

УДК 66.094.37

ВИВЧЕННЯ НОВИХ ОКИСНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ХСК

С. Кельїна¹, Д. Цимбал¹, Ю. Дєдков²

¹Національний університет кораблебудування імені адм. Макарова,
пр. Героїв Сталінграду, 9, 54025 Миколаїв, Україна

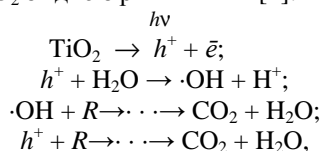
²Московський державний обласний університет,
вул. Радіо, 10а, 105005 Москва, Росія

Наведено результати досліджень окиснення органічних речовин за умов гетерогенного фотокаталізу з використанням нано-TiO₂ та калій дихромату. Процес відбувався під дією УФ-випромінювання в фотореакторі спеціальної конструкції. Ступінь відновлення скейвінджера (K₂Cr₂O₇) контролювали титруванням його залишкової кількості за відомими методиками. Умови окиснення оптимізовані. Виявлено можливість використання системи УФ – нано-TiO₂ – K₂Cr₂O₇ для визначення ХСК.

Ключові слова: фотокаталітичне окиснення, каталізатор нано-TiO₂, хімічне споживання кисню, калій дихромат, титриметрія.

Калій дихромат найчастіше використовують в аналітичній практиці для визначення хімічного споживання кисню (ХСК_{Cr}). Недоліки арбітражного дихроматного методу визначення ХСК_{Cr} відомі – екстремальні умови та тривалий час експерименту, використання токсичного (HgSO₄) та дорогого (Ag₂SO₄) реактивів, невисока відтворюваність результатів. Пошук нових окисних систем для визначення ХСК є актуальною науковою проблемою. Сьогодні активно досліджують процеси фотокаталітичного окиснення за наявності нанооксидів.

Відомо, що TiO₂ є ефективним екологічним фотокаталізатором, який мінералізує широкий діапазон органічних забруднювачів. Ми дослідили окисні системи з використанням каталізатора нано-TiO₂ марки P25 виробництва фірми Degussa – непористого порошку суміші анатазу та рутилу в співвідношенні 70:30, з площею поверхні 55 ± 15 м²·г⁻¹ і розмірами кристалітів до 30 нм у частинках діаметром 0,1 мкм. З літератури відомо [1], що під дією УФ-світла С-діапазону в цьому нанооксиді електрони валентної зони (ē) переходять у зону провідності, залишаючи там позитивно заряджені вакансії – дірки (h⁺), які є сильними окисниками (φ⁰ сягає +3,5 В). Висока окисна здатність таких систем пов'язана також з утворенням різних кисневмісних радикалів (наприклад, ·ОН), які утворюються на освітленій ультрафіолетом поверхні TiO₂ згідно з рівняннями [2]:



де R – органічний відновник.

Одночасно з процесом фотогенерування пар електрон–дірка відбувається небажана їх рекомбінація. Для її запобігання використовують хімічні окисники, які відіграють роль скейвінджерів (поглиначів) електронів. У дослідженнях як скейвінджер ми використали $K_2Cr_2O_7$ ($\varphi^0(Cr_2O_7^{2-}) = 1,36$ В):

У літературі зазначено [1], що кількості відновленого скейвінджера та окисненого відновника є у стехіометричному відношенні (рис. 1).

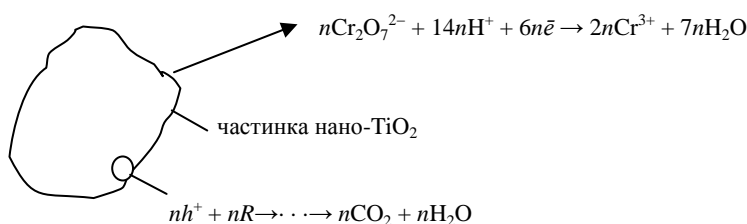


Рис. 1. Схема стехіометричних перетворень у системі УФ – нано- TiO_2 – $K_2Cr_2O_7$

Контролювати процес фотокиснення можна, визначаючи кількість витраченого скейвінджера титриметричним або фотометричним способом.

