



ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ИНДИГОКАРМИНА

К.С. Ерохин

В.С. Жибурт

Н.А. Глухарева

О.Е. Лебедева

*Белгородский государственный
национальный
исследовательский
университет*

*Россия, 308015 Белгород,
ул. Победы, 85*

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

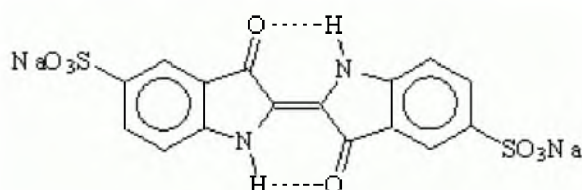
Изучена окислительная деструкция индигокармина пероксидом водорода в присутствии двух- и трехзарядных ионов железа. Показано, что скорость окисления индигокармина системой Фентона выше, чем системой Раффа. Установлено, что в интервале pH 2.5-3.5 деструкция обоими окислителями протекает эффективнее, чем при pH 1.5.

Ключевые слова: индигокармин, окислительная деструкция, система Фентона, система Раффа.

Введение

Окислительная деструкция органических загрязнителей в настоящее время рассматривается как альтернатива их биodeградации, особенно в случаях, когда биodeградация протекает медленно и неглубоко. К окислителям предъявляют жесткие требования: важно, чтобы ни сам окислитель, ни продукты окислительной деструкции, ни возможные интермедиаты процессов окисления не были более токсичны и более устойчивы к деградации, чем исходные соединения. В этом отношении пероксид водорода является одним из наиболее перспективных окислителей. Однако его собственный окислительно-восстановительный потенциал невелик, поэтому возникает необходимость генерации из пероксида радикальных частиц, обладающих намного более высокой окислительной способностью. В частности, известно, что образованию свободных радикалов из пероксида водорода способствует введение в систему ионов железа (II) или (III) – полученные реагенты называют соответственно системой Фентона и системой Раффа.

Ранее нами были предприняты успешные попытки окислительной деструкции динитрофенолов [1], этоксиатов алкилфенолов [2], некоторых лекарственных средств [3]. В настоящей работе проводилось изучение процесса окислительной деструкции индигокармина системами Фентона и Раффа. Ниже приведена формула индигокармина:



Необходимо отметить, что окисление органического соединения, содержащего одновременно атомы азота и серы, нами исследуется впервые.

Экспериментальная часть

В работе использовались индигокармин марки «чда», пероксид водорода «медицинский», точное значение концентрации которого определяли методом косвенного окислительно-восстановительного титрования тиосульфатом натрия в кислой среде, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ марки «хч», $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «чда».

Эксперименты по окислительной деструкции осуществлялись в водных растворах индигокармина объемом 25 мл с одинаковой начальной концентрацией субстрата. Концентрацию окислительных реагентов – пероксида водорода и соли железа – варь-

ировали. Реакционную смесь подкисляли азотной кислотой. В первоначальных экспериментах значение pH смеси составляло 3,5, специальные опыты были осуществлены при pH 1,5 и 2,5. Контроль pH проводили с помощью pH -метра Metler Toledo S20. За изменением концентрации индигокармина в растворах следили спектрофотометрически с помощью прибора Specord 50 с автоматической регистрацией оптической плотности.

Оценку удельной электропроводности реакционных систем в процессе окисления проводили кондуктометрическим методом с помощью кондуктометра Анион 4100. В этих экспериментах объем реакционных смесей составлял 100 мл, количества всех реагентов были увеличены в 4 раза.

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что в отсутствие ионов железа пероксид водорода способен окислять индигокармин, но скорость этого процесса мала (рис. 1). Введение ионов железа в систему значительно увеличивает скорость деструкции индигокармина в результате генерирования высокоактивных радикальных частиц-окислителей из пероксида водорода.

Первоначально изучали влияние соотношения компонентов систем Раффа и Фентона на скорость протекания окислительной деструкции. Эти исследования выполняли при значении pH 3,5. Для окисления были выбраны две различных концентрации пероксида водорода и по две концентрации железа (II) или (III). Кинетические кривые окисления индигокармина системой Раффа (включающей железо (III)) представлены на рис.1, результаты окисления системой Фентона приведены на рис. 2.

