
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (2,4-Д) В КИСЛОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ

Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов

Российский университет дружбы народов
ул. Орджоникидзе, 3, Москва, ГСП-1, 117923

В статье рассмотрен экологически чистый метод разрушения гербицида 2,4-Д — анодное окисление на платинированном платиновом электроде в кислых водных растворах в гальваностатическом режиме. О степени деградации 2,4-Д судили по уменьшению общего содержания органического углерода с увеличением времени электролиза и по уменьшению интенсивности пика поглощения 2,4-Д в УФ спектре гербицида. Скорость разложения 2,4-Д в кислом водном растворе подчиняется кинетическому равнению первого порядка с величиной константы скорости $6 \cdot 10^{-5} \cdot \text{с}^{-1}$. На основе анализа УФ, ИК спектров и результатов хроматомасс-спектрометрического исследования сделаны предположения о возможных промежуточных продуктах разложения. Этот метод разрушения позволит уменьшить накапливание гербицида в окружающей среде.

Ключевые слова: анодное окисление, гальваностатический режим, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, платинированная платина, I-E кривые.

Относительно недорогой гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) применяется достаточно широко для борьбы с сорняками зерновых культур, луговых и газонных трав, хотя хорошо известно его умеренно токсичное воздействие на людей и животных благодаря устойчивости (2,4-Д) к биodeградации. В сельскохозяйственных районах концентрация этого гербицида в сточных водах может достигать величины 10^{-2} г/л (10^{-4} М), при этом максимально допустимая концентрация в питьевой воде составляет 10^{-4} г/л ($3,2 \cdot 10^{-7}$ М) [1]. В связи с этим представляет особый интерес разработка экологически чистых методов разрушения гербицида 2,4-Д в водной среде с целью уменьшить его накапливание в окружающей среде. В последние годы большое внимание уделяется электрокаталитическим методам очистки водных растворов от загрязняющих веществ [2]. Одной из важнейших задач при проведении электрокаталитического анодного окисления является выбор подходящего материала анода. До сих пор наиболее часто изучаются процессы жидкофазного окисления на гладкой платине.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучалось полностью безреагентное прямое электрохимическое окисление 2,4-Д дихлорфеноксиуксусной кислоты на платинированных платиновых электродах.

Экспериментальная часть

Приготовление платинированных катализаторов. В качестве подложки для платинирования использовалась платиновая фольга (99,99% Pt) толщиной 0,05 и 0,01 мм с видимой площадью 2 см². Платинирование проводилось в гальваностатическом режиме из щелочного раствора цис-диаминодинитритоplatины с рН = 11 [3. С. 137—138; 4. С. 64—68]. Стабильность работы полученных образцов катализаторов во времени контролировалась.

Реагенты и измерительные приборы. В работе использовалась бидистиллированная вода, серная кислота (ЧДА), гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) (99% Acros Organics).

Регистрацию потенциодинамических кривых I-E (ток-потенциал) кривых проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке объемом 30 мл с использованием много функционального вольтамперометрического прибора ЭЛ-02 отечественного производства [5. С. 61—62]. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Раствор в ячейке деаэрировался газообразным He. Электрохимическое окисление 2,4-Д проводили в стеклянной двух электродной ячейке объемом 30 мл.

Электролиз. Анодное окисление 2,4-Д проводили в гальваностатическом режиме при 26 мА в ячейке объемом 30 мл при комнатой температуре. За ходом реакции окисления следили по изменениям в спектрах полученных с помощью УФ, ИК и хроматомасс-спектрометра, а также с использованием химического анализа на общее содержание органического углерода.

Циклическая вольтамперометрия. Вольтамперометрические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами, в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, платиновая сетка (размером ~ 4 см²) использовалась как противозлектрод, рабочим электродом служили приготовленные платинированные электроды с геометрической поверхностью ~ 2 см².

