

УДК 543.3

Е.Д. Першина,
И.В. Алексахин,
К.А. Каздобин

Моделирование кинетики изменения водородного показателя и окислительно- восстановительного потенциала в аэрированной воде

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского

Аннотация. В работе предложена модель, которая уточняет механизм формирования активных окислителей на измерительном электроде и в объеме раствора в присутствии растворенного кислорода и ионов поливалентных металлов, т.е. объясняет причину появляющейся ошибки измерения окислительно-восстановительного потенциала природной воды.

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, ионы железа(III), аэрация, природная вода

Измерения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и водородного показателя (рН) широко используются во многих отраслях химии, геологии, металлургии, биологии и медицины. На этих данных базируются оценки экологического состояния природных вод [1 – 7]. Например, в работе [6] дан развернутый анализ влияния кислотности и редокс- состояния вод на процессы деструкции органических загрязнителей. По равновесным значениям редокс- потенциала *in vivo* оценивают природные среды с точки зрения форм существования химических элементов, их миграционную способность и условия необратимого связывания.

Высокие значения рН характеризуют аэрированную воду, что связано с потерей углекислого газа (СО₂) при установлении равновесия с атмосферой. В работе [1] экспериментально доказан факт повышения значений рН при контакте проб воды с воздухом, приводящая к потере СО₂. Удовлетворительные результаты измерения рН поровых вод получаются при непосредственном вводе электродов в среду; исключение из этого правила составляют кислые среды, в которых может наблюдаться дополнительный суспензионный эффект. В щелочных средах измеренные различия в значениях рН водных систем в контакте с атмосферой и в отсутствие такого контакта составляет 1,5 единицы.

Установлено, что на величину Eh в природной воде влияют: кислотность раствора, растворенный кислород, ионы переменной валентности, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn⁴⁺, Cu²⁺, органические соединения и другие потенциал- определяющие компоненты. При этом Eh кислородсодержащей воды положителен и выше, чем Eh воды анаэробной. Изучение редокс- потенциала позволяет оценивать природные среды с точки зрения форм существования химических элементов, их миграционную способность и условия необратимого связывания [1, 3, 5]. Использование математических методов в таких системах является наиболее удобным способом учесть возможные отклонения, введя кинетические расчеты реакций образования и трансформации активных окислителей.

Цель работы состояла в выборе основных окислителей и расчет их кинетических уравнений, лежащих в основе трансформации активных окислителей в аэрированной воде и сопоставление полученных расчетных значений с экспериментальными зависимостями в природной аэрированной воде.

Методика эксперимента

Для исследований использована дистиллированная вода, прошедшая дегазацию длительным (в течение 1,5 – 2 ч) кипячением с обратным холодильником. Горячую воду с температурой 80–85 °С помещали в герметичную измерительную ячейку, в которой охлаждали до 20±2 °С, после чего проводили измерения рН и Eh. Температурные

режимы выбирались в соответствии с растворимостью кислорода в воде [7] (при температуре 80 °С растворенный кислород практически отсутствует). Проводились измерения рН и Eh дегазированной, не дегазированной дистиллированной воды во времени. На втором этапе в ячейку с дегазированной водой подавался кислород в течение 1 мин. После этого снова проводились измерения рН и Eh.

Для исследований влияния электролитов в качестве исходной использована дегазированная вода с добавками ионов Fe³⁺ в диапазоне концентраций 10⁻⁴–10⁻² моль/л. Растворы готовили из реактивов марки «ч.д.а.». Измерения проведены на стандартно оснащенном иономере ЭВ-74 со стеклянным, платиновым электродами и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ–1М при температуре 20±2 °С. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода. Измерения показаний проводилось каждые 30 сек в течение 1.5–2 ч. Выбор реагента диктовался естественным составом природных вод, где концентрация ионов железа на несколько порядков превышает концентрации других ионов поливалентных металлов [5, 6].

