

Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт
Спеціальність "Хімія"

Студентська наукова робота

«Електрохімічне окиснення хлорамфеніколу на плюмбум(IV) оксиді»

Шифр "МС238"

АНОТАЦІЯ

наукової роботи під шифром “МС238”:

Актуальність роботи. Основною небезпекою лікарняних стоків є подальша еволюція патогенних бактерій та вірусів за рахунок їх чисельних мутацій під дією фармацевтичних препаратів. Актуальність застосування нових підходів до обробки стічних вод не викликає сумнівів.

Мета роботи – встановлення закономірностей окиснення хлорамфеніколу на PbO_2 -анодах, модифікованих натрію додецилсульфатом.

Завдання досліджень:

- дослідження фізико-хімічних властивостей композитів PbO_2 -поверхнево-активна речовина, синтезованих із метансульфонатних розчинів;
- вивчення основних закономірностей електрохімічного окиснення хлорамфеніколу в водних розчинах різного складу;
- вивчення основних закономірностей хімічного руйнування хлорамфеніколу;
- встановлення електрокаталітичної активності досліджуваних матеріалів у реакції виділення кисню в розчинах різного складу.

Методи дослідження – стаціонарна вольтамперометрія, метод обертового дискового електрода, спектрофотометрія в УФ (ультрафіолетовій) та видимій областях, високоефективна рідинна хроматографія.

Загальна характеристика роботи. Робота викладена на 25 сторінках комп'ютерного тексту та містить такі розділи: вступ, експериментальна частина, результати та їх обговорення, висновки, список використаних джерел, додаток. У списку використаних джерел 44 найменування. Робота містить 3 таблиці та 7 рисунків. Результати роботи опубліковано в 5 патентах на корисну модель та 1 тезах доповіді на міжнародній конференції. Результати роботи впроваджено (акт впровадження № 31 від 27.01.2021)

Ключові слова: електрокаталітичне руйнування, композити PbO_2 -поверхнево-активна речовина, хлорамфенікол, процес Фентона, реакція виділення кисню.

ЗМІСТ

	С.
1 Вступ	4
2 Матеріали та методи досліджень.....	6
3 Результати та їх обговорення.....	7
3.1 Характеристика матеріалів.....	7
3.2 Пряме електрохімічне окиснення.....	9
3.3 Хімічне руйнування окисниками різної природи в гомогенно- та гетерогенно-каталітичних системах.....	12
Висновки.....	19
Перелік джерел посилання.....	20
Додаток А Хроматограма.....	25

1. Вступ

Одночасне хімічне та біологічне забруднення водного середовища дуже небезпечно за їх комбінації, оскільки створює, в першу чергу, проблему безпосередньої токсичної дії хімічних речовин на здоров'я людей [1-3]. Додатково, що є ще більш небезпечним, фактори хімічного впливу стимулюють подальшу еволюцію патогенних бактерій та вірусів за рахунок їх чисельних мутацій. Прикладом цього, є поява супербактерій, що є резистентними до сучасних фармацевтичних препаратів, а також нових штамів вірусів [4].

Головна увага дослідників спрямована на розробку перспективних реагентних методів руйнації залишків фармацевтичних препаратів. Запропоновані методи слід умовно поділити на кілька груп: реагентні за додавання в систему гідроген пероксиду та/або інших окисників, наприклад, озону, натрію гіпохлориту разом із каталізаторами [5,6]; фотокаталітичні [7] та електрокаталітичні [8-12].

Доволі перспективними є електрохімічні методи руйнування залишків фармпрепаратів [8-12]. Ці методи можна розділити на прямі, де окисне руйнування забруднювачів відбувається безпосередньо в електрохімічному процесі на аноді [8,9], та вторинні хімічні, в яких за рахунок електрохімічних реакцій утворюються сильні окисники [8-12]. Всі електрохімічні методи є умовно безреагентними, оскільки не потребують додавання окисників у систему, що є суттєвим привілеєм над реагентними, а також мають суттєві переваги над фотокаталітичними за рахунок значно вищих швидкостей цільових процесів. Разом із тим, електрохімічні методи є дуже чутливими до вибору електродів. Виходячи з попередніх досліджень [9,12], найбільш ефективними анодами є модифіковані матеріали на основі PbO_2 . В низці наших останніх публікацій була доведена висока електрокаталітична активність та стабільність композитів PbO_2 -поверхнево-активна речовина (ПАР), осаджених зі нітратного середовища [13-16]. Однак, з нітратних електролітів неможливо синтезувати механічно стабільні покриття товщиною понад 100 мкм. Виходячи з цього, в даній роботі розглядалась можливість синтезу композитів PbO_2 -ПАР

з метансульфонатних розчинів. Раніше було показано[17], що з таких електролітів можливо отримувати покриття товщиною до 2 мм із задовільними механічними властивостями. Однак, систематичні дослідження, які б дозволили створювати такі матеріали для ефективного руйнування фармпрепаратів різної хімічної природи, нажаль, відсутні.

Слід зазначити, що вторинні методи сконцентровані на електрохімічному синтезі тільки одного окисника, а їх ефективність далека від 100 %. Наявність води в якості розчинника, а також хлорид- та сульфат-іонів за використання відповідних каталізаторів може служити джерелом утворення сильних окисників, наприклад озону, гіпрохлоритної кислоти, персульфат іону, що є екологічно безпечними окисниками для руйнування токсикантів [18]. В наших попередніх роботах була запропонована ідея комплексного використання речовин, що утворюються в процесі електролізу, як на аноді (озон), так і на катоді (гідроген пероксид) для руйнування ароматичних речовин фенольного типу [19].

Хлорамфенікол – загальнозживаний антибіотик широкого спектру дії, належить до п-заміщених нітробензолів, ефективний проти грам-негативних та грам-позитивних бактерій, зокрема активний відносно збудників дизентерії та брюшного тифу, рикетсій та деяких великих вірусів. Наявність його у лікарняних стоках сягає кількох мг дм⁻³ [20], що становить потенційну небезпеку з екологічної точки зору. В даному дослідженні були встановлені закономірності окиснення хлорамфеніколу на PbO₂-анодах, модифікованих натрію додецилсульфатом. Не зважаючи на наявність публікацій стосовно електрохімічного окиснення хлорамфеніколу [21-23], деякі питання залишаються невизначеними, зокрема можливість комбінованого використання прямого та вторинного хімічного окиснення для створення сумісної гетерогенно-каталітичної системи для збільшення ефективності руйнування забруднювача.

2. Матеріали та методи досліджень

Всі хімічні речовини були придбані у Sigma-Aldrich (ALSI, Україна). Для приготування розчинів використовували бідистильовану воду з електролітичною провідністю 1,6 мкСм/см.