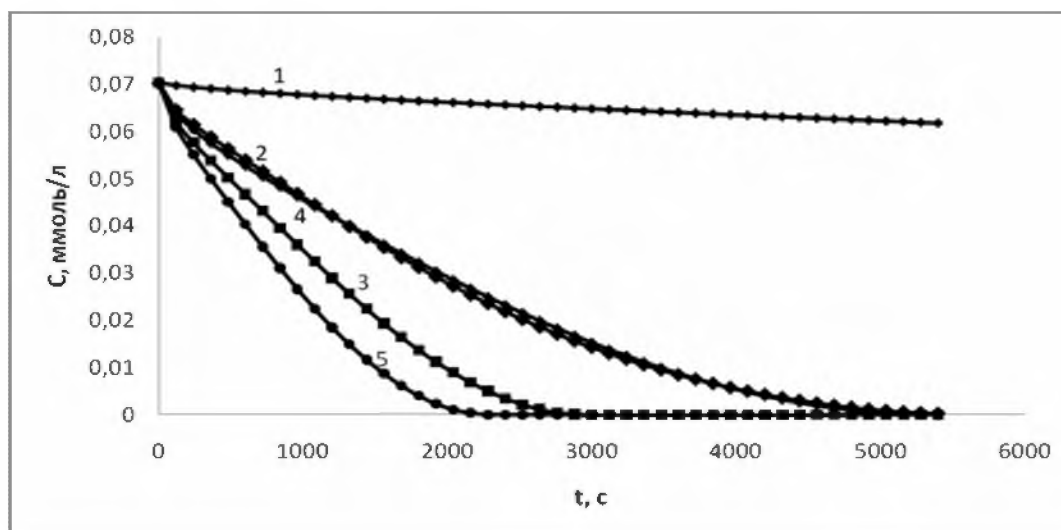


Рис. 1. Кинетические кривые окисления индигокармина системой Раффа:
 1- пероксид водорода в отсутствие соли железа; $[H_2O_2] = 0,17$ ммоль/л;
 2 - $[Fe^{3+}] = 15$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,17$ ммоль/л;
 3 - $[Fe^{3+}] = 15$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,34$ ммоль/л;
 4 - $[Fe^{3+}] = 25$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,17$ ммоль/л;
 5 - $[Fe^{3+}] = 15$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,34$ ммоль/л.

Из данных, приведенных на рисунках 1 и 2, отчетливо видно, что повышение концентрации ионов железа в изучаемом диапазоне, практически не приводит к росту скорости или глубины окисления индигокармина. В то же время содержание пероксида в растворе влияет на результат окисления весьма значительно: по-видимому, при меньшей из изученных концентраций пероксида водорода в системах образуется недостаточно активных окисляющих частиц.



Анализ кинетических кривых показывает, что скорость окисления индигокармина системой Фентона выше, чем системой Раффа. Подобный эффект наблюдался для других субстратов; обычно его объясняют более высокой реакционной способностью гидроксильных радикалов, генерируемых в системе Фентона уже на начальной стадии, по сравнению с гидропероксидным радикалом, который является первичным продуктом распада пероксида водорода в системе Раффа.