Процес проводили у фотореакторі спеціальної конструкції (рис. 2). Фотореактор складався з реакційної кварцової колби місткістю 70 см^3 , у яку безпосередньо поміщали УФ-лампу потужністю 9 Вт (*OSRAM*). Реакційну суміш підтримували у суспендованому стані за допомогою магнітної мішалки. Для підтримання сталої температури колбу поміщали у водяну баню. Нагрівали за допомогою нагрівального елемента магнітної мішалки.

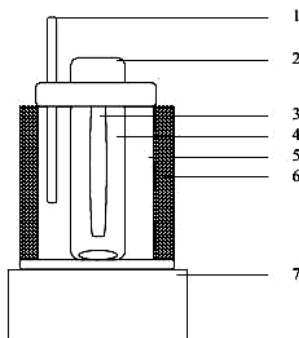


Рис. 2. Схема фотокаталітичного реактора: 1 – термометр; 2 – цоколь УФ-лампи; 3 –УФ-лампа; 4 – реакційна колба; 5 – водяна баня; 6 – термоізоляція; 7 – магнітна мішалка

Дослідження системи УФ – нано- TiO_2 – $K_2Cr_2O_7$.

Умови фотокаталітичного окиснення оптимізували з використанням глюкози, оскільки вважають, що за умов арбітражної методики визначення ХСК_{Cr} вона окиснюється повністю.

Використовували такі реактиви та розчини: розчин калій дихромату, 0,04 М, виготовлений з фіксаналу; розчин глюкози, 0,0052 М (0,9372 г/дм³); кислота сульфатна концентрована, х.ч.; фотокаталізатор нано- TiO_2 ; розчин солі Мора, х.ч., 0,25 н.; розчин фероїну, 1,485 г 1,10-фенантроліну та 0,695 г $Fe_2(SO_4)_3$ в 100 см^3 H_2O дист.

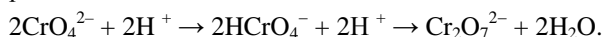
У мірну колбу на 50 см³ поступово вводили: розчин калій дихромату, концентровану сульфатну кислоту, розчин глюкози та дистильовану воду до мітки.

Розчин перемішували і переносили в кварцову колбу, куди попередньо поміщали наважку каталізатора. Суміш підігрівали до заданої температури. Окиснення глюкози починалось у разі ввімкнення УФ-лампи за інтенсивного перемішування та супроводжувалося зменшенням кількості дихромат-іонів, які відновлювались до йонів Cr(III).

Кількість відновленого дихромат-іона (і, відповідно, окисненої глюкози) визначали за різницею концентрацій його до і після процесу фотокаталізу, титруванням сіллю Мора за наявності індикатора фероїну за відомою методикою [3], яке проводили після охолодження та часткового відстоювання реакційної суспензії.

Для оптимізації процесу досліджували вплив кислотності середовища, температури, часу, маси каталізатора, початкової концентрації дихромат-іона.

Кислотність середовища впливає на розподіл форм Cr (VI) у водному розчині згідно зі схемою реакції



Найбільшу здатність поглинати електрони серед форм Cr(VI) мають дихромат-іони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, які існують у сильно кислому середовищі. Відомо, що ізоелектрична точка нано- TiO_2 P-25 є при pH 6,25 [4]. При pH < 6,25 поверхня каталізатора стає електропозитивною, що сприяє адсорбції аніонів Cr(VI), тому ступінь окиснення органічних сполук зростає зі зменшенням pH. Однак за дуже низьких pH паралельно з фотокаталізом відбувається безпосереднє окиснення органічних сполук калій дихроматом, що порушує стехіометричність процесу [2]. Вплив кислотності середовища показаний на рис. 3.

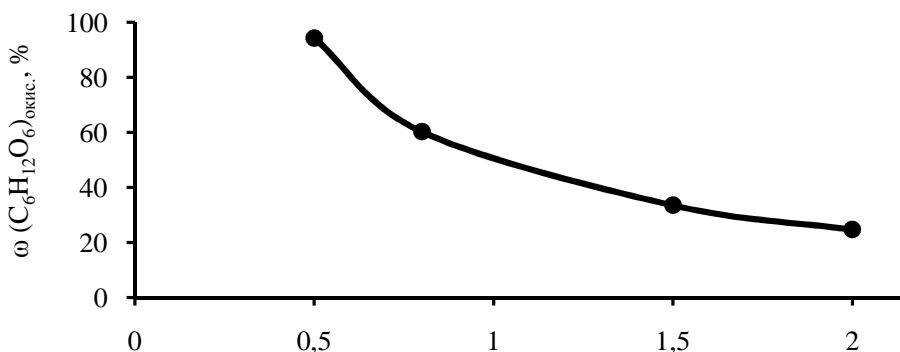


Рис. 3. Залежність окиснюваності глюкози від pH. Умови: $C_{\text{н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,06 \text{ н}$; $C_{\text{н}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,0125 \text{ н}$; $t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 15 \text{ хв}$

Для подальших експериментів вибрано pH 0,4 – 0,75.