Потенциодинамические I-E кривые регистрировались при разных скоростях развертки потенциала E для фонового раствора 0,5 М H₂SO₄ и для кислых растворов 2,4-Д разных концентраций при комнатой температуре.

Результаты и их обсуждение

Характеристики полученных платинированных катализаторов. Для всех полученных платинированных электродов из потенциодинамических I-E кривых были рассчитаны истинные площади поверхности электродов и факторы их шероховатости F по методике [6].

Таблица 1

Характеристики платиновых катализаторов

Тип электрода	S _{ист} , см ²	S _{вид} , см ²	F = S _{ист} /S _{вид}
Pt	15,1	2	7,55
Pt/Pt	130	2	65

Из таблицы 1 хорошо видно, что полученный Pt/Pt электрод обладает хорошо развитой поверхностью.

Электродеградация 2,4-Д. На рис. 1 показано изменение общего содержания органического углерода по мере возрастания времени электролиза. Хорошо видно, что в первые 4 часа происходит резкое уменьшение количества обнаруживаемого углерода, а характер зависимости соответствует уравнению псевдопервого порядка с константой скорости $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

На рисунке 2 приведены потенциодинамические I-E кривые для фонового раствора 0,5 М H₂SO₄ и для кислого растворов 2,4-Д.

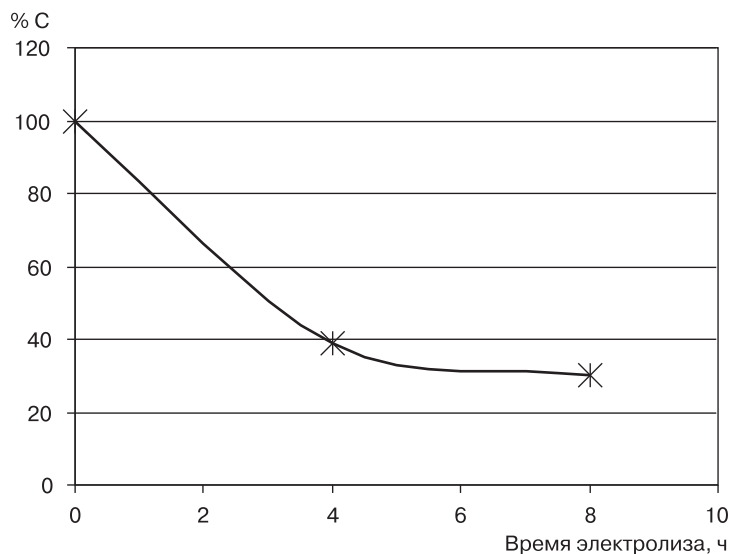


Рис. 1. Уменьшение общего содержания органического углерода по мере возрастания времени электролиза

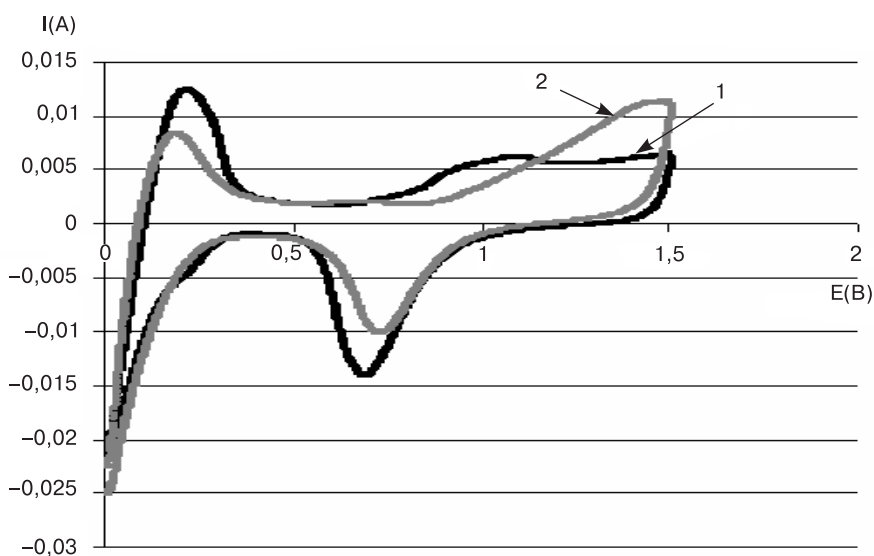


Рис. 2. Потенциодинамические I-E кривые:

1 — для фонового раствора H₂SO₄; 2 — 2,4Д (10⁻⁴ M) в 0,5 M H₂SO₄

Из сравнения потенциодинамических кривых, полученных для фонового раствора 0,5 M H₂SO₄ и для раствора, содержащего 2,4-Д (10⁻⁴ M) в 0,5 M H₂SO₄, хорошо видно, что анодные пики окисления сильно отличаются по интенсивности. В области десорбции водорода пик 2,4-Д меньше чем фоновый, что можно объяснить адсорбцией 2,4-Д, а в области адсорбции кислорода пик окисления 2,4-Д резко возрастает по сравнению с фоновым пиком (при E ~ 1,5 В). Это свидетельствует об окислении 2,4-Д, на что также указывает уменьшение пика десорбции кислорода для раствора 2,4-Д на катодной ветви (при E ~ 0,7 В).

Изучение потенциодинамических I-E кривых 2,4-Д в кислых растворах разной концентрации показало, что характер кривых существенно меняется с изменением концентрации гербицида (рис. 3).

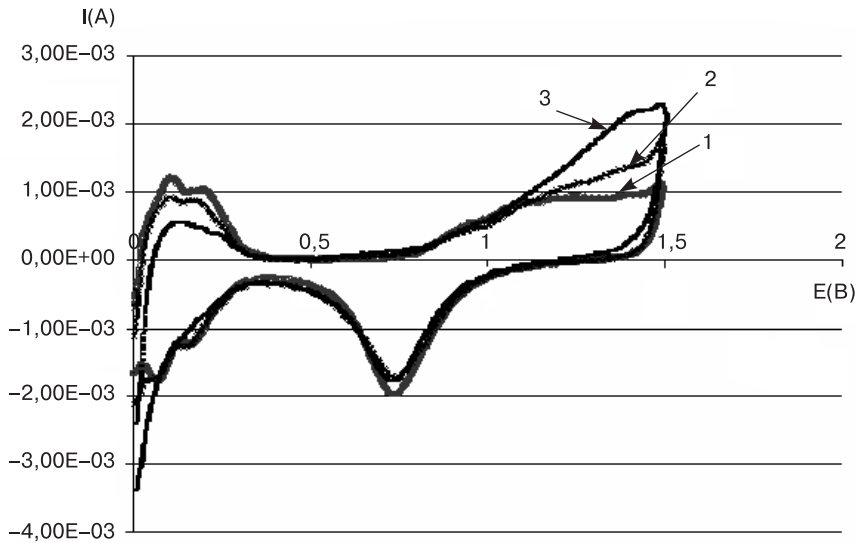


Рис. 3. I-E кривые при разных концентрациях 2,4-Д:

- 1 — кривая в фоновом растворе 0,5 М H_2SO_4 ;
- 2 — кривая в растворе (0,5 М H_2SO_4 + $1,2 \cdot 10^{-4}$ М 2,4-Д);
- 3 — кривая в растворе (0,5 М H_2SO_4 + $2,05 \cdot 10^{-3}$ М 2,4-Д)

Спектры УФ регистрировались на спектрофотометре СФ-103 Аквилон, ИК спектры на ИК-спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» (рис. 4).

