

УДК: 541.13; 541.138.2

ОБРАЗОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО КОМПЛЕКСА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 А.А. Веденяпин*, А.К. Ракишев*, М.Д. Батунова*, А.И. Серых*,
А.М. Скундин**, Т.Л. Кулова*, Д. Вайхгребе***

* Институт органической химии РАН, им. Н.Д.Зелинского

** Институт электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (РФ)

*** Ганновский университет (ФРГ)

Поступила в редакцию: 11.10.04

Исследована поверхностная олигомерная плёнка, образующаяся на платиновом аноде при электроокислении салициловой кислоты. Найдено, что она не препятствует электрохимическому окислению кислоты и в ходе электроокисления претерпевает изменение химических свойств биологической активности.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих десятилетий человечество лечится аспирином и салициловой кислотой (СК). Эти лекарства, как и целый ряд других медикаментов, подавляют жизнедеятельность и рост колоний микроорганизмов, использующихся на очистных сооружениях и перерабатывающих органические компоненты стоков. Это приводит к проскоку необработанных стоков в окружающую среду [1—3]. Попадание же в природу самих лекарств приводит к проникновению их в живые организмы. Так присутствие аспирина обнаружено, например, в форели, выловленной в озере Боден-Зее [2].

Для предотвращения этого негативного явления необходима разработка методов и средств разрушения лекарственных средств, попадающих в промышленные, сельскохозяйственные и больничные стоки. Использование озонирования здесь может иметь ограничения из-за токсичности самого озона, оказывающего на человеческий организм большее негативное воздействие чем, сами медикаменты. В связи с этим представляло интерес исследование возможности использования альтернативного метода окисления медикаментов в стоках — электрохимического анодного окисления. Ранее [4] нами было показано, что электрокаталитическое окисление водного раствора СК позволяет, согласно микробиологическому тесту, полностью устранить угнетающее

действие этого раствора на дыхательную способность микроорганизмов, использующихся на биологических очистных сооружениях. Однако при окислении СК на Pt образуются не только водорастворимые продукты, но и водонерастворимые продукты полимеризации, покрывающие всю поверхность Pt анода.

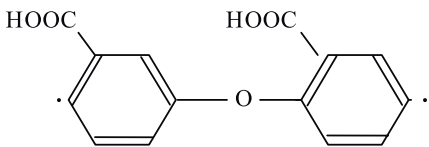
В настоящей работе главной задачей являлось выяснение природы поверхностной полимерной плёнки, её биологической активности и изменение её свойств в ходе окисления СК на платиновом аноде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление СК проводили в стеклянной ячейке с разделением мембраной анодного и катодного пространств. Анод и 2 катода располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Катодом служили Pt пластины. В качестве анодов использовали также Pt пластины площадью 1 или 10 кв. см. Фоном служил 0,1 N раствор H_2SO_4 .

После проведения опыта заданной длительности анод после сушили при комнатной температуре до постоянного веса и снимали отраженный ИК-спектр пленки при помощи прибора «Impact-410» Nicolet. Химический состав и биологическую активность пленки определяли после механического удаления её с поверхности анода, как описано в [5]. Свойства поверхностной плёнки исследовались также методами ПМР- и

Масс-спектр поверхностной плёнки

Масса	Интенсивность, %	Фрагменты
56	62	C_4H_8
57	100	C_4H_9
71	90	C_4H_7O
83	85	C_5H_7O
97	70	H_2O
123	25	$C_6H_4O_3$
256	20	

масс-спектрологии при помощи приборов BNR-Bruker-AM-300 Spectrometer и Saturn 4D MS/MS.

Спектры электрохимического импеданса анода снимались *in-situ* в диапазоне частот переменного тока 0,1—100 Гц с помощью анализатора спектров «Solartron» (модель 1250), дополненного электрохимическим интерфейсом (модель 1286).

Адсорбция СК на Pt изучали потенциодинамическим методом при помощи прибора ПИ-50 в трёхэлектродной ячейке в том же фоновом электролите.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было найдено, что в ходе электроокисления раствора СК концентрацией 0,1—1,0 г/л наряду с водорастворимыми продуктами окисления образуется твердая плёнка, равномерно покрывающая платиновый анод.

В дальнейшем изучению подвергали три образца плёнки. Эти образцы различались временем электролиза — 0,5 (*A*), 1,0 (*B*) и 2,0 часов (*C*). В этих опытах плотность тока (*i*) была равна 50 мА/см² и концентрация салициловой кислоты (c_0) = 1 г/л.

