

Л.Н. Демуцкая, И.Е. Калиниченко

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ И
ФУЛЬВОКИСЛОТ ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТОМ
В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ЭТИХ РЕАКЦИЙ
ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ**

Изучено взаимодействие пероксидисульфата с гуминовыми и фульвокислотами при 100 °С в интервале рН 1 – 12. Скорость этих реакций мало зависит от рН; кинетический порядок по окислителю равен единице, а по восстановителю – 0,5. Реакции ускоряются медью(II). Для разрушения остаточного пероксидисульфата использован этанол.

Ключевые слова: анализ воды, гуминовые кислоты, кинетика реакций, пероксидисульфат, пробоподготовка, фульвокислоты.

Введение. Пероксидисульфаты калия, натрия или аммония часто используют для пробоподготовки при определении в воде разными методами многих металлов, неметаллов [1], химического потребления кислорода [2] и общего органического углерода [3, 4]. Пероксидисульфат является одним из наиболее сильных окислителей. Стандартный окислительный потенциал системы $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ составляет 2,01 В [5]. Однако при комнатной температуре с подавляющим большинством восстановителей он реагирует очень медленно.

Объектами исследований кинетики и механизма реакций, описанных в литературе, являлись процессы окисления пероксидисульфатом тиосульфата, марганца(II), церия(III), иодида, пероксида водорода, железа(II), серосодержащих органических соединений [6], никотиновой кислоты, фталата, ЭДТА, аминокислот [4]. Однако в литературе отсутствует какая-либо информация о кинетике реакций пероксидисульфата со многими органическими соединениями, содержащимися в питьевых и природных водах, в том числе с основными загрязняющими компонентами этих вод – гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК). Условия окислительной обработки таких вод хорошо изучены в связи с определением общего органического углерода. Чтобы гарантировать полное окисление органических примесей, применяют высокую концентрацию пероксидисульфата – вплоть до 0,15 М [4]. Однако такая концентрация неприемлема при решении большинства других аналитических задач. опыты показывают, что при использовании многих методов анализа воды, особенно фотометри-

© Л.Н. ДЕМУЦКАЯ, И.Е. КАЛИНИЧЕНКО, 2011

ческих, остаточная концентрация пероксидисульфата в ней не должна превышать 10^{-5} М. Удалить большие количества этого окислителя до такого уровня простым кипячением раствора, как это обычно рекомендуют [7, 8], практически невозможно. Актуальной задачей улучшения стадии пробоподготовки при анализе воды является достижение относительно полного разрушения органических примесей при минимальном избытке окислителя.

Цель данной работы – изучение возможностей оценки стехиометрии и кинетических параметров реакций пероксидисульфата с гумусовыми веществами и повышения степени удаления избыточного окислителя.

Методика эксперимента. Применяли препараты $K_2S_2O_8$, $CuSO_4$ ("х.ч."), H_2SO_4 и $NaOH$ ("ос.ч."), упоминаемые ниже другие химические реактивы ("х.ч." или "ч.д.а."), ГК фирмы "Fluka" и ФК, выделенные из торфа [9]. Пероксимonosульфат получали в растворе как продукт взаимодействия $K_2S_2O_8$ с H_2SO_4 и H_2O_2 [10]. Дистиллированную воду повторно перегоняли с добавлением H_2SO_4 и $KMnO_4$. Оптическую плотность и спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-16 и Specord UV VIS, значения рН – на приборе рН-150. Для регулирования рН применяли H_2SO_4 (рН < 3), $NaOH$ (рН 12), 0,01 М фосфатные буферные растворы (рН 3 и 7), $2,5 \cdot 10^{-3}$ М буру (рН 9,2), а также описанные далее ацетатные буферные растворы с рН 4,5 и 5.

Для определения суммы пероксидисульфата, пероксимonosульфата и пероксида водорода использовали усовершенствованный нами фотометрический микрометод по светопоглощению иода, который выделяется при взаимодействии этих окислителей с иодидом [11]. Высокий солевой фон, необходимый для ускорения реакции иодида с пероксидисульфатом, создавали не концентрированным раствором иодида, а концентрированным буферным раствором (уксусная кислота и ацетат калия). Это позволило существенно снизить поглощение света примесями иода в растворе иодида и повысить чувствительность и точность определения концентрации окислителей.

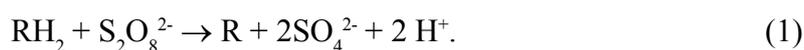
В сухой мерной колбе на 25 см^3 смешивали 2 см^3 пробы, $1,25 \text{ см}^3$ 5 М ацетатного буфера с рН 5 и $1,25 \text{ см}^3$ 3 М раствора KI . Через 10 мин добавляли бидистиллят до объема 25 см^3 и измеряли оптическую плотность полученного раствора при 350 нм в кювете с толщиной слоя (l) 1 см. Пероксид водорода в присутствии других окислителей определяли в виде окрашенного комплекса с $Ti(IV)$ после подкисления пробы серной кислотой. Оптическую плотность раствора измеряли при 410 нм и $l = 5 \text{ см}$.