Плюмбум(IV) оксид електроосаджували з метансульфонатних електролітів наступного складу: 1,0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Поверхнево-активну речовину ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, натрію додецилсульфат (SDS)) додавали до електроліту осадження у вигляді водних розчинів з концентрацією 7×10^{-5} М.

Морфологію поверхні діоксидносвинцевих анодів вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою з мікроскопу Stereoscan 440 LEO. Дані рентгенівської порошкової дифракції (XRPD) збирали в режимі передачі на дифрактометрі STOE STADI P з випромінюванням $\text{Cu } K\alpha_1$, вигнутим монохроматором Ge (1 1 1) на первинному пучку, $2\theta/\omega$ -сканування, кутовий діапазон для збору даних $20\,000\text{--}110,225^\circ 2\theta$ з кроком $0,015^\circ$, лінійний детектор, чутливий до положення, з кроком запису $0,480^\circ 2\theta$ та часом на крок 75–300 с, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА, $T = 298$ К. Процедуру калібрування проводили із застосуванням стандартів NIST SRM 640b (Si) та SRM 676 (Al_2O_3). Попередня обробка даних та якісний фазовий аналіз рентгенівських променів проводились за допомогою програмних пакетів STOE WinXPOW та PowderCell. Кристалічні структури фаз були уточнені методом Рітвельда з програмою FullProf.2k, застосовуючи функцію профілю псевдо-Войта та ізотропне наближення для параметрів атомного переміщення, разом з кількісним аналізом фаз.

Платинований титан використовували як колектор струму під час дослідження електрокаталітичної активності матеріалів. Його обробляли перед нанесенням шару платини відповідно до [24].

Поверхня покриттів також була досліджена методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на PHI 5000 спектрометрі зі використанням

монохроматичного $\text{AlK}\alpha$ випромінювання. Величина енергії зв'язку $\text{C}(1s)$ складала $284,8 (\pm 0,3)$ eV і була використана для нормалізації спектрів.

Реакцію виділення кисню досліджували методом стаціонарної поляризації на контрольованому комп'ютером EG & G Princeton Applied Research потенціостаті моделі 273A в 1 М HClO_4 та буферному розчині, залежно від вимог експерименту.

Електроокиснення 0,2 мМ водного розчину хлорамфеніколу проводили в сульфатному розчині (0,5 М Na_2SO_4) в комірці з розділеними просторами за густин струму 50 та 80 mA/cm^2 .

Зміну концентрації хлорамфеніколу та ароматичних проміжних продуктів його окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом 4 cm^3) та вимірюванням оптичної густини розчину в УФ і видимій областях за використання Kontron Uvikon 940 спектрометра.

Аналіз продуктів окиснення здійснювали методом вискоєфективної рідинної хроматографії за допомогою Shimadzu RF-10A xL приладу, обладнаного ультрафіолетовим SPD-20AV детектором та 30 cm Discovery[®] C18 колонкою.

3. Результати та їх обговорення.

3.1 Характеристика матеріалів

Анодні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду знаходять широке впровадження в промисловості [25]. Плюмбум(IV) оксид існує як у аморфній, так і в кристалічній формах [26]. Відомі дві його алотропні форми: $\alpha\text{-PbO}_2$, що характеризується елементарною ромбічною ґраткою, і $\beta\text{-PbO}_2$, тетрагональна решітка типу рутилу. Ці форми сильно відрізняються за розмірами кристалів та механічними властивостями [27]. Відомо, що $\alpha\text{-PbO}_2$ має більш компактну структуру порівняно з $\beta\text{-PbO}_2$ [28]. Зазвичай електроосаджене покриття часто складається з різних фазових структур α - / $\beta\text{-PbO}_2$ [29].

Ми використали метод рентгенівської порошкової дифракції, щоб дослідити вплив додецилсульфату натрію на фазовий склад електроосажденного PbO_2 та його текстуру. Дані XRPD виявили, що всі досліджувані зразки містять

дві фази: α -PbO₂ (тип структури Fe₂N_{0.94}, просторова група *Pbcn*) та β -PbO₂ (тип структури TiO₂ рутил, просторова група *P4₂/mnm*). Різниця спостерігається лише у співвідношенні цих двох фаз, а також у ступені кристалічності (табл. 1).

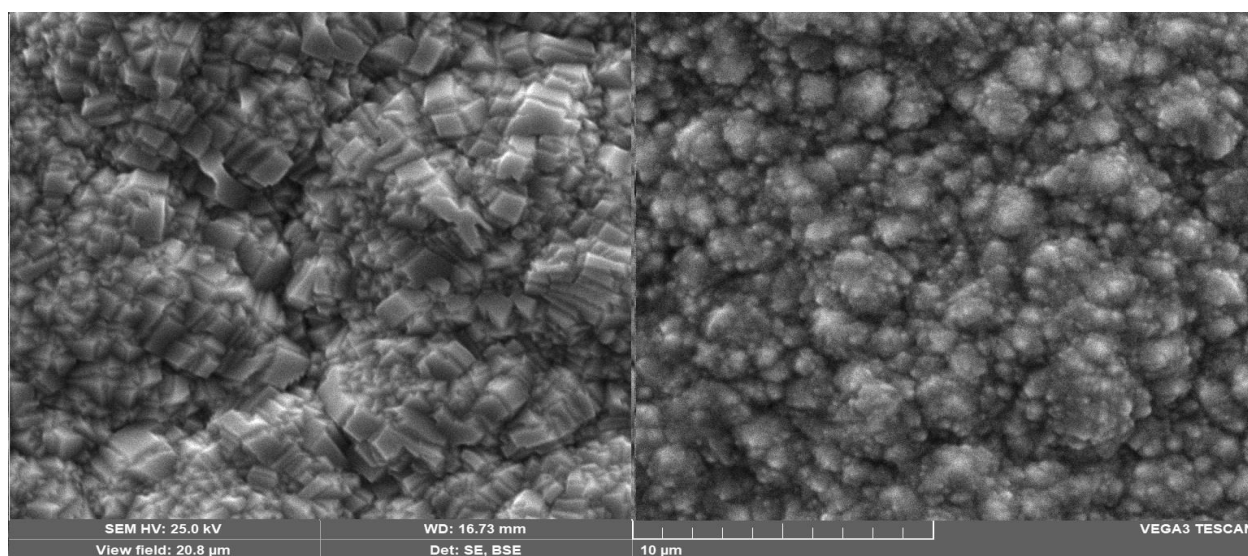
Таблиця 1

Фазовий склад досліджуваних зразків

Електроліт осадження	Вміст (ваг.%)	Фаза	Параметри решітки, Å			Фактори достовірності $R_I / R_P, R_{WP},$ R_{EXP}
			a	b	c	
0.1M	26.7(2)	α -PbO ₂	4.9921(6)	5.9483(7)	5.4625(6)	0.0350
Pb(NO ₃) ₂ +1M HNO ₃ +7×10 ⁻⁵ M SDS [15]	/73.3(6)	β -PbO ₂	4.9562(3)	–	3.3838(2)	0.0219 / 0.0699, 0.0940, 0.0712
0.1M	93.1(6)	α -PbO ₂	4.9925(1)	5.9428(4)	5.4577(4)	0.0460
Pb(MS) ₂ +1M MSA +7×10 ⁻⁵ M SDS	/6.9(2)	β -PbO ₂	4.9596(14)	–	3.3640(13)	0.0631 / 0.0863, 0.115, 0.0844