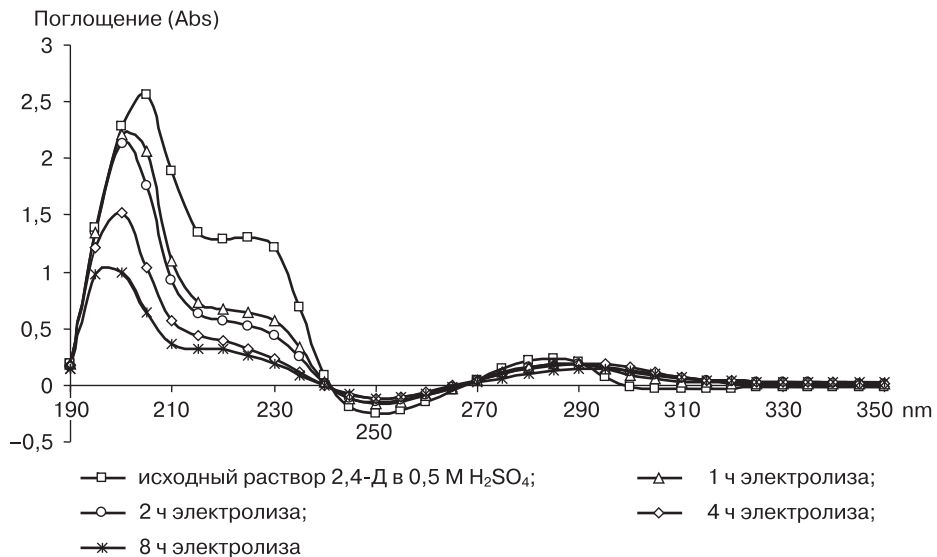


Рис. 4. УФ спектры чистого 2,4-Д и после электролиза

Уменьшение интенсивности полос поглощения в УФ спектре, полученных для различных проб гербицида, подвергавшихся электролизу, по сравнению с интенсивностью исходного образца при $\lambda \sim 200$ нм подтверждает электродеградацию исходных молекул, при этом наблюдается сдвиг максимумов интенсивностей поглощения в сторону меньших значений λ при одновременном уменьшении общей интенсивности полос и уменьшении доли длины длинноволнового плеча в спектре. Уменьшение высоты пика поглощения при $\lambda \sim 200$ нм с увеличением времени электролиза соответствует кинетике деградации по уравнению реакции псевдо первого порядка с величиной константы скорости $\approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Возрастание сигнала при $\lambda \sim 280$ нм, наблюдаемое для образцов, подвергающихся электролизу, указывает на возможное образование в процессе электролиза промежуточных веществ (в том числе 2,4-дихлорфенола), поглощающих в той же области длин волн, что и исходные вещества, и указывает на сложный механизм деградации.

Анализ ИК-спектров образцов 2,4-Д, подвергавшихся электролизу, показал сильное изменение характера спектров. На рисунке 5 показаны изменения интенсивности полосы поглощения при 1200 см^{-1} для образца подвергавшегося электролизу 8 ч. Хорошо видно, что после электролиза интенсивность пика поглощения резко возрастает по сравнению с интенсивностью этого же пика для исходного образца 2,4-Д, что можно объяснить образованием ненасыщенных карбоксильных кислот и их производных во время электролиза [7].

