



## ХИМИЯ

УДК 547.758:544

### О ВЛИЯНИИ *pH* НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ 3-НИТРОФЕНОЛА СИСТЕМАМИ ФЕНТОНА И РАФФА\*

**К.С. Ерохин, О.Е. Лебедева**

Белгородский государственный  
университет, Россия, 308015,  
г. Белгород, ул. Победы, 85  
E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Изучено влияние исходной величины *pH* реакционных систем на скорость и эффективность окислительной деструкции 3-нитрофенола пероксидом водорода в присутствии ионов двух- и трехвалентного железа. Установлено, что оптимальное значение *pH* лежит в интервале 2.5-3.5.

Ключевые слова: 3-нитрофенол, окислительная деструкция, система Фентона, система Раффа.

#### Введение

В настоящее время растет интерес исследователей к пероксиду водорода. Это вызвано способностью пероксида водорода окислять органические субстраты, что обуславливает широкое использование пероксида при разработке Передовых Окислительных Процессов (Advanced Oxidative Processes), которые применяются для очистки воды от органических поллютантов. Такие процессы весьма актуальны при обезвреживании загрязнителей, устойчивых к биодegradации. Однако пероксид водорода обладает недостаточно высоким окислительно-восстановительным потенциалом, поэтому для глубокого разложения органических субстратов необходимо предварительно осуществлять его «активацию». Одним из наиболее распространенных способов повышения редокс-потенциала пероксида водорода является введение в окислительную систему ионов переходных металлов, в частности, ионов железа (2+) и (3+). Данные окислительные системы были названы системами Фентона и Раффа соответственно. Габером и Вейсом был предложен радикально-цепной механизм распада пероксида водорода в системе Фентона, согласно которому первичным продуктом взаимодействия пероксида водорода с ионами железа является гидроксильный радикал [1].

Ранее нами были предприняты успешные попытки окислительной деструкции моно- и динитрофенолов [2], этоксилатов алкилфенолов [3], некоторых лекарственных средств [4], индигокармина [5], однако влияние *pH* реакционных систем на процесс окисления было изучено недостаточно. Вместе с тем исходная величина *pH* является критическим параметром окисления, который определяет как форму существования ионов железа, так и механизм деструкции. В настоящей работе проводилось изучение влияния исходной величины *pH* на скорость и эффективность окисления 3-нитрофенола.

#### Объекты и методы исследования

В работе использовали 3-нитрофенол марки «чда», пероксид водорода марки «чда», точное значение концентрации которого определяли методом косвенного окислительно-восстановительного титрования тиосульфатом натрия в кислой среде. В качестве источников ионов железа использовались  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  марки «чда» и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  марки «чда».

Эксперименты по окислительной деструкции осуществлялись в водных растворах 3-нитрофенола объемом 25 мл с начальной концентрацией субстрата 250 мкмоль/л. Концентрации окислительных реагентов – пероксида водорода и соли железа – были одинаковы во всех экспериментах и составляли 4 ммоль/л и 25 мкмоль/л соответственно. Изучаемый интервал исходного значения *pH* составил 1.0–4.5. Реакционные смеси доводили до заданного значения *pH* добавлением серной кислоты или гидроксида натрия. Контроль *pH* проводили с помощью *pH*-метра Mettler Toledo. Изменение концентрации 3-нитрофенола в растворах фиксировали спектрофотометрическим методом при помощи прибора SOLAR CM2203 в режиме автоматической регистрации оптической плотности.

\* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках базовой части госзадания (код проекта 154).

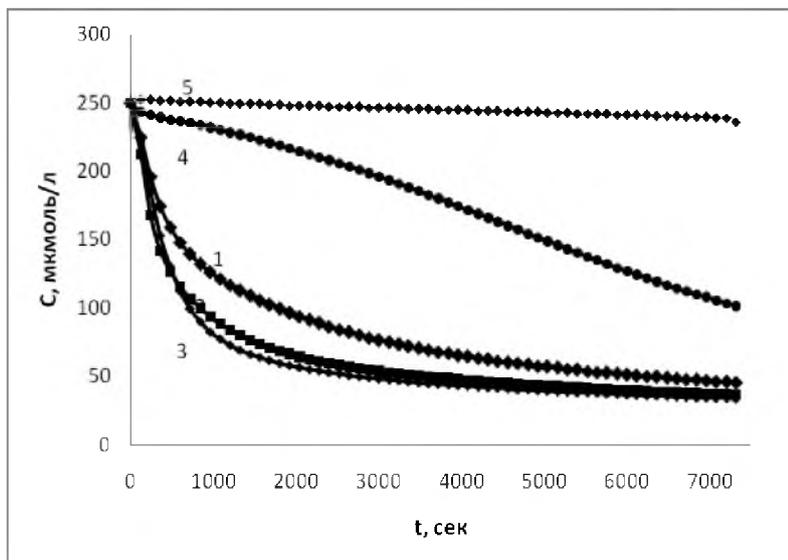
## Обсуждение результатов

Первоначально проводили изучение окислительной деструкции 3-нитрофенола системой Фентона при различных начальных значениях  $pH$  реакционных систем. Полученные результаты, представленные на рис. 1, показали, что наибольшая скорость и эффективность окислительной деструкции субстрата наблюдается при  $pH$  2.5 и 3.5, причем соответствующие кинетические кривые окисления практически совпадают. В данном диапазоне  $pH$  преобладающей формой катализатора, вероятно, выступают высокоактивные  $Fe(OH)^+$  и  $Fe(OH)^{2+}$  [1]. Дальнейшее понижение  $pH$  приводит к значительному уменьшению эффективности, а именно общей и начальной скорости окисления субстрата настолько, что при  $pH$  1.0 степень деструкции практически близка к нулю. Это может быть обусловлено высокой концентрацией протонов в реакционной системе, и, как следствие, высокой ионной силой раствора, в результате чего активная концентрация образуемых в системе радикалов оказывается низкой. При  $pH$  4.5 происходит частичное осаждение катализатора, что приводит к понижению концентрации активной формы катализатора и, следовательно, уменьшению скорости окислительной деструкции. Таким образом, оптимальное исходное значение  $pH$  при окислении 3-нитрофенола системой Фентона лежит в интервале 2.5-3.5, что согласуется с литературными данными для фенолов, красителей, хлорорганических соединений [6, 7].