Як видно з отриманих даних, утворюване покриття на 93.1% складається з α -фази PbO₂ на відміну від аналогічного, синтезованого з нітратного електроліту, яке містить 73.3 % β -фази [15]. Проте основний вплив на фазовий склад в цьому випадку має вміст метансульфонатної кислоти в електроліті осадження, на фоні якого вплив поверхнево-активної речовини не помітний.

Типова морфологія отриманих покриттів наведена на рис. 1



а

б

Рис. 1. СЕМ-фотографії поверхні покриттів. а – немодифікований PbO_2 ; б – PbO_2 -4% натрію додецилсульфату

Як і у випадку покриттів, синтезованих із нітратного розчину [15], наявність поверхнево-активної речовини в електроліті осадження приводить до втрати чіткої спрямованості окремих граней кристалів та очевидного зменшення їх розмірів (див. рис. 1).

3.2 Пряме електрохімічне окиснення

На електронному спектрі поглинання вихідний розчин хлорамфеніколу характеризується основним максимумом поглинання за 275 нм (рис. 2).

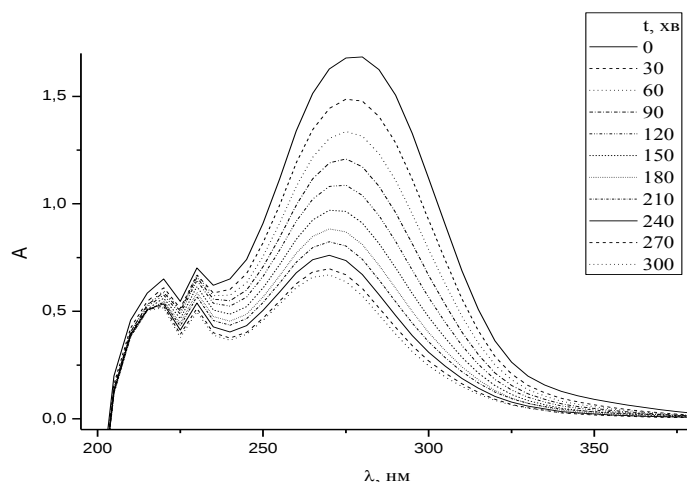


Рис. 2. Електронні спектри поглинання 0,2 мМ розчину хлорамфеніколу на PbO_2 -аноді за густини струму 50 mA/cm^2

В процесі електролізу спостерігалось зниження оптичної густини максимуму поглинання та утворення проміжних продуктів окиснення спочатку за 270 нм, а з часом за 265 нм. Характер залежності логарифму концентрації від часу вказує на псевдоперший порядок реакції за вихідною речовиною.

На рис. 3 можна виділити дві області. В I (перші 150 хвилин електролізу) процес відбувається з кінетичним контролем, і збільшення густини струму приводить до зростання константи швидкості реакції майже у 1,4 рази.

Потім за рахунок суттєвого зменшення концентрації вихідної речовини відбувається зміна лімітуючої стадії та процес виходить у область із дифузійним контролем (область II, див. рис. 3) і відбувається за граничного струму; в цей час збільшення густини струму не впливає на швидкість всього процесу, оскільки остання залежить від дифузії реагентів із об'єму розчину до поверхні електрокаталізатора. Це підтверджується також і тим, що за збільшення швидкості перемішування розчину константа швидкості гетерогенної реакції збільшується. На цій ділянці константа швидкості за обох досліджуваних густин струму становить $0,006 \text{ хв}^{-1}$.

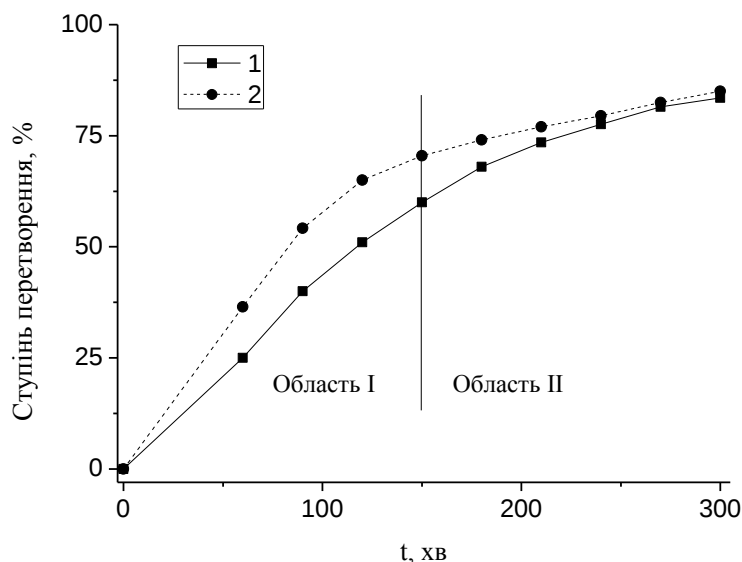


Рис. 3. Ступінь перетворення хлорамфеніколу впродовж електролізу на PbO_2 -аноді. Розчин: $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mM}$ хлорамфенікол. Густина анодного струму: 1 – 50 , 2 – 80 mA cm^{-2}

За кінетичного контролю максимальний ступінь перетворення хлорамфеніколу становить 83,5% та 85% за 50 та 80 мА/см², відповідно. Гетерогенна константа швидкості окиснення хлорамфеніколу становить 0,0035 хв⁻¹.

Окиснення хлорамфеніколу відбувається через утворення 4-(-2-аміно-1,3-дигідрокси-пропаніл)-нітробензолу зі відщепленням дихлорацетатної кислоти. Далі аміно-група окиснюється до нітрогрупи з утворенням 4-(2-нітро-1,3-дигідрокси-пропаніл)-нітробензолу. За подальшого електролізу утворюється нітробензойна кислота, що окислюється до бензойної кислоти, пізніше гідрохінон, далі – бензохінон та набір аліфатичних сполук (рис. 4). Методом високоефективної рідинної хроматографії вдається виявити R-заміщений нітробензол, гідрохінон, бензохінон та аліфатичні кислоти (додаток А). Отримані дані задовільно узгоджуються зі механізмами, запропонованими в роботах [23, 30, 31], де досліджувалось фотокаталітичне розкладення хлорамфеніколу та роботі [21], присвяченій електрохімічному окисненню цієї сполуки на PbO₂, модифікованому алюмінієм.