Вплив кількості каталізатора вивчали при ХПК 100 мг×дм⁻³ (5 см³ розчину глюкози на 50 см³ дослідженого розчину) та pH = 0,5. З'ясовано, що ступінь окиснення органічних сполук зростає зі збільшенням кількості TiO_2 , до 4 г×дм⁻³. За подальшого збільшення концентрації каталізатора ефективність фотоокиснення зменшувалася, що можна пояснити послабленням проникнення випромінювання.

Швидкість процесу різко зростає з підвищенням температури аж до температури кипіння розчину внаслідок зростання частоти зіткнень між TiO_2 та реагентами. За температур, близьких до кипіння, збільшується випаровування, тому зменшується відтворюваність результатів експерименту. Був вибраний інтервал температур 80–95 °С.

Ступінь відновлення дихромат-іона активно зростає зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) до 0,01 моль \times дм⁻³. У разі великих концентрацій процес стабілізується, що можна пояснити адсорбцією $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на каталізаторі та частковим блокуванням його поверхні.

Час проведення реакції суттєво впливає на ступінь відновлення дихромат-іона. Наприклад, за 10 хв експерименту окиснюється 70 % глюкози, за 15 хв ступінь окиснення зростає до 99 %, тобто глюкоза окиснюється практично повністю.

Також виявлено, що без опромінення та без каталізатора окиснення відбувається на 12 %; без освітлення, але з каталізатором – на 40 %, з освітленням, але без каталізатора – на 50 %.

Оптимізовані умови відображені на рис. 4.

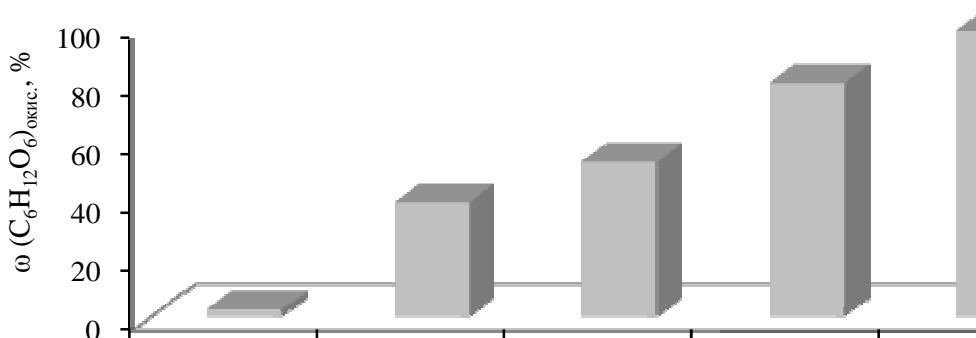


Рис. 4. Залежність окиснюваності глюкози від умов процесу. Загальні умови: $C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,06$ н; $C_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,0125$ н; $\text{pH} \approx 0,5$; $\tau = 15$ хв; окремі умови: 1 – $t = 25$ °С; 2 – $t = 85$ °С; 3 – $t = 85$ °С, $C(\text{TiO}_2) = 4$ г/дм³; 4 – $t = 85$ °С, UV; 5 – $t = 85$ °С, $C(\text{TiO}_2) = 4$ г/дм³, UV

Далі побудовано градувальний графік залежності ступеня окиснюваності глюкози від ХСК (рис. 5). Виявлено, що за малих значень ХСК нахил графіка крутіший, ніж у разі великих. Така форма графічної залежності є типовою для адсорбційних ізотерм Ленгмюра, її пояснюють конкурентною адсорбцією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та органічних сполук на поверхні TiO_2 . Відповідно, для малих значень ХСК (10–100 мг ОХл⁻¹) і для великих (100–500 мг ОХл⁻¹) доцільно будувати різні градувальні графіки.