Образование поверхностной плёнки при электроокислении СК наблюдалось в ряде работ, например [6, 7], в которых отмечалось, что такая плёнка оказывается прочно сцепленной с поверхностью Pt и может быть удалена с неё только механическим путем с использованием абразив-

ных средств. Наши исследования показали, что плёнка, образующаяся при электроокислении СК на платине, имеет достаточную прочность только в начальный период реакции. Со временем плёнка меняла свой цвет с жёлтого на коричневый и могла быть легко снята с анода при помощи ацетона. При достаточно продолжительном электролизе плёнка теряла сцепление с поверхностью металла и самопроизвольно сползала с нее на дно электрохимической ячейки.

Испытание плёнки на её биологическую активность дало несколько неожиданные результаты. Оказалось, что образец плёнки *A* обладает высокой биологической активностью и подавляет развитие микроорганизмов в той же степени, что и исходная СК. Однако, образец *B* уже не оказывает практически никакого воздействия на жизнедеятельность микроорганизмов. И, наконец, образец плёнки *C* при внесении его в сосуд, содержащий колонию микроорганизмов, был полностью использован ими в качестве питательной среды [5].

Такое резкое изменение свойств поверхностной плёнки по мере увеличения продолжительности воздействия на нее анодного тока указывает на какое-то соответствующее изменение её химических свойств в ходе окисления СК. На это изменение указывает в какой-то мере и описанное выше изменение прочности и растворимости поверхностной пленки по ходу реакции окисления СК.

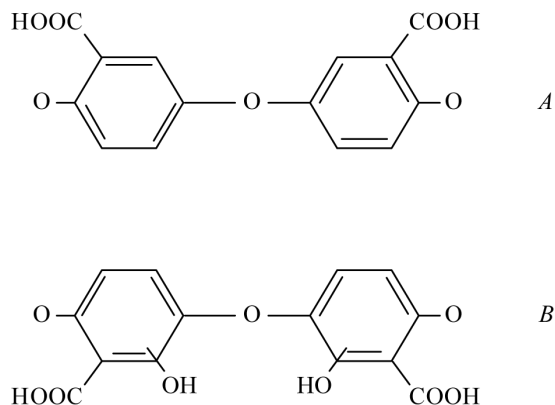


Рис. 1. Предполагаемые структуры поверхностных олигомеров салициловой кислоты. *A* — начальная, *B* — конечная фаза формирования поверхностной плёнки

Было найдено также, что спектры ПМР образца *A* содержат слабые сигналы, содержащиеся в ПМР-спектре исходной СК. В образце *B* эти сигналы ещё более ослабевают и, наконец, в образце *C* они полностью исчезают. Подобная картина часто наблюдается при формировании полимеров, когда ПМР-сигнал от них идентичен ПМР-сигналу мономера, но с сильно уменьшенной интенсивностью. Масс-спектры плёнки также видоизменяются по мере увеличения времени её формирования. Максимальная масса осколков, фиксируемая в указанных пределах измерения (до 400 м/е) возрастает с 180 до 256 при переходе от образца *A* к образцу *C*. В таблице приведены фрагменты, фиксируемые в масс-спектрах плёнки.

Можно предположить, что плёнка, образующаяся на аноде, является продуктом полимеризации или поликонденсации молекул СК с образованием полимера, представленного на рис. 1А. Осколки исследуемого полимера, фиксируемые при снятии масс-спектра, могут, как видно из таблицы, являться отдельными звеньями полимера или фрагментами этих звеньев.

Результаты химического анализа исследуемых образцов плёнки указывают на химическое видоизменение её в ходе электроокисления. Атомное соотношение О:С для всех трёх образцов показано ниже.

Образец <i>A</i>	0,43
Образец <i>B</i>	0,48
Образец <i>C</i>	0,56

Соотношение О:С в образце *A* оказывается таким же, как и в исходной СК, что позволяет

предположить, что первоначально олигомеризация протекает по типу приведённому на рис. 1А.

Возрастание содержания кислорода в образцах *B* и *C* указывает на последовательное окисление поверхностного олигомера. Найденное для образца *C* соотношение О:С (0,56) близко к составу олигомера, приведённого на рис. 1Б.