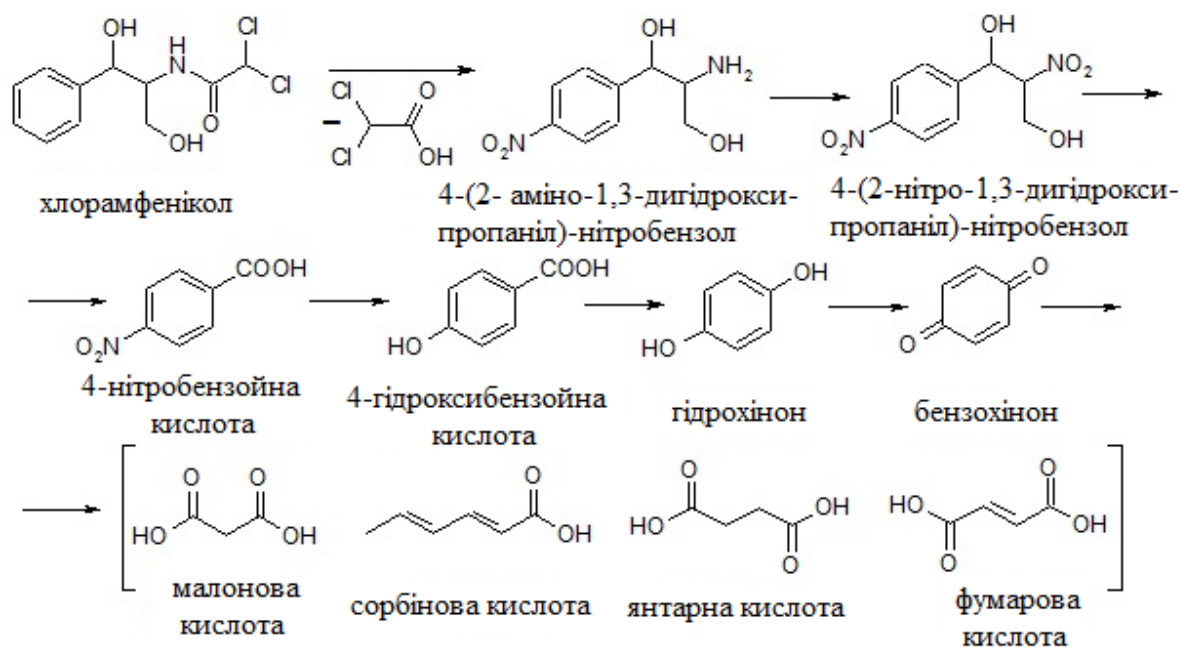


Рис. 4. Імовірна схема окиснення хлорамфеніколу

3.3 Хімічне руйнування окисниками різної природи в гомогенно- та гетерогенно-каталітичних системах

Нами була застосована класична реакція Фентона для встановлення основних закономірностей хімічного руйнування небезпечних компонентів лікарняних стоків у гетерогенно-каталітичних системах. Ми навмисно вводили у розчин іони феруму, щоб створити гетерогенний каталізатор, оскільки за нейтральних рН в розчині утворюється феруму гідроксид.

Типова кінетична крива хімічної взаємодії вибраних сполук із реактивом Фентона представлена на рис. 5.

Отримані дані показали, що відносно висока швидкість окиснення (розрахована константа швидкості становила $0,1 \text{ хв}^{-1}$), як і у випадку гомогенної системи із використанням гіпохлоритної кислоти, спостерігається для бензохінону, тобто для простих органічних сполук, попередньо доокиснених до стадії передаліфатики, а у реакції зі більш складними речовинами, особливо галогенованими, взагалі не спостерігається падіння концентрації органічних сполук (4-хлорфенол). В деяких випадках спостерігалася низька швидкість процесу (хлорамфенікол). В цьому випадку константа швидкості становила – $1,94 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

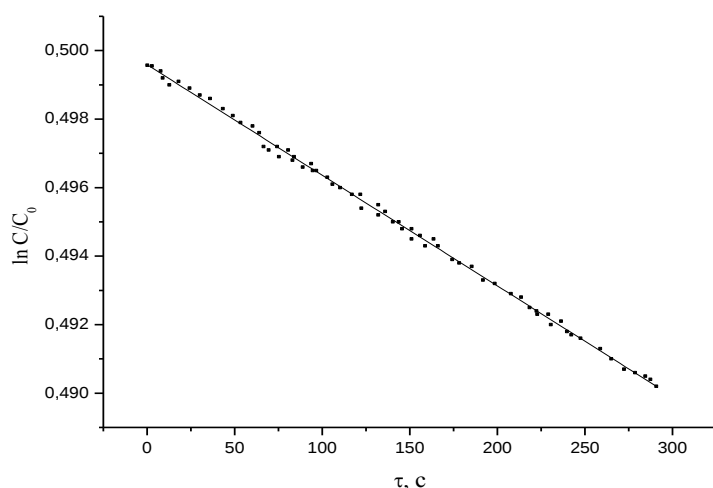


Рис. 5. Залежність логарифму концентрації від часу в гетерогенно-каталітичній хімічній реакції між хлорамфеніколом та реактивом Фентона

Втім, основними недоліками використаного Фентон-процесу являлося утворення великої кількості залізовмісних шламів та дуже обмежені інтервали робочих величин рН, а також висока чутливість до складу каталізатора та занизька швидкість процесу за рахунок проблем із доставкою забруднювачів до міжфазної межі, де реалізується реакція руйнування сполук.

На відміну від гідроген пероксиду, продукти розпаду якого є ефективними окисниками тільки за наявності каталізаторів, головною перевагою застосування гіпохлоритної кислоти є її власна окисна активність та комбінована дія. З одного боку, як сильний окисник, вона може вступати у взаємодію з небезпечними хімічними речовинами, що приводить до їх часткового або повного руйнування. З іншого боку, гіпохлорити проявляють бактерицидну, вірулідну та фунгіцидну активність і широко застосовуються для дезінфекції, що є додатковою перевагою для обробки лікарняних стоків. Додатково, руйнування гіпохлоритної кислоти в фотокаталітичній системі під дією світла приводить до утворення оксигеновмісних радикалів (один із варіантів реалізації пероксенових систем), що буде сприяти руйнуванню генів резистентності в бактеріях. В наших дослідженнях ми синтезували гіпохлоритну кислоту електрохімічно. Загальні закономірності хімічних процесів, які проходять в розчинах гіпохлоритної кислоти досить добре вивчені [32], однак, все ж мають специфіку в залежності від будови речовини з якою взаємодіє окисник.

