W.J., Sulzman E.S., Zika R.G. // J. Geoph. Res. -1987. -92(C3). -P. 2970—2978.
3. Лапшин А.И., Трохан А.М., Шавыкин А.А. // Докл. АН СССР. -1985. -281, № 1. -С. 154—157.
4. Van Baalen C. // Nature. -1966. -11, № 6. -P. 951.
5. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмос-

- феры. -Л.: Гидрометеиздат, 1987.
6. *Клосс А.И.* // Докл. АН СССР. -1988. -**303**, № 6. -С. 1403—1405.
  7. *Schwarz H.A.* // J. Phys. Chem. -1992. -**96**, № 22. -Р. 8337—8341.
  8. *Pershina E.D., Kazdobin K.A.* // J. Water Chemistry and Technology. -2008. -**30**, № 6. -Р. 358—367.
  9. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Докл. АН СССР. -1993. -**329**, № 2. -С. 186—188.
  10. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А., Стунжас П.А.* Химия морей и океанов. -М.: Наука, 1995. -С. 169—177.
  11. *Goncharuk V.V., Orehova E.A., Malyarenko V.V.* // J. Water Chemistry and Technology. -2008. -**30**, № 2. -Р. 80—84.
  12. *Каздобин К.А., Першина Е.Д.* // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 6. -С. 103—117.
  13. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. -London: John Wiley & Sons Inc., 2001.
  14. *Kazdobin K.A., Pershina E.D., Kokhanenko E.V., Dima V.Yu.* // J. Water Chemistry and Technology. -2009. -**31**, № 3. -Р. 177—185.
  15. *Городыцкий А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А.* // Электрохимия. -1986. -**22**, № 2. -С. 147—151.
  16. *Shvab N., Stefaniak N., Kazdobin K., Wragg A.A.* // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 11. -Р. 1285—1292.
  17. [www.h2o2.com](http://www.h2o2.com) (физико-химические свойства пероксида водорода).
  18. [www.engineeringtoolbox.com](http://www.engineeringtoolbox.com) (растворимость кислорода в воде).
  19. *Orazem M.E., Tribollet B.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. -New York: John Wiley & Sons, 2008.
  20. *Зубов Н.Н.* Океанологические таблицы, 3 изд. -Л.: 1957.
  21. *Миронов О.Г., Муравьева И.П., Гапонюк Т.О., Замыслова Т.Н.* // Морський еколог. журн. -2004. -**3**, № 3. -С. 55—59.
  22. *Ikeuchi H., Kanakubo M., Watanabe Y. et al.* // J. Electroanal. Chem. -2004. -**562**. -Р. 105—110.
  23. *Eigeldinger J., Vogt H.* // Electrochim. Acta. -2000. -**45**, № 27. -Р. 4449—4456.
  24. *Iwasaki A., Kaneko H., Abe Y., Kamimoto M.* // Ibid. -1998. -**32**, № 4-5. -Р. 498—403.
  25. *Бункин Н.Ф., Лобеев А.В.* // Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики. -1993. -**58**, № 2. -С. 91—97.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Таврический национальный университет  
им. В.И.Вернадского, Симферополь

Поступила 09.12.2012