Расчетная модель базируется на следующих постулатах:

1. на измерительном электроде предполагается наличие равновесия, не отягощенного побочными процессами, в частности, адсорбцией газов;
2. образование первичных (радикалы ·ОН) и вторичных (пероксид водорода H₂O₂) окислительных частиц наблюдается только в приэлектродной области;
3. в приэлектродном слое следует их взаимодействие (радикалы ·ОН), и во всем объеме раствора (пероксид водорода);
4. соотношение вклада радикалов и пероксида водорода определяется отношением констант скоростей реакций этих частиц и концентрацией окисляемого агента [8];
5. исходные концентрации реагентов соответствуют концентрациям, соответствующих ионов в природных водах [4].

Зависимости вкладов ·ОН и H₂O₂ от концентрации электролита для различных констант скоростей соответствующих процессов рассчитаны на примере восстановления ионов Fe³⁺, как наиболее часто встречающегося в природных водах окислителя.

Обсуждение результатов

Таблица 1.

Базовые электрохимические и кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природной воде

№	Окислительно-восстановительные превращения	$K \cdot M^{-1} c^{-1}$	Red-Ox потенциалы полуреакций, В	ДС, В
1	2	3	4	5
1	$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $\cdot OH + e^- \rightarrow OH^-$	3.2·10 ⁸ [4]	$E^0(\cdot OH/OH^-) = 2.0.$ $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771$	1,229
2	$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$ $H_2O_2 - e^- \rightarrow HO_2 \cdot + H^+$ $\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	3.3·10 ⁷ [4]	$E^0(HO_2 \cdot / H_2O_2) = 1.44$ $E^0(OH \cdot / H_2O) = 2.83$	1,39
3	$Fe^{2+} + O_2 \cdot + H^+ \rightarrow Fe(HO_2)^{2+}$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $HO_2 \cdot + e^- \rightarrow HO_2^-$ $O_2 \cdot + H^+ \leftrightarrow HO_2 \cdot$ $Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe(HO_2)^{2+}$	1.0·10 ⁷ [4]	$E^0(HO_2 \cdot / Fe(HO_2)^{2+}) = 1.30$ $E^0(Fe(HO_2)^+ / Fe^{2+}) = 0.222$	1.078
4	$Fe^{2+} + HO_2 \cdot \rightarrow Fe(HO_2)^{2+}$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $HO_2 \cdot + e^- \rightarrow HO_2^-$ $Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe(HO_2)^{2+}$	1.2·10 ⁶ [4]	$E^0(HO_2 \cdot / Fe(HO_2)^{2+}) = 1.30$ $E^0(Fe(HO_2)^+ / Fe^{2+}) = 0.222$	1.078
5	$HO_2^- + \cdot OH \rightarrow O_2 \cdot + H_2O$ $HO_2^- - 1e^- \rightarrow O_2 \cdot + H^+$ $\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	4,5·10 ¹¹ [5]	$E^0(OH \cdot / H_2O) = 2.83$ $E^0(O_2 \cdot / HO_2^-) = 1.03$	1,8

6	$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H^+$	$<2 \cdot 10^3$ [4]	$E^0(O_2/HO_2^{\bullet}) = 0.12$ $E^0(Fe^{+3}/Fe^{2+}) = 0.771$	0,651
7	$Fe(HO_2)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$ $Fe(HO_2)^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$ $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $HO_2^- - e^- \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$ [4]	$E^0Fe(HO_2)^{2+}/Fe^{2+} = 0.222$ $E^0(HO_2^{\bullet}/Fe(HO_2)^{2+}) = 1.99$	-1.768
8	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + \bullet OH + OH^-$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$	63.0 [4]	$E^0(H_2O_2/\bullet OH) = -0.12$ $E^0(Fe^{+3}/Fe^{2+}) = 0.771$	-0.891
9	$H_2O_2 + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + \bullet OH + OH^-$ $O_2^{\bullet} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$ $H_2O_2 - 2e^- \rightarrow O_2 + 2H^+$	$1 \cdot 10^{-3}$ [4]	$E^0(O_2/H_2O_2) = 0,78$ $E^0(O_2^{\bullet}/\bullet OH + OH^-) = 0,45$	-0,33