Необхідно прийняти до уваги, що пролонгована дія гіпохлоритів залежить від зміни їх концентрації. Нами було виявлено, що за зберігання розчинів гіпохлоритів, крім зниження загального вмісту гіпохлоритів, спостерігається поступове зростання вмісту в розчині хлорат-іонів. Це явище обумовлене тим, що гіпохлорити проявляють властивості окисно-відновної амфотерності, оскільки атом хлору(I) може не тільки знижувати ступінь окиснення, але і підвищувати його. Кінетика розкладання гіпохлориту в розчинах з $\text{pH} > 12$, в загальному випадку, має другий порядок. Очевидно, що швидкість реакції утворення хлоратів повинна визначатися вмістом в розчині

молекул HClO , аніонів ClO^- і ClO_2^- . Однак нами експриментально не були виявлені помітні кількості ClO_2^- . Це пов'язано зі проходженням швидкої реакції в надлишку іонів ClO^- . Оскільки концентрація гіпохлоритної кислоти зменшується як з ростом, так і зі зменшенням рН розчину, а концентрація аніонів ClO^- за $\text{pH} < 5$ практично дорівнює нулю, то слід зробити висновок, що найбільш швидко реакція диспропорціонування HClO повинна проходити за умови $5 < \text{pH} < 8$. Цей висновок добре підтверджується експериментальними даними про залежність швидкості процесу від кислотності розчинів.

Була досліджена хімічна реакція взаємодії хлорамфеніколу зі синтезованою в процесі електролізу гіпохлоритною кислотою. Ми обрали декілька модельних сполук, виходячи з можливих проміжних продуктів окиснення хлорамфеніколу. Отримані дані представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Взаємодія модельних сполук (0,2 мМ) із гіпохлоритною кислотою

Сполука	Константа швидкості гомогенної хімічної реакції, хв^{-1}
Хлорамфенікол	$1,38 \times 10^{-4}$
4-Хлорфенол	$2,81 \times 10^{-2}$
Бензохінон	$2,55 \times 10^{-2}$

Очевидно, що в даному випадку процес реалізується в об'ємі розчину і класифікується як гомогенна хімічна реакція. Оскільки, процес проводили за надлишком окисника, така реакція задовільно описувалася кінетичним рівнянням першого порядку за органічною речовиною. Фактично, концентрація окисника (гіпохлоритної кислоти) входить до константи швидкості реакції псевдопершого порядку. Як можна побачити зі отриманих результатів, константа швидкості гомогенної хімічної реакції залежить від природи речовини, зокрема від кількості груп та типів зв'язків, легкості їх окиснення, а також концентрації окисника. В реакціях такого типу прийнято

використовувати фіксовану кількість окисника [33] (стаціонарну концентрацію). Це доволі важко реалізувати в класичних реагентних системах, типу процесу Фентона, оскільки потрібно постійно додавати реагенти в систему навіть за їх початкового надлишку. Все це суттєво ускладнює практичну реалізацію. В нашому випадку, окисник постійно утворюється в процесі електролізу, тому підтримання його стаціонарної концентрації не є проблемою. Отримані результати показали задовільне проходження реакції для бензохінону та похідних фенолу, але збільшення кількості атомів галогенів у молекулі забруднювача приводило до суттєвого падіння швидкості процесу. Тобто, перед проведенням гомогенної хімічної реакції бажано такі сполуки попередньо дегалогенувати, що можна реалізувати за комбінації прямого електрохімічного та вторинного хімічного руйнування небезпечних компонентів лікарняних стоків. Незважаючи на відносно невеликі швидкості хімічного руйнування, що є недоліком, основною перевагою таких систем є пролонгована у часі дія окисника навіть за відсутності електролізу. Таким чином, навіть за межами обладнання, певний час ще будуть продовжені процеси нейтралізації небезпечних речовин та дезінфекції лікарняних стоків.

Також нами були проведені дослідження синтезу гіпохлоритної кислоти зі низькоконцентрованих хлоридовмісних електролітів на різних оксидних матеріалах за анодної густини струму 50 мА/см^2 . Результати представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив анодного матеріалу на синтез гіпохлоритної кислоти з сульфатного електроліту ($0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$), що додатково містив $0,05 \text{ М NaCl}$

Матеріал	Кількість ClO^- , 10^3 моль/дм^3				
	Тривалість накопичувального електролізу, хв				
	60	120	180	240	300
$0,1 \text{ М Pb(MS)}_2 + 1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H (A)}$	1,0	1,6	1,7	1,5	1,3

(A) + 0,07 мМ SDS	1,2	1,6	1,6	1,5	1,0
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----

Однак за спроби комбінувати пряме електрохімічне та вторинні хімічні процеси в одній комірці ми стикнулися із кількома проблемами, які обговоримо нижче. Наприклад, за наявності в буферному розчині хлорид-іонів та органічної сполуки, реакція на електроді, модифікованому ПАР, не відбувається.

Вважається, що існують певні відхилення від ідеальної стехіометрії PbO_2 , що пов'язано з виникненням катіонного розладу в кристалографічній структурі, за цього вакансії катіонів утворюють внутрішні поверхні між кристалографічно упорядкованими областями [34]. Кожен відсутній іон Pb^{4+} буде компенсований іонами Pb^{2+} та OH^- , а хімічний склад описується формулою $\text{Pb}^{4+}_{(1-x-y)}\text{Pb}^{2+}_y\text{O}^{2-}_{(2-4x-2y)}\text{OH}^-_{(4x+2y)}$. Особливо у випадку електрохімічно осаджених плівок, коефіцієнти x та y можуть мати високі значення [34].

Модифікація плюмбум(IV) оксиду дуже сильно впливає на властивості матеріалу і залежить від місць, де ці добавки входять в оксидну комірку, як це було показано в наших попередніх роботах [35].

Швидкість процесу виділення кисню може змінюватися залежно від природи та кількості добавки [36-38]. Така зміна головним чином залежить від хімічних властивостей поверхні оксиду, що, в свою чергу, приводить до зміни міцності зв'язку оксигеновмісних частинок, хемосорбованих на поверхні електрода.

Павлов та ін. [39] запропонували механізм, згідно з яким виділення кисню відбувається в активних центрах, розташованих у гідратованій зоні PbO_2 . Вважається, що реакція виділення кисню (OER) обмежується перенесенням другого електрону (електрохімічна десорбція) [40] і залежить від міцності зв'язку оксигеновмісних частинок, хемосорбованих на поверхні. Таким чином, збільшення міцності зв'язку хемосорбованого кисню приведе до збільшення перенапруги OER [41].