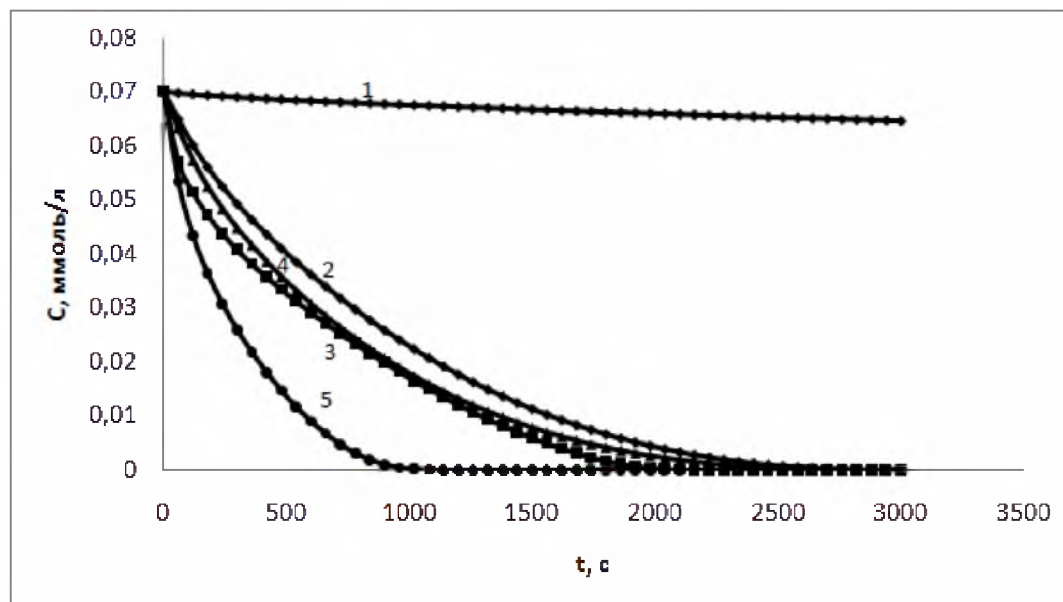


Рис. 2. Кинетические кривые окисления индигокармина системой Фентона:

- 1– пероксид водорода в отсутствии соли железа, $[H_2O_2] = 0,17$ ммоль/л;
- 2 – $[Fe^{2+}] = 15$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,17$ ммоль/л;
- 3 – $[Fe^{2+}] = 15$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,34$ ммоль/л;
- 4 – $[Fe^{2+}] = 25$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,17$ ммоль/л;
- 5 – $[Fe^{2+}] = 15$ мкмоль/л; $[H_2O_2] = 0,34$ ммоль/л.

Поскольку в предыдущих исследованиях [4] было показано, что иногда окислительно-деструктивные процессы протекают с изменением электропроводности, нами была изучена удельная электропроводность реакционной смеси в процессе окисления индигокармина. Оказалось, что в данном случае изменений электропроводности не происходит.

Известно, что pH раствора в окислительно-деструктивных процессах с участием ионов железа является критическим фактором, определяющим реакционную способность окислительной системы. Оценка pH в процессе окисления показала, что в ходе деструкции как в системе Раффа, так и в системе Фентона его величина незначительно уменьшается (на 0.1-0.2 единицы).

Варьирование начального значения pH реакционной смеси позволило получить дополнительную информацию о процессе окислительной деструкции. Анализ кинетических кривых окисления, полученных при различных pH , показал, что оптимальным интервалом pH является 2.5–3.5. При $pH=1.5$ скорость окисления индигокармина как системой Фентона, так и системой Раффа значительно уменьшается (рис. 3, 4). Полученный результат согласуется с имеющимися в литературе представлениями, согласно которым в области эффективного окисления органических соединений при $pH=2.9-3.5$ преобладающей формой катализатора являются частицы $Fe(OH)^+$ и $Fe(OH)^{2+}$, и именно они наиболее продуктивны при образовании радикалов из пероксида водорода [5]. Можно заключить, что существующие при $pH 1.5$ негидролизированные ионы железа менее эффективны в радикальном распаде пероксида, чем гидроксиформы в несколько менее кислых растворах.

Таким образом, индигокармин может быть подвергнут окислительной деструкции системами Раффа или Фентона, причем окисление протекает с высокой эффективностью и может стать альтернативой биodeградации.

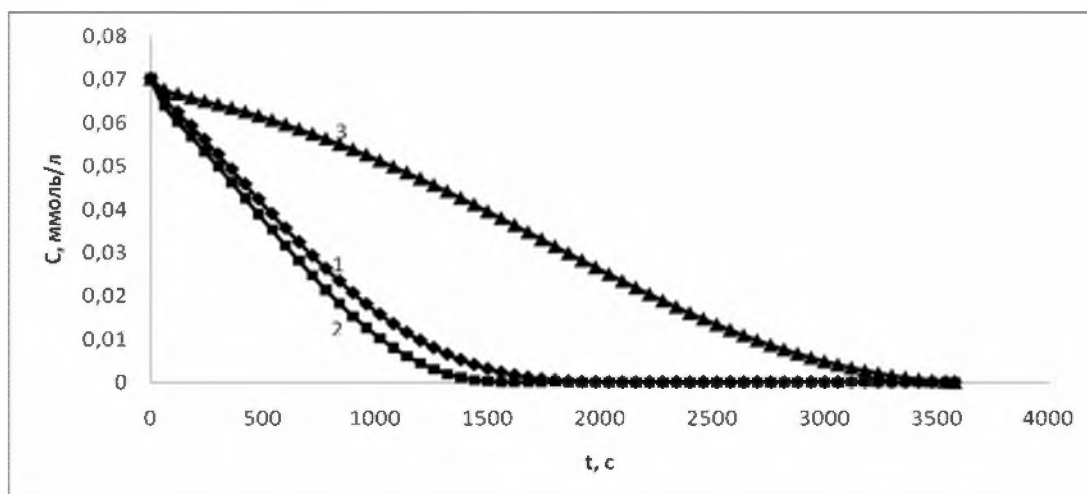


Рис. 3. Кинетические кривые окисления индигокармина системой Раффа при различных значениях pH раствора: 1 – $pH=3.5$; 2 – $pH=2.5$; 3 – $pH=1.5$. Концентрации окислительных реагентов одинаковы