Как видно из рис. 2, с ростом длительности опыта масса плёнки, приходящаяся на 1 кв. см, возрастает до определенного предела. При этом масса плёнки для данной длительности окисления СК лишь незначительно возрастает с увеличением плотности тока в два раза, что указывает на уменьшение выхода по току для реакции образования плёнки с ростом плотности тока окисления СК. Максимальная масса плёнки достигает 5 % массы исходной СК.

Оценка степени блокирования поверхности платины органической плёнкой была произведена путём измерения импеданса электрода. Спектры электрохимического импеданса представлены в виде годографов, то есть зависимостей мнимой составляющей импеданса ($-I_m$) от действительной составляющей (R_e). Форма годографа, представленного на рис. 3а, характерна для относительно медленных электрохимических процессов. Независимо от конкретной формы видно, что удаление плёнки с электрода практически никак не сказывается на импедансных характеристиках.

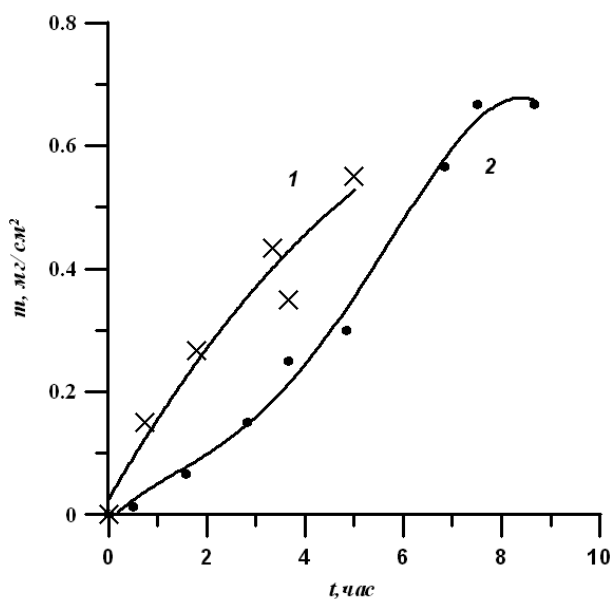


Рис. 2. Зависимость удельной массы плёнки от времени осаждения. 1 — 100, 2 — 50 мА/см²

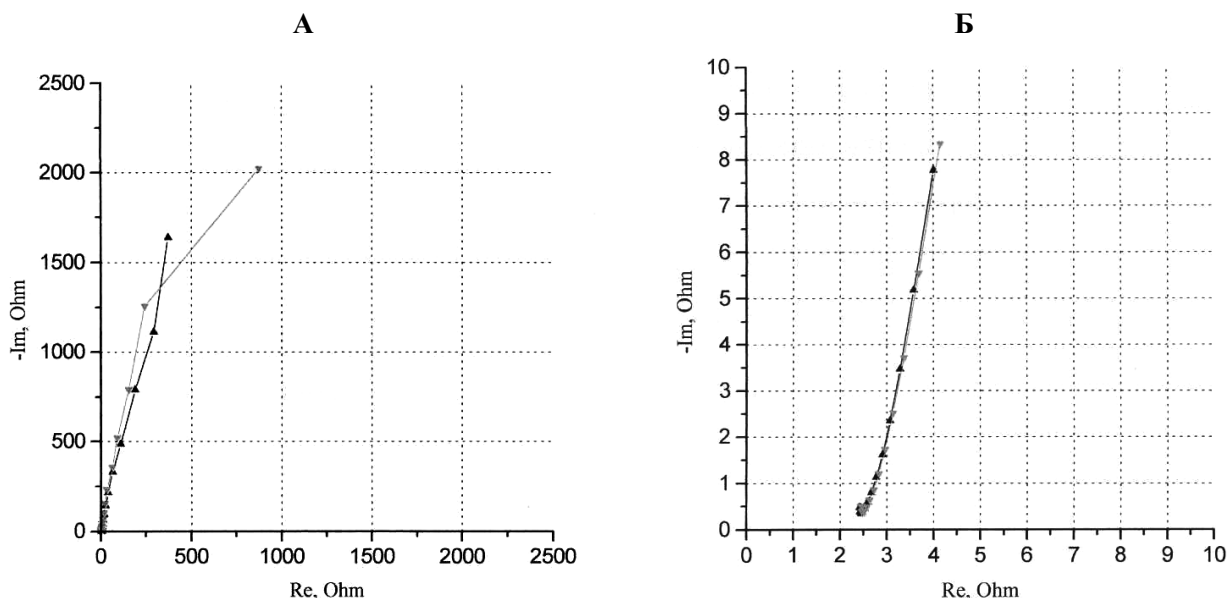


Рис. 3. Годографы импеданса чистой платины (1) и платины с осаждённой плёнкой (2). А — низкочастотный, Б — высокочастотный участки