Згідно з отриманими результатами (рис. 6), перенапруга виділення кисню на покриттях PbO_2 -ПАР, осаджених з метансульфонатних електролітів, зменшується, як це спостерігалось у випадку бісмуту [39]. Як можна зробити

висновок із підрахованих результатів, тафелівський нахил значно перевищує теоретичне значення, що свідчить про зменшення ступеня заповнення поверхні електрода оксигеновмісними частинками, ймовірно, через блокування сульфат-іонами, коли дослідження проводяться в буфері. За наявності в буфері органічної сполуки та хлорид-іонів спостерігається необоротна адсорбція якоїсь проміжної сполуки, що приводить до додаткового блокування активних центрів на поверхні оксиду, які беруть участь в окисненні органіки та таких, що приймають участь у виділенні кисню. Не виключено, що це можуть бути одні і ті ж самі активні центри.

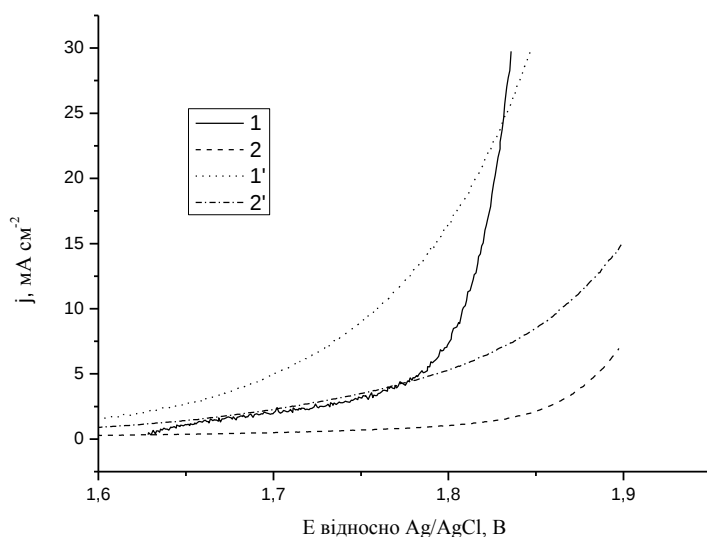


Рис. 6. Квастаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO_4 (1, 2) та буфері, що додатково містить 0,2 мМ хлорамфенікол та 3 г дм^{-3} натрію хлорид (1', 2'), де 1 – PbO_2 ; 2 – $\text{PbO}_2\text{-SDS}$

Тут необхідно зауважити, що адсорбція залежить від алотропної модифікації оксиду, оскільки α - та β -фази PbO_2 через різну конфігурацію містять різну кількість адсорбованої води. Так, α -фаза PbO_2 містить більшу кількість адсорбованої води [42]. Великий вміст адсорбованої води та гідроксильних груп у $\text{PbO}_2\text{-SDS}$ був підтверджений методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії поверхневого шару зразків (рис. 7). Рентген-фотоелектронний спектр немодифікованого зразка обговорювався в нашій

попередній публікації [43]. Зупинимося більш детально на O1s області плюмбум(IV) оксиду-поверхнево-активна речовина, оскільки це надасть інформацію про гідратацію поверхні [44]. Зокрема, модифікування PbO_2 бісмутом приводить до акумулювання великої кількості слабо зв'язаних із поверхнею оксигеновмісних частинок (адсорбовані OH^- та вода) [37, 43], тоді як Ni приводить до сильного акумулювання кисню відносно стехіометрії PbO_2 [36].

Аналіз O1s області (див. рис. 7) виявив піки за 528,0 і 530,7 еВ, що відповідає кисню кристалічної ґратки та гідроксильованим частинкам, відповідно. Інтенсивність останнього піка вища в 1,4 рази, однак ми не можемо врахувати забруднення поверхні карбонатами. Тобто, дійсно поверхня композиту гідратована.

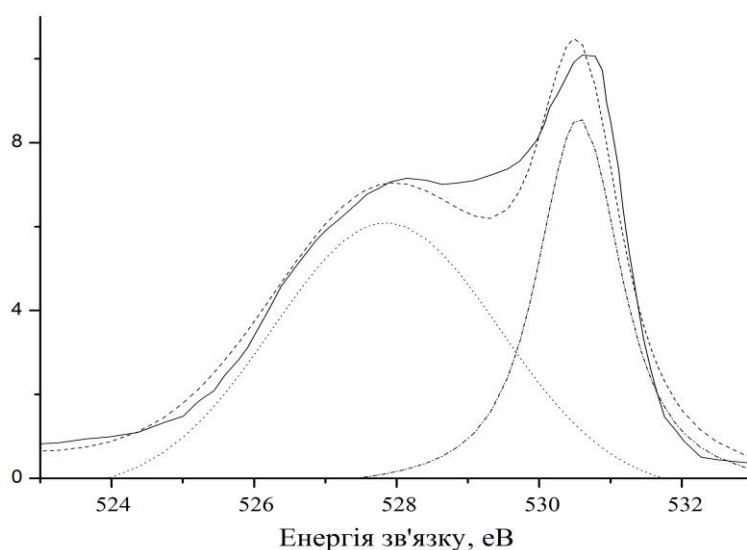


Рис. 7. Змодельований O1s рівень рентгенфотоелектронного спектру поверхні PbO_2 -SDS

Отримані дані являються непрямым доказом зробленого припущення про блокування більшої частини активних центрів поверхні через хемisorбцію проміжних сполук, внаслідок чого за наявності хлорид-іонів в розчині за рахунок гідрофобної гідратації органічні молекули виштовхуються з поверхні. Фактично мова йде про хімічну реакцію на поверхні оксиду.

Висновки

Таким чином, встановлено, що процес електрохімічного окисного руйнування хлорамфеніколу проходить через стадію утворення оксигеновмісних радикалів, які далі в електрохімічній або хімічній стадії руйнують окремі функціональні групи або спряжені зв'язки органічних речовин.

Досліджено властивості композитів PbO_2 -поверхнево-активна речовина, синтезованих з метансульфонатних розчинів. Виявлено, що утворюване покриття на 93.1% складається з α -фази PbO_2 на відміну від аналогічного, синтезованого з нітратного електроліту, яке містить 73.3 % β -фази. Проте основний вплив на фазовий склад в цьому випадку має вміст метансульфонатної кислоти в електроліті осадження, на фоні якого вплив поверхнево-активної речовини не помітний.

