

УДК 541.13.547.97

АДСОРБЦИЯ НА ПЛАТИНЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПУРПУРИНА

Г. Л. Видович, И. В. Соколов, Э. А. Мамедов, Г. А. Богдановский

(кафедра общей химии)

Методом кривых заряжения и адсорбционных сдвигов потенциала показано, что адсорбционное поведение пурпурина на платине в щелочном растворе проявляется через слабо выраженную диссоциативную хемосорбцию, обусловленную дегидрированием. Установлено, что электрокаталитическое окисление пурпурина сопровождается обесцвечиванием его растворов вследствие разрушения цепи сопряжения красителя, полное обесцвечивание достигнуто при потенциалах выделения кислорода.

Адсорбцию антрахинонового красителя пурпурина (1-, 2-, 4-триоксиантрахинона) исследовали методом потенциодинамических кривых заряжения и методом адсорбционных сдвигов потенциала. Как известно [1], хемосорбированные частицы органических веществ после промывок сохраняются на поверхности электрода. Хемосорбция проявляется также в форме электрических сигналов, выраженных сдвигом потенциала в положительную сторону (деоксидирование) или в отрицательную сторону (дегидрирование) в момент ввода вещества в систему. В случае физической адсорбции электрические сигналы при вводе вещества малы, а кривые заряжения после удаления органического вещества путем промывок не фиксируют наличие вещества на поверхности электрода.

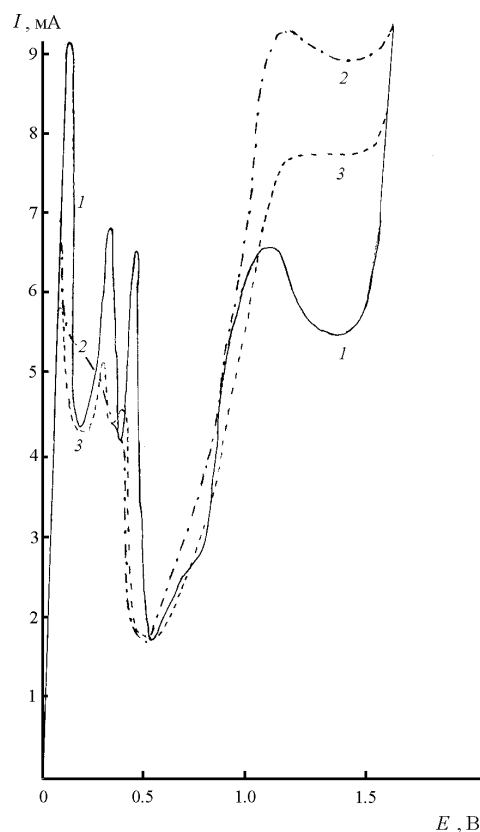
Адсорбцию пурпурина исследовали на платинированном платиновом (Pt/Pt) электроде, выполненном в виде пластины ($S_{\text{геом}} = 3.8 \text{ см}^2$). При исследовании электроокисления красителя анодом была Pt/Pt сетка. Платинирование проводили в 2%-м растворе H_2PtCl_6 при постоянном потенциале $E = 0.2 \text{ В (О.В.Э.)}$ в течение 2 ч, после чего электроды поляризовались анодно и катодно в $0.05 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ [2]. Величины истинной поверхности электродов определяли методом потенциодинамических кривых заряжения. Расчет проводили согласно методике [3] по водородной области анодных кривых заряжения, снятых в $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ при скорости развертки потенциала $V=10 \text{ мВ/с}$. Для Pt/Pt пластины $S_{\text{ист}} = 7 \cdot 10^2 \text{ см}^2$, для Pt/Pt сетки $S_{\text{ист}} = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2$.

При вводе в систему красителя из расчета 0.5 г/л (фон 0.5 М KOH) при потенциале 0.5 В (О.В.Э.) , который соответствует минимальной адсорбции водорода и кислорода в щелочи, наблюдался сдвиг потенциала в отрицательную сторону (табл. 1). Характер сдвига и его величина указывают на сравнительно небольшую диссоциативную хемосорбцию, обусловленную дегидрированием. Для количественной оценки адсорбции пурпурина краситель удаляли из системы путем многократных промывок фоновым раствором в атмосфере аргона, после чего снимали кривые

Таблица 1

Изменение во времени потенциала Pt/Pt электрода ($S_{\text{ист}} = 7 \cdot 10^2 \text{ см}^2$)

Время, мин	0	1	3	10	15	30	60	90
E, В (О.В.Э.)	0.50	0.48	0.40	0.35	0.33	0.32	0.32	0.32