Следовательно, можно считать, что плёнка имеет довольно большую открытую пористость, и поры заполнены электролитом. Высокочастотный участок годографа приведён на рис. 3 б. Здесь также видно прекрасное совпадение импедансных характеристик электрода с пленкой и без пленки. Экстраполяция годографа на бесконечную частоту дает суммарное значение сопротивления электролита в ячейке и сопротивление плёнки. Видно, что сопротивление пленки ничтожно в сравнении с сопротивлением объема электролита. Для всех трёх исследуемых образцов плёнки были получены одинаковые импедансные характеристики. Таким образом плёнка на всех стадиях своего роста не уменьшает доступности Pt для электролита.

На рис. 4 приведены отражённые ИК спектры поверхностных плёнок, находящихся на платиновой пластине. Видно, что ИК-спектр пленки хорошо совмещается с ИК-спектром исходной СК. Лишь полоса поглощения, отвечающая валентному колебанию C=O связи в карбонильной группе смещается в сторону больших частот от 1668 до 1740 см^{-1} . Это свидетельствует об уменьшении в олигомере сопряжения C=O связи с ароматическим ядром.

Таким образом, проведённое исследование плёнки позволяет высказать предположение, что она возникает в результате олигомеризации. Затем в ходе электроокисления СК происходит химиче-

ская трансформация этой плёнки с образованием растворимого и усваиваемого микроорганизмами продукта.

Поскольку реакция зарождения поверхностной плёнки является бимолекулярной, то можно было ожидать, что с падением концентрации СК в растворе интенсивность образования плёнки будет сильно уменьшаться. Этот вывод нашёл полное подтверждение на опыте: при концентрациях СК ниже 0,1 г/л поверхностная плёнка на поверхности Pt при окислении СК не наблюдалась совсем.

Процесс адсорбции СК был исследован потенциодинамическим методом.

Потенциодинамическая кривая, снятая для раствора СК на гладкой платине в интервале 0,2—1,6 В, отличается от кривой фона появлением большого пика на анодной ветви при 1,45 В и уменьшением пика на катодной кривой при 0,55 В, соответствующего десорбции адсорбированного кислорода (рис. 5). На повторно снятой потенциодинамической кривой анодный пик резко уменьшается, в то время как катодный пик остается без изменения. Появление анодного пика на кривой, снятой в растворе СК, указывает, по-видимому, на то, что в области потенциалов 1,2—1,4 В происходит образование на поверхности платины адсорбционного комплекса, сопровождающееся переносом электронов к металлу. Уменьшение анодного пика при последующем циклировании может быть связано с существованием обратимой

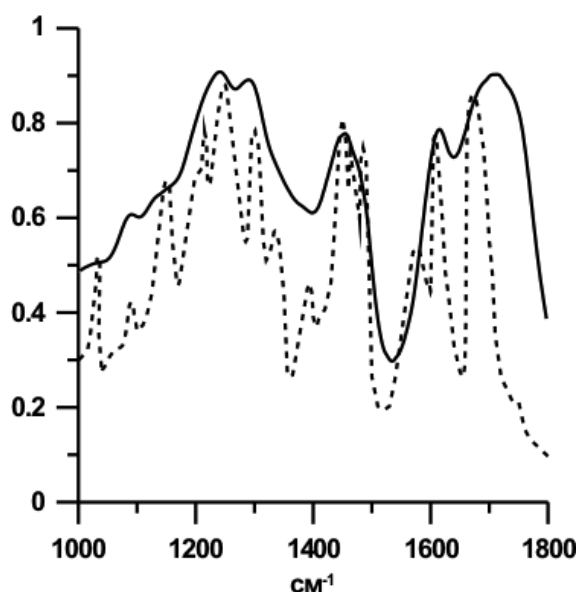


Рис. 4. Отражённые ИК-спектры поверхностной плёнки (сплошная линия) и салициловой кислоты (пунктирная линия)

и необратимой хемосорбции субстрата. В таком случае, как анодный, так и катодный пики 2-го и последующих циклов связаны с адсорбцией и десорбцией субстрата соответственно только в обратимой форме. То, что положение катодного пика на потенциодинамических кривых, полученных в присутствии СК, совпадает с положением пика десорбции кислорода на платине в фоновом растворе, позволяет предположить, что в адсорбционный комплекс входят атомы адсорбированного кислорода. По отношению площадей, ограниченных катодными кривыми, записанными для фона и для раствора СК, была проведена оценка степени покрытия поверхности платины обратимо адсорбирующимся СК.