Аналогичные результаты были получены в ходе изучения окисления субстрата системой Раффа при различных  $pH$  реакционных систем (рис. 2): наибольшие скорость и эффективность процесса окисления наблюдаются в интервале  $pH$  2.5-3.5, а понижение исходной величины  $pH$  приводит к понижению этих показателей. Это, вероятно, обусловлено смещением равновесия реакции первичного взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  с пероксидом водорода в сторону исходных веществ и, как следствие, ингибированием процесса генерирования ионов  $FeHO_2^{2+}$ :



В то же время повышение исходной величины  $pH$  реакционных систем до 4.5 также приводит к значительному понижению скорости и эффективности окислительной деструкции субстрата, что обусловлено более интенсивным образованием гидроксокомплексов железа и началом осаждения  $Fe(OH)_3$ ,



то есть снижением концентрации активной формы катализатора. Кроме того, в данном случае не исключается комплексообразование ионов железа (III) с 3-нитрофенолом, что также может способствовать понижению скорости окисления.

Рис. 1. Кинетические кривые окисления 3-нитрофенола системой Фентона при различных  $pH$  реакционных систем: 1 –  $pH=4.5$ ; 2 –  $pH=3.5$ ; 3 –  $pH=2.5$ ; 4 –  $pH=1.5$ ; 5 –  $pH=1.0$

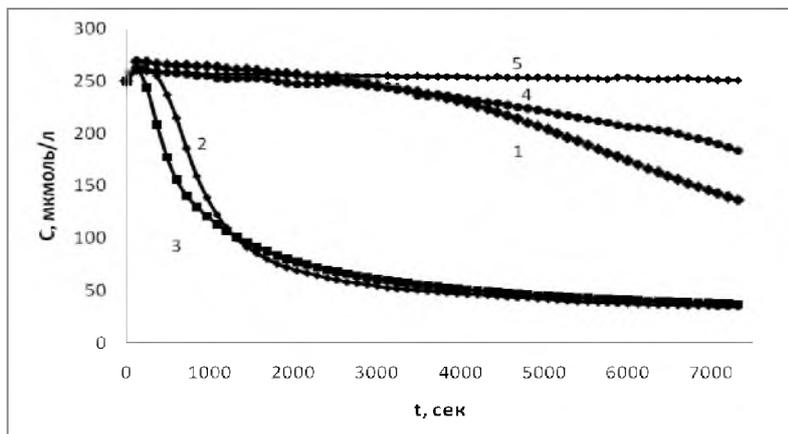


Рис. 2. Кинетические кривые окисления 3-нитрофенола системой Раффа при различных  $pH$  реакционных систем: 1 –  $pH=4.5$ ; 2 –  $pH=3.5$ ; 3 –  $pH=2.5$ ; 4 –  $pH=1.5$ ; 5 –  $pH=1.0$



### Заключение

Таким образом, как в случае системы Фентона, так и в случае системы Раффа оптимальная исходная величина  $pH$  реакционной смеси лежит в интервале 2.5-3.5, что согласуется с литературными данными [6, 7]. Полученные в ходе исследования результаты сопоставимы с полученными нами ранее при изучении влияния исходной величины  $pH$  реакционной смеси на скорость и глубину окисления индигокармина [5]. Таким образом, можно предположить, что роль субстрата при смене  $pH$  малозначима, а наблюдаемые изменения вызваны состоянием компонентов окислительной системы.

### Список литературы

1. Сычев А.Я., Исаак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988. – 216 с.
2. 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.
3. 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.
4. Немченко М.Н., Лебедева О.Е. Окислительная инактивация анальгина // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2010. – № 15 (86) – Вып. 12. – С. 134–139.
5. Ерохин К.С., Жибурт В.С., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Окислительная деструкция индигокармина // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2011. – № 9 (104) – Вып. 15. – С. 142–146.
6. Kremer M.L. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on  $pH$  // J. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 107. – № 11. – Pp. 1734–1741.
7. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы  $H_2O_2$ - $Fe^{2+}$ ( $Fe^{3+}$ ) при очистке воды от органических соединений // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – № 3. – С. 219–246.

### CONCERNING $pH$ INFLUENCE AT EFFICIENCY OF 3-NITROPHENOL OXIDATIVE DEGRADATION BY FENTON AND RUFF SYSTEMS

**K.S. Erokhin, O.E. Lebedeva**

Belgorod State National Research  
University, 85 Pobedy St., Belgorod,  
308015, Russia  
E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

An influence of original  $pH$  value of reaction system at the rate and efficiency of 3-nitrophenol oxidative degradation by hydrogen peroxide in the presence of di- and trivalent iron ions was studied. Optimal  $pH$  value was found to be in the range 2.5–3.5.

Keywords: 3-nitrophenol, oxidative degradation, Fenton system, Ruff system.