Показано, що швидкість хімічних процесів залежить від природи політанта та у випадках негалогенованих хімічних сполук практично не поступається електрохімічній деструкції.

Досліджено електрокаталітичну активність отриманих покриттів у реакції виділення кисню. Виявлено, що тафелівський нахил значно перевищує теоретичне значення, що свідчить про зменшення ступеня заповнення поверхні електрода оксигеновмісними частинками, ймовірно, через блокування сульфат-іонами, коли дослідження проводяться в буфері. За наявності в буфері органічної сполуки та хлорид-іонів спостерігається необоротна адсорбція проміжної сполуки, що приводить до додаткового блокування активних центрів на поверхні оксиду, які беруть участь в окисненні органіки та таких, що приймають участь у виділенні кисню.

Перелік джерел посилання

1. Brillas, E. (2020). A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies Chemosphere, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>.
2. Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. Appl. Catal. B: Environ. 202, 217-261.
3. Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 8336- 8367.
4. Zhang, Y., Zhuang, Y. Geng, J., Ren, H., Xu, D., Ding, L. (2016). Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes. Sci. Total Environ., 550, 184-191.
5. Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewers, J.E., Hubner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. Water Res., 139, 118-131.
6. Zhou, J., Ma F., Guo, H., Su, D. (2020). Activate hydrogen peroxide for efficient tetracycline degradation via a facile assembled carbon-based composite: Synergism of powdered activated carbon and ferroferric oxide nanocatalyst. Appl. Catal., B., 269, 118784.
7. Karaolia, P., Michael-Kordatou, I., Hapeshi, E., Drosou, C., Bertakis, Y., Christofilos, D., Armatas G. S., Sygellou, L., Schwartz, Th., Xekoukoulotakis, N. P., Fatta-Kassinos, D. (2018). Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters, 224, 810-8249.
8. Zhou, X., Liu, S., Yu, H., Zhou, X., Liu S., Yu H., Xu A., Li, J., Sun, X., Shen, J., Han, W., Wang L. (2018). Electrochemical oxidation of pyrrole, pyrazole

and tetrazole using a TiO₂ nanotubes based SnO₂-Sb/3D highly ordered macro-porous PbO₂ electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 826, 181-190.

9. Souri, Z., Ansari, A., Nematollahi, D., Mazloun-Ardakani, M. (2020). Electro-catalytic degradation of dibenzoazepine drugs by fluorine doped β -PbO₂ electrode: New insight into the electrochemical oxidation and mineralization mechanisms. *J. Electroanal. Chem.*, 862, 114037.

10. Rahmani, A., Nematollahi, D., Samarghandi, M., Samadi, M. T., Azarian, Gh. (2018). A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution / *J. Electroanal. Chem.*, 808, 82-89.

11. Mukimin, A., Vistanty, H., Zen, N. (2020). Hybrid advanced oxidation process (HAOP) as highly efficient and powerful treatment for complete demineralization of antibiotics. *Sep. Purif. Technol.*, 241, 116728.

12. Sanchez-Montes, I., Fuser, J. R., Neto, B., Silva B.R., Silva, A. J., Aquino, J. M., Rocha-Filho, R. C. (2018). Evolution of the antibacterial activity and oxidation intermediates during the electrochemical degradation of norfloxacin in a flow cell with a PTFE-doped β -PbO₂ anode: Critical comparison to a BDD anode. *Electrochim. Acta.*, 284, 260-270.

13. Velichenko, A., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Dmitrikova, L. (2020). Electrosynthesis and catalytic activity of PbO₂-fluorinated surfactant composites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 95(12), 3085-3092. <https://doi.org/10.1002/jctb.6483>.

14. Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Velichenko, A. (2020). PbO₂-surfactant composites: electrosynthesis and catalytic activity. *J Solid State Electrochem.*, 24(4), 1045-1056.

15. Velichenko, A., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O. (2020). Lead dioxide-SDS composites: Design and properties, *J. Electroanal. Chem.*, 873, 114412.

16. Velichenko, A., Luk'yanenko, T., Nikolenko, N., Shmychkova, O. Demchenko, P., Gladyshevskii, R. (2020). Composite electrodes PbO₂-Nafion[®], 167(6), 063501.

17. Velichenko, A.B., Knysh, V.A., Luk'yanenko, T.V., Velichenko, Yu.A., Devilliers, D. (2012). Electrodeposition $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ and its physicochemical properties, *Mater. Chem. Phys.*, 131, 686-693.
18. Brillas, E., Martinez-Huitle, C.A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B: Environ.* 166-167, 603-643.
19. Amadelli, R., De Battisti, A., Girenko, D.V., Kovalyov, S.V., Velichenko, A.B. (2000). Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO_2 electrodes: Direct electrolysis and ozone mediated reactions compared *Electrochimica Acta*, 46(2-3), P. 341–347
20. Sun, Y., Li, P., Zheng, H., Zhao, Ch., Xiao, X., Xu, Y. Sun, W., Wu, H., Ren M. (2017). Electrochemical treatment of chloramphenicol using $\text{Ti-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle electrodes with a three-dimensional reactor. *Chem. Eng. J.*, 308, 1233-1242.
21. Chen, J., Xia, Y., Dai, Q. (2015). Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO_2 electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism *Electrochim. Acta*, 165, 277-287.
22. Romero-Soto, I. C., Dia, O., Leyva-Soto, L. A., Drogui, P., Buelna, G., Diaz-Tenorio, L. M., Ulloa-Mercado R. G., Gortares-Moroyoqui, P. (2018). Degradation of chloramphenicol in synthetic and aquaculture wastewater using electrooxidation, *J. Environ. Qual*, 47, 805-811.
23. Wu, M., Tang, Yu., Liu, Q., Tan, Zh., Wang, M., Xu, B., Xia, Sh., Mao, Sh., Gao, N. (2020). Highly efficient chloramphenicol degradation by UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes based on LED light source. *Water Environ. Res.*, 92(12), 2049-2059.
24. Shmychkova, O.B., Luk'yanenko, T.V., Amadelli, R., Velichenko, A.B. (2014). PbO_2 anodes modified by cerium ions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 50, 493-498.
25. Li, X., Pletcher, D., Walsh, F.C. (2011). Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3879-3894.