Эта величина составила 35% от всей поверхности Pt. Остальные 65% поверхности металла, следовательно, заняты необратимо адсорбирующимся субстратом. Отношение площадей, лежащих под анодным и катодным пиками 2-го цикла, оказалось примерно равным 1:1. Это может отвечать тому, что обратимо адсорбированная форма СК является продуктом присоединения к исходной кислоте 1 атома кислорода.

Для оценки числа атомов кислорода, входящих в необратимый адсорбционный комплекс, площадь, ограниченная кривой 1 на рис.5, была отнесена к 65% площади, лежащей под пиком десорбции кислорода на фоновой кривой. Оказалось,

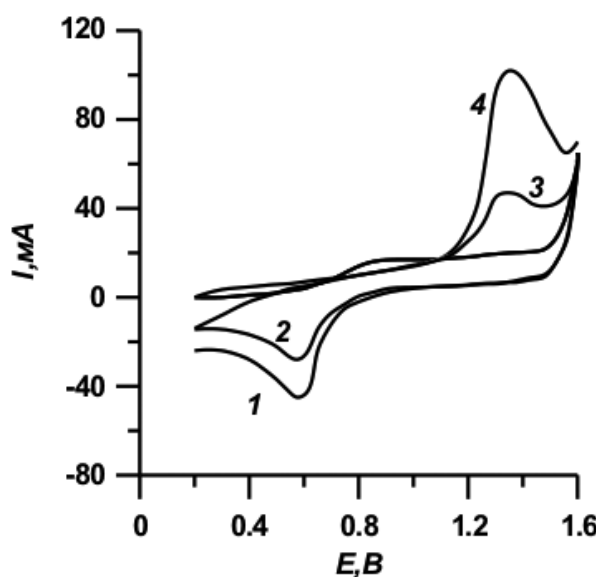


Рис. 5. I , E -кривые Pt-электрода в среде раствора СК. 1 — 1-й, 2 — 2-й цикл

что это соотношение близко к 3:1. Считая, что при образовании 1 атома кислорода, адсорбированного на Pt, затрачивается 2 электрона, то получается, что на получение необратимого адсорбционного комплекса затрачивается 6 электронов на каждый атом Pt. Скорее всего, здесь часть заряда ($2e$) идет на образование адсорбированного кислорода, а часть ($4e$) — на образование достаточно прочных связей субстрат — Pt. Это объясняет прочность и трудность катодного восстановления необратимого комплекса.

Предложенная модель адсорбции СК на Pt-аноде подтверждается и тем, что при циклировании Pt в области потенциалов, лежащей аноднее пика десорбции кислорода, происходит постепенное уменьшение высоты пика адсорбции СК, который вообще исчезает, если еще больше сузить границы циклирования.

ВЫВОДЫ

1. Образование поверхностной полимерной плёнки на платиновом катоде не препятствует электрохимическому окислению растворов СК.
2. Длительное окисление поверхностной плёнки приводит к устранению негативного воздействия её на тестовые микроорганизмы.
3. Все изменения свойств поверхностной плёнки, наблюдающиеся по ходу окисления СК, связаны с окислением самой плёнки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *N. Huppert*. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion' Diss. 1999. Karlsruhe.
2. Arzneimittel in Umwelt, eine Bedrohung. Stuttgart. 2002. Tagung.
3. Baden-Württemberg ISF (Institut für Seeforschung) Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg. 2001. Bericht. Zum Vorkommen von Arzneimitteln im Bodensee und im Baden-Württembergischen Zuflüssen.
4. *Д. Вайхгребе, Е. Данилова, С. Грубе, К-Ч. Розенвинкель, А.А. Веденяпин, М.Д. Батурова, А.М. Скундин* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 143—149.
5. *A. Vedenjapin, M. Baturova, D. Weichgrebe, E. Danilova, A. Skundin*. The Electrochemical Oxidative Degradation of Aspirin and its Metabolites. 3 Baltic Conference on Electrochemistry. Gdansk. April. 2003. P. 153.
6. *J. Klíma, C. Bernard* // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 462. P. 181.
7. *L.A. Mirkind, V.E. Kazarinov and A.G. Dubinin* // Электрохимия. 1979. V. 15. P. 1731.