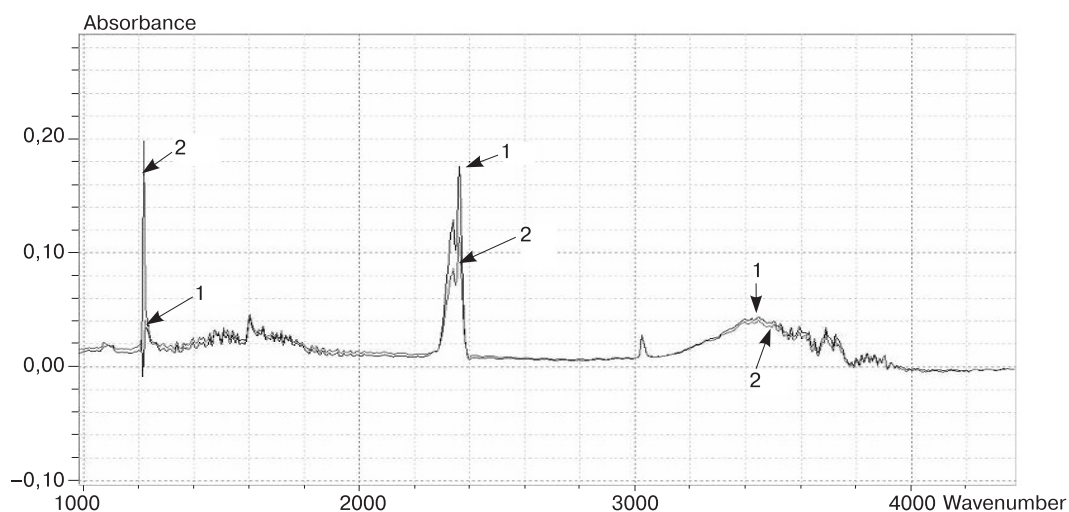


Рис. 5. ИК-спектры в хлороформе для 2,4-Д (1) и образца после 8 ч электролиза (2)

Спектры, полученные на хромато-масс-спектрометре, показали, что масс-спектр чистого вещества исчезает уже при анализе проб, отобранных после 8 ч электролиза, что также может свидетельствовать о существенном разрушении больших молекул гербицида за время электролиза.

Показана возможность применения результатов, полученных методом ЦВА для характеристик нанесенных катализаторов и описания процессов, протека-

ющих при электроокислении гербицидов. Проанализированы изменения в ИК, УФ и хромато-масс-спектрах растворов 2,4-Д после их электролиза по сравнению со спектром раствора гербицида до электролиза.

Полученные результаты показывают высокую активность Pt/Pt электродов и стабильность их работы в реакциях электродеградации больших молекул гербицида 2,4-Д, при этом около 60% от первоначального количества гербицида окисляется при электролизе уже в первые 4 ч проведения электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kannan K., Ridal J., Struger J.* Pesticides in the Great Lakes The Handbook of Environmental Chemistry Hdb. Env. Chem. — Vol. 5, Part N. — 2006.
- [2] *Aaron J.J., Oturan M.A.* New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media // *Turk. J. Chem.* — 2001. — Т. 25. — С. 509—520.
- [3] *Беленький М.А., Иванов А.Ф.* Электроосаждение металлических покрытий: Справочник Металлургия. — 1985. — С. 137—138.
- [4] *Буркат Г.К.* Серебрение, золочение Палладирование и родирование // *Машиностроение.* — 1984. — С. 64—68.
- [5] *Луковцев В.П., Бобов Н., Дрибинский А.В., Луковцева Н.В., Осипова Н.Л., Ротенберг З.А., Хозяинова Н.С.* Портативный программируемый многофункциональный исследовательский прибор // *Практика противокоррозионной защиты.* — 1999. — № 3.
- [6] *Томас Дж., Лемберт Р.* Методы исследования катализаторов. — М.: Мир, 1983.
- [7] *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry, McGRAW-HILL. — 1999. — С. 1013.

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF HERBICIDE 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID (2,4-D) IN ACIDIC WATER SOLUTIONS ON THE PLATINIZED PLATINUM ANODE

J.V.F. Gutierrez, E.N. Kolosov

Peoples' Friendship University of Russia
Ordzhonikidse str., 3, GSP-1, Moscow, Russia, 117923

Anode oxidation of herbicide 2,4-D on the platinized platinum electrode in acidic water solutions in the galvanostatic mode was investigated. Degree of degradation for 2,4-D was detected by a decrease of the total organic carbon with increasing electrolysis time and on reduction of peak 2,4-D in UV a spectrum. Speed of decomposition 2,4-D in a sour water solution correspond to the equation of the first order with rate constant equal to $6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

On the basis of analysis UV, IR and chromatography-mass-spectra made assumptions about possible intermediate products of decomposition.

Key words: anode oxidation, galvanostatic mode, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, the platinized platinum, I-E curves.