Анодные потенциодинамические кривые заряжения Pt/Pt электрода ($V = 10 \text{ мВ/с}$): 1 – в растворе фона 0.5 М KOH ; 2 – в растворе, содержащем пурпурин 0.5 г/л ; 3 – после промывки от пурпурина

заряжения. На рисунке приведены потенциодинамические кривые заряжения ($V=10$ мВ/с) в фоновом растворе и в растворе после промывок от красителя. На кривой заряжения, снятой после промывок (рис., кривая 3), пики десорбции водорода расположены ниже фоновых, что свидетельствует о частичной блокировке поверхности платины хемосорбированными частицами. Степень заполнения этими частицами θ_R вычисляли по водородной области анодной кривой заряжения:

$$\theta_R = 1 - \frac{(Q_H^R)_A}{(Q_H^O)_A},$$

где $(Q_H^O)_A$ и $(Q_H^R)_A$ – количество электричества, затраченное на снятие адсорбированного водорода в растворе фона и в растворе после промывок от красителя. Небольшая величина $\theta_R = 0.2$ и характер адсорбционных сдвигов потенциала электрода (табл. 1) свидетельствуют о слабой диссоциативной хемосорбции пурпурина, выраженной дегидрированием. Хемосорбированные частицы полностью окисляются в области потенциалов 1.1–1.5 В: второй цикл анодных кривых заряжения совпадает с фоновой кривой. Катодная кривая десорбции кислорода после промывок совпадает с фоновой.

Кислородные области анодных кривых заряжения ($E = 1.1–1.5$ В) в растворе, содержащем пурпурин (рисунок, кривая 2), расположены выше фоновых. Это свидетельствует об окислении пурпурина в области потенциалов, предшествующих выделению кислорода в отличие, например, от некоторых азокрасителей, для которых характерна только слабо выраженная физическая адсорбция на платине [4].

Как известно, одним из этапов очистки высокоцветных сточных вод, содержащих красители, является их обесцвечивание [5]. Потеря цветности обусловлена разрушением цепи сопряжения молекул красителя [6]. С целью выявления условий обесцвечивания проводили электрокаталитическое окисление растворов пурпурина с исходной концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ г/л, которая соответствует концентрации красителей в сточных водах бумажных производств [7] и некоторых предприятий текстильной промышленности [8]. Измерения проводили как при потенциале до кислородного перенапряжения ($E = 1.2$ В), так и при потенциале выделения кислорода ($E = 2.5$ В). Критерием обесцвечивания красителя в процессах потенциостатического окисления служила величина оптической плотности D исследуемого раствора, измеренная с помощью электрофотокolorиметра «КФК-2». Значения D при $\lambda = 490$ нм, соответствующие максимуму поглощения пурпурина, характеризуют интенсивность цветности исследуемого раствора, выраженную в градусах цветно-

Изменение оптической плотности и цветности раствора пурпурина в процессах электрокаталитического окисления при разных потенциалах (анод: Pt/Pt сетка, $S_{\text{ист}} = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2, V_p = 30 \text{ см}^3$)

Время, мин	$E = 1.2$ В		$E = 2.5$ В	
	D	цветность, град	D	цветность, град
0	1.00	280	1.00	280
20	0.20	50	0.10	31
60	0.18	45	0.06	20
100	0.17	43	0.01	2
140	0.16	40	0	0

сти бихромат-кобальтовой шкалы [9]. В процессе электрокаталитического окисления оптическая плотность и цветность раствора уменьшались во времени, что указывает на разрушение цепи сопряжения красителя. При потенциале $E = 1.2$ В удалось достичь только частичного обесцвечивания раствора. При $E = 2.5$ В за то же время воздействия достигнуто полное обесцвечивание раствора красителя (табл. 2). Таким образом, установлено, что для обесцвечивания раствора пурпурина предпочтителен режим электрокаталитического окисления при потенциалах выделения кислорода. Для очистки воды от красителя после обесцвечивания требуется дополнительное воздействие с целью окисления продуктов деструкции до минеральных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б. и др. Электродные процессы в растворах органических соединений. М., 1985.
2. Подловченко Б.И., Петухова Р.П. // Электрохимия. 1970. 6.
3. Дамаскин Б.Б. и др. Практикум по электрохимии. М., 1991.
4. Перишина Е.Д., Видович Г.Л., Богдановский Г.А. Адсорбция азокрасителей на платине // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. 33. С. 55.
5. Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л., 1988.
6. Гордон П.Ф., Грегори П.А. Органическая химия красителей. М., 1987. С. 1.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев, 1981.
8. Васильев Г.В., Лесков Ю.М. Очистка сточных вод красильно-отделочных фабрик. М., 1972.
9. Вольф И.В. Методы контроля сточных вод целлюлозно-бумажного производства. Л., 1971.