26. Herron, M.E., Pletcher, D., Walsh, F.C. (1992). A combined electrochemical and in-situ X-ray diffraction study of the cycling of well-defined lead dioxide layers on platinum, *J. Electroanal. Chem.*, 332(1-2), 183-197.
27. Velichenko, A.B., Devilliers, D. (2007). Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide, *J. Fluorine Chem.*, 128, 269-276.
28. Casellato, U. Cattarin, S. Musiani, M. (2003). Preparation of porous PbO₂ electrodes by electrochemical deposition of composites, *Electrochim. Acta*, 48 3991-3998.
29. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Piletska, A., Velichenko, A., Gladyshevskii, R., Demchenko, P., Amadelli, R. (2015). Electrocrystallization of lead dioxide: Influence of early stages of nucleation on phase composition. *J. Electroanal. Chem.*, 746, 57-61.
30. Dong, H., Qiang, Z., Hu, J., Qu, J. (2017). Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes. *Water Res.*, 121, 178–185.
31. Jin, Q., Wang, H., Hu, C., Chen, Z., Wang, X. (2018). Effects of NOM on the degradation of chloramphenicol by UV/H₂O₂ and the characteristics of degradation products. *Sep. Purif. Technol.*, 191, 108-115.
32. Yu, W. Wen, Q., Yang, J., Xiao, K., Zhu, Yu., Tao, Sh., Lv, Y., Liang, Sh., Fan, W., Zhu, S., Liu, B., Hou, H., Hu, J. (2019). Unraveling oxidation behaviors for intracellular and extracellular from different oxidants (HOCl vs. H₂O₂) catalyzed by ferrous iron in waste activated sludge dewatering *Water Res.*, 148, 60-69.
33. Castagna, R., Eiserich, J.P., Budamagunta, M.S., Stipa, P., Cross, C. E., Proietti, E., Voss, J. C., Greci, L. (2008). Hydroxyl radical from the reaction between hypochlorite and hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.*, 42, 6551-6554.
34. Ruetschi, P., Giovanoli, R. (1991). On the presence of OH⁻ ions, Pb²⁺ ions and cation vacancies in PbO₂. *Power Sources*, 13,81-97.
35. Ruetschi, P. (1992). Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO₂ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1347.

36. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R., Velichenko, A. (2016). Electrodeposition of Ni^{2+} -doped PbO_2 and physicochemical properties of the coating. *J. Electroanal. Chem.*, 774, 88-94.
37. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., Amadelli, R. (2013). Bi-doped PbO_2 anodes: electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochim. Acta*, 111, 332-338.
38. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Amadelli, R. (2013). Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 , *J. Electroanal. Chem.*, 706, 86-92.
39. Pavlov, D., Monahov, B., Petrov, D. (2000). Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO_2 electrode. *J. Power Sources*, 85, 59-62.
40. Trasatti, S., Lodi, G. (1981). *Electrodes of conductive metallic oxides. Part B*, Elsevier, Amsterdam, Holland.
41. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Dmitrikova, L., Velichenko, A. (2019). Modified lead dioxide for organic wastewater treatment: physico-chemical properties and electrocatalytic activity, *J. Serb. Chem. Soc.*, 84, 187-198.
42. Amadelli, R., Velichenko, A.B., Tondello, E., Armelao, L., Daolio, S., Fabrizio, M. (1998). Ion bombardment of PbO_2 films: water influence of cluster production. *Int. J. Mass Spec.*, 179-180, 309-317.
43. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Yakubenko, A., Amadelli, R., Velichenko, A. (2015) Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 . *Appl. Catal., B*, 162, 346-351.
44. Amadelli, R., Armelao, L., Tondello, E., Daolio, S., Fabrizio, M., Pagura, C., Velichenko, A. (1999). A SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO_2 films. *Appl. Surf. Sci.*, 142, 200-203.

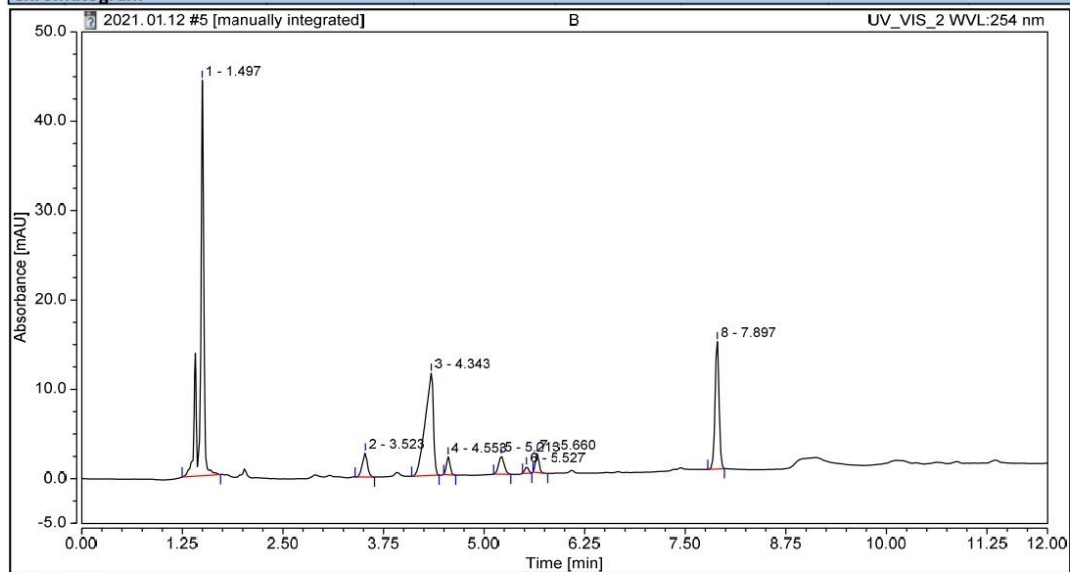
Додаток А. Хроматограма 0,2 мМ розчину хлорамфеніколу на PbO_2 -аноді за густини струму 50 мА/см^2

Chromatogram and Results

Injection Details

Injection Name:	CP	Run Time (min):	12.00
Vial Number:	RA6	Injection Volume:	5.00
Injection Type:		Channel:	UV_VIS_2
Calibration Level:		Wavelength:	254
Instrument Method:	m1	Bandwidth:	4
Processing Method:	Quantitative	Dilution Factor:	1.0000
Injection Date/Time:	12/Jan/21 12:19	Sample Weight:	1.0000

Chromatogram



Integration Results

No.	Peak Name	Retention Time min	Area mAU*min	Height mAU	Relative Area %	Relative Height %	Amount
1	system peaks	1.497	2.272	44.261	44.93	55.71	
2	benzoquinone	3.523	0.195	2.693	3.85	3.39	
3	hydroquinone	4.343	1.347	11.446	26.64	14.41	
4	R-subst. nitrobenzene	4.553	0.103	1.992	2.04	2.51	
5	sorbic acid	5.213	0.162	2.036	3.19	2.56	
6	succinic acid	5.527	0.038	0.692	0.74	0.87	
7	fumaric acid	5.660	0.109	2.093	2.15	2.63	
8	malonic acid	7.897	0.832	14.233	16.45	17.92	
Total:			5.057	79.446	100.00	100.00	