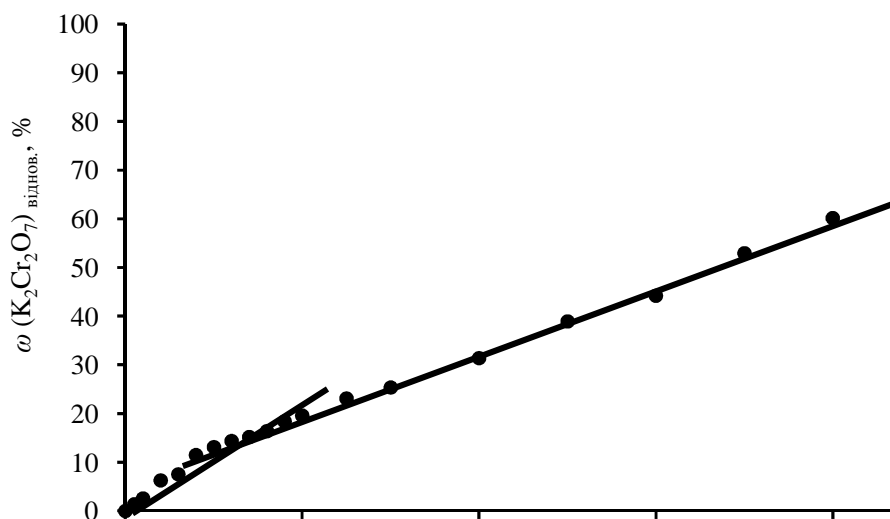


Рис. 5. Градувальний графік залежності окиснюваності глюкози від значення ХСК

Отже, порівняно з арбітражним методом визначення ХСК_{Cr} (18 н сульфатна кислота, використання Ag₂SO₄, HgSO₄, кип'ятіння протягом двох годин при 140 °С) досліджені умови дають змогу розробити нову експресну методику визначення ХСК за м'яких умов.

1. *Shiyun Ai, Jiaqing Li, Ya Yang, Mengnan Gao, Zhensheng Pan, Litong Jin.* Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system // *Anal. Chim. Acta.* 2004. N 509. P. 237–241.
2. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды // *Химия и технология воды.* 2007. Т. 29. № 2. С. 125–159.
3. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
4. *Lihua Zhu, Yu'e Chen, Yinghui Wu, Xiurong Li, Heqing Tang.* A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand // *Anal. Chim. Acta.* 2006. N 571. P. 242–247.

STUDYING OF NEW OXIDISING SYSTEMS FOR DETERMINATION OF COD

S. Kelina¹, D. Tsymbal¹, Yu. Dedkov²

¹*Admiral Makarov National University of Shipbuilding,
Heroiv Stalingrada Av., 9, 54025 Mykolayiv, Ukraine*

²*The Moscow State Regional University,
Radio Str., 10a, 105005 Moscow, Russia*

Results of researches of oxidation of organic substances in the conditions of heterogeneous photocatalysis with use nano-TiO₂ and potassium dichromate are presented. Process was carried out under the influence of the UV-irradiation in the photoreactor of a special design. Degree of reduce of scavenger (K₂Cr₂O₇) was supervised by titration of its residual quantity by known techniques. Possibility of use of system UV–nano-TiO₂–K₂Cr₂O₇ for determination of COD is studied.

Key words: photocatalytic oxidation, catalyst nano-TiO₂, chemical oxygen demand, potassium dichromate, titrimetric analysis.

ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХПК

С. Кельїна¹, Д. Цимбал¹, Ю. Дедков²

¹*Национальный университет кораблестроения имен адм. Макарова,
пр. Героев Сталинграда, 9, 54025 Николаев, Украина*

²*Московский государственный областной университет,
ул. Радио, 10а, 105005 Москва, Россия*

Приведено результати досліджень окислення органічних речовин в умовах гетерогенного фотокатализа з використанням нано-ТiO₂ і дихромата калію. Процес здійснювався під впливом УФ-облучення в фотореакторі спеціальної конструкції. Степень відновлення скейвинджера (K₂Cr₂O₇) контролювали титруванням його остаточного количества известными методами. Умовля окислення оптимізовано. Показано можливість використання системи УФ–нано-ТiO₂–K₂Cr₂O₇ для визначення ХПК.

Ключевые слова: фотокаталитическое окисление, катализатор нано-ТiO₂, химическое поглощение кислорода, калий дихромат, титриметрия.

Стаття надійшла до редколегії 01.06.2011

Прийнята до друку 21.12.2011