На основании уравнений (табл. 1) проведено варьирование кинетических параметров в предположении стационарности концентраций окислителя $\bullet OH$ и восстановителя Fe^{2+} . Учтена также возможность образования пероксо- и гидроксокомплексов в рассматриваемой системе. В результате получены следующие кинетические уравнения:

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = -k_1[Fe^{2+}][OH^{\bullet}] - k_2[H_2O_2][OH^{\bullet}] - k_5[HO_2^-][OH^{\bullet}] + k_8[Fe^{2+}][H_2O_2] + k_9[H_2O_2][O_2^{\bullet}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = -k_1[Fe^{2+}][OH^{\bullet}] - [HO_2^{\bullet}](k_3[Fe^{2+}] + k_4[Fe^{2+}] - k_6[Fe^{3+}]) - k_8[Fe^{2+}][H_2O_2] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} \quad (3)$$

Используя уравнение материального баланса и известные константы устойчивости гидроксо- и пероксокомплексов [9], получили:

$$\text{для } pH < 5 [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(HO_2)^{2+}] + [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]_0, \quad (4)$$

$$\text{для } pH > 8 C_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+][Fe(OH)_3]^+ + [Fe(OH)_4] + [Fe(HO_2)^{2+}] + [Fe^{2+}] \quad (5)$$

В результате преобразований получаем итоговые уравнения:

$$[Fe^{2+}] = \frac{1}{k_4} \left(\frac{k_2 k_9 K_{HO_2^{\bullet}} [H_2O_2]}{k_5 K_{a, H_2O_2}} - k_6 [Fe^{3+}] \right) \quad (6)$$

$$[OH^{\bullet}] = \frac{k_8 [H_2O_2]}{k_1 + \frac{k_2 [H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}} \quad (7)$$

Расчет показал:

$$\begin{aligned} pH < 5 [Fe^{2+}] &= 5 \times 10^{-5} \text{ моль/л; } [Fe^{3+}] = 1.1 \times 10^{-15} \text{ М; } [OH^{\bullet}] = 9 \times 10^{-12} \text{ М} \quad (8) \\ pH > 8 [Fe^{2+}] &= 1.03 \times 10^{-4} \text{ М; } [Fe^{3+}] = 6.32 \times 10^{-20} \text{ М; } [OH^{\bullet}] = 1.79 \times 10^{-10} \text{ М} \quad (9) \end{aligned}$$

Таблица 2.

Расчетные потенциалы основных окислительных и восстановительных процессов

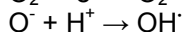
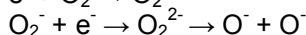
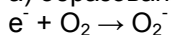
Окислители	E, В	Восстановители	E, В
$OH^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.18	$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$	-0.36
$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^-$	-0.002	$H_2O_2 - e^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+$	1.13
$HO_2^{\bullet} + e^- \rightarrow HO_2^-$	0.72	$HO_2^- - e^- \rightarrow O_2^{\bullet} + H^+$	1.57

Расчетные значения окислительно-восстановительного потенциала находятся в пределах экспериментально измеряемых величин с учетом ошибки измерений (табл. 2):

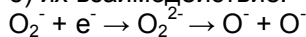
$$E_h = \sum E'_{ox} - \sum E'_{red} = 2,898 - 2,34 = 0,558 \text{ В,} \quad (10)$$

что позволяет предположить правильность предложенной модели и обосновать изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в результате следующих реакций с участием растворенного кислорода (рис. 1):

а) образование первичных окислительных частиц в приэлектродной области:



б) их взаимодействие:



в) образование вторичных окислителей, во всем объеме раствора:

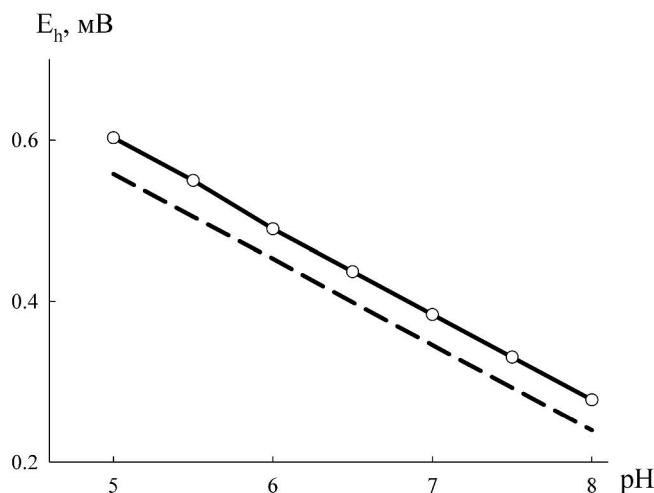
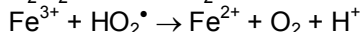
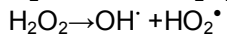
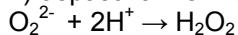


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные значения редокс потенциала в диапазоне pH 5-8 при концентрации ионов железа(III) 10^{-5} моль/л

В базовые кинетические уравнения вошли концентрации только двух компонентов – пероксида водорода и ионов железа. Именно они являются потенциалопределяющими. При этом основной вклад в формирование окислителей вносит кислород и протон, находящийся на границе раздела фаз раствор–кислород. Таким образом, роль восстановителя в водных растворах электролитов, содержащих кислород к увеличению концентрации протонов на поверхности. Реакции окисления ионов поливалентных металлов в водной среде протекают также при непосредственном участии протона и активных форм кислорода в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов.

Выводы

Предложенная модель уточняет механизм формирования активных окислителей на измерительном электроде и в объеме раствора в присутствии растворенного кислорода и ионов поливалентных металлов, т.е. объясняет причину появляющейся ошибки измерения окислительно-восстановительного потенциала природной воды.

Учитывая кинетические параметры образования активных окислителей можно ввести окислительную поправку на измеряемые значения водородного показателя и окислительно-восстановительный потенциал.

Литература

1. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М. : Мир, 1968.- 365 с.
2. Саакян Л. С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Л. С. Саакян, А. П. Ефремов. – М.: Недра, 1982. – 232 с.

3. Скурлатов Ю. И. Химия и жизнь воды / Ю. И. Скурлатов, Г. Г. Дука. – Кишинев: Картя Молдовянескэ, 1989. – 128 с.
4. Соложенко Е. Г. Применение каталитической системы $H_2O_2-Fe^{2+}$ (Fe^{3+}) при очистке воды от органических соединений / Е. Г. Соложенко, Н. М. Соболева, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2004. – Т.26, №3. – С.219–246.
5. Разумовский С. Д. Кислород – элементарные формы и свойства / С. Д. Разумовский. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
6. Першина Е. Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / Е. Д. Першина, К. А. Каздобин // Химия и технология воды. – Т. 30. – № 6. – С. 627–642.
7. Нагиев Т. М. Химическое сопряжение в реакциях окисления перекисью водорода / Т. М. Нагиев // Хим. Физика. – 1983. – № 6. – С. 823–832.
8. Моисеева Н. И. Система свободный радикал / синглетный дикислород в условиях катализируемого разложения пероксида водорода / Н. И. Моисеева, А. Е. Гехман, В. В. Минин // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, №2. – С. 191–204.
9. Батлер Дж. Ионные равновесия. Пер. с англ. / Батлер Дж. – Л.: Химия, – 1973. – 448 с.

У роботі запропонована модель, яка уточнює механізм формування активних окислювачів на вимірювальному електроді і в об'ємі розчину в присутності розчиненого кисню та іонів полівалентних металів, тобто пояснює причину помилки, яка виникає при вимірюванні окисно-відновного потенціалу природної води.

Ключові слова: окисно-відновний потенціал, іони феруму (III), аерація, природна вода

In this paper we propose a model that clarifies the mechanism of formation of active oxidizing agents on the measuring electrode and the bulk of the solution in the presence of dissolved oxygen and ions of polyvalent metals, explains the reason to an error of measurement of the redox potential of natural water.

Key words: redox potential, ions of iron (III), aeration and natural water

Поступила в редакцию 21.09.2010 г.