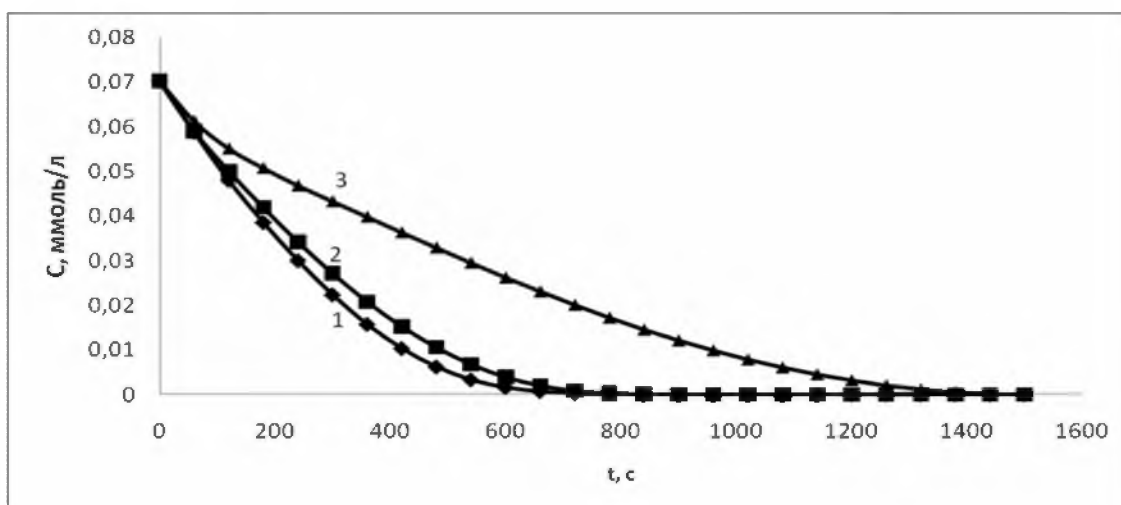


Рис. 4. Кинетические кривые окисления индигокармина системой Фентона при различных значениях pH раствора: 1 – $pH=3.5$; 2 – $pH=2.5$; 3 – $pH=1.5$. Концентрации окислительных реагентов одинаковы

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № П397 от 12 мая 2010 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Список литературы

1. Соловьева А.А., Лебедева О.Е. Окисление моно- и динитрозамещенных фенолов пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II) и (III) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т.18. - № 5. – С. 615-619.



2. Козырева Ю.Н., Заздравных И.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Кинетика окисления оксиэтилированных изонилфенолов под действием пероксида водорода в присутствии неорганических солей // Ж. физической химии. – 2009 – Т.83. – № 5. – С. 843-846.
3. Немченко М.Н., Лебедева О.Е. Окислительная инактивация анальгина // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2010. – № 15 (86) – Вып. 12. – С. 134-139.
4. Немченко М.Н., Соловьева А.А., Лебедева О.Е. Кондуктометрическое исследование окисления нитрофенолов пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II) // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология – 2008. – Т.51. – № 5. – С. 34-36.
5. Сычев А.Я., Исак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 216 с.

OXIDATIVE DESTRUCTION OF INDIGOCARMINE

K.S. Yerokhin
V.S. Zhiburt
N.A. Glukhareva
O.E. Lebedeva

Belgorod State National Research University

Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Oxidative destruction of indigocarmine by hydrogen peroxide in the presence of ferric and ferrous ions has been studied. The rate of indigocarmine oxidation by Fenton system has been shown to be higher than the rate of oxidation by Ruff system. Destruction by both oxidative agents has been confirmed to be more efficient in pH range 2.5-3.5 than at pH 1.5.

Key words: indigocarmine, oxidative destruction, Fenton system, Ruff system.