Для селективного определения пероксимonosульфата был разработан следующий метод. В сухой стакан вносили исследуемый раствор, добавляли бидистиллят до объема 25 см^3 и при перемешивании – по $0,25 \text{ см}^3$ ацетатного буфера с рН 4,5 и концентрацией 2 М и раствора KI с концен-

трацией 2 М. Через одну – две минуты измеряли оптическую плотность полученного раствора при 350 нм и $l = 2$ см. Пероксидисульфат и пероксид водорода в этих условиях реагируют с иодидом очень медленно. Концентрацию ГК и ФК при изучении кинетики их окисления при различных значениях рН измеряли по собственному светопоглощению в тех же условиях (350 нм и $l = 5$ см).

Кинетику окислительно-восстановительных реакций исследовали при 100°C. Для этого в сухую коническую колбу объемом 50 см³, присоединенную к воздушному обратному холодильнику, вносили 25 см³ смеси растворов гумусовых веществ, буфера и катализатора. На отрегулированной электроплитке данную смесь нагревали до слабого кипения и добавляли 0,25 см³ раствора K₂S₂O₈. Продолжали нагревание раствора при постоянном перемешивании и через определенный промежуток времени колбу быстро охлаждали. В опытах по разрушению пероксидисульфата добавками алифатических спиртов смесь всех компонентов реакции нагревали до кипения в течение двух минут и продолжали нагревание в течение определенного времени, которое указано ниже.

Для получения количественных характеристик кинетики реакций гумусовых веществ с K₂S₂O₈ разработан следующий подход. Исходя из типичного элементного состава этих полимерных соединений и схемы их окисления в отсутствие соли серебра [4, 6], рассчитывали количество кислорода, необходимого для их полного окисления, при котором углерод переходит в СО₂, водород – в Н₂O, азот – в NH₄⁺. Указанный параметр для ГК составил 1,50, для ФК – 1,23 г О на 1 г вещества. Полученные величины приравнивали к соответствующим молярным концентрациям восстановителя RH₂, окисляющегося до соединения R:

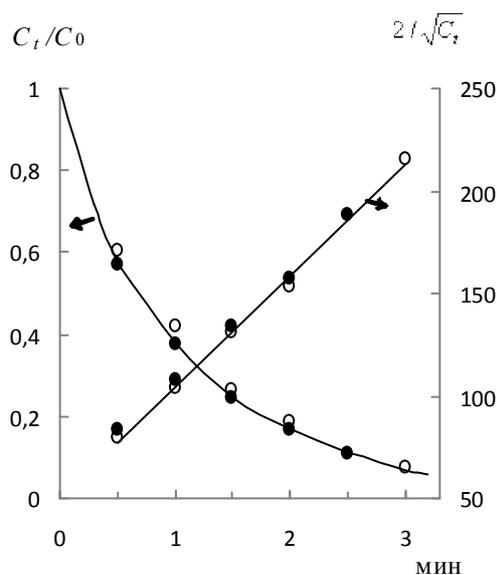


Окисление гумусовых веществ. Предварительные опыты показали, что даже при 100°C K₂S₂O₈ (1,25 · 10⁻³ М) разлагается очень медленно. Константа скорости этой реакции первого порядка при рН 1 составляет 3,0 · 10⁻³, при рН 2 – 1,8 · 10⁻³, в интервале рН (3 – 12) – 1,2 · 10⁻³ с⁻¹. В присутствии Cu(II) (1 · 10⁻⁵ М) скорость разложения K₂S₂O₈ возрастает незначительно (на 20 – 30%). При всех величинах рН через 10 мин кипячения раствора образуется небольшое количество H₂O₂ – (2 – 3) · 10⁻⁶ М. Заметные количества пероксимonosульфата (5 · 10⁻⁶ М) найдены только при рН 1.

Кинетические кривые разрушения гумусовых веществ при рН 3 показаны на рисунке. Концентрации реагентов подобраны таким образом, чтобы молярное соотношение K₂S₂O₈ и восстановителя RH₂ составляло 1:1. Расчеты показывают, что полученные кинетические кривые выпрям-

ляются в координатах $2/[\text{RH}_2]^{0.5} = f(t)$. Это свидетельствует, что общий кинетический порядок реакции составляет 1,5 и соответствует следующему кинетическому уравнению окисления RH_2 :

$$-d [\text{RH}_2] / dt = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{RH}_2]^{0.5}. \quad (2)$$



Кинетика окисления пероксидисульфатом гуминовых (●) и фульвокислот (○) при pH 3. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; ГК – 10, ФК – 13 мг/дм³; $T = 100^\circ\text{C}$

Расчеты константы k при неэквиволярных концентрациях RH_2 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ методом численного интегрирования уравнения (2) подтверждают сделанные выводы относительно кинетики исследуемой реакции (табл.1). Среднее значение k составляет $(0,72 \pm 0,07) \text{ M}^{-0.5} \cdot \text{c}^{-1}$. Cu(II) заметно ускоряет окисление ГК, но действует только в узком интервале концентраций ($\sim 10^{-8} - 10^{-6} \text{ M}$). Скорость реакций пероксидисульфата с гумусовыми веществами мало зависит от pH (табл.2).

Опыты также показали, что при окислении гумусовых веществ образуется значительно больше пероксида водорода, чем при самопроизвольном разложении $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при pH 3 – 7 (на уровне 10^{-5} M). Еще более высокие концентрации H_2O_2 (на уровне 10^{-4} M) зафиксированы при восстановлении $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ этанолом (см. ниже). К тому же необходимо отметить, что в действительности пероксида водорода в рас-

сма триваемых реакциях образуется еще больше, чем фиксируем, поскольку, как видно из данных табл.3, он окисляется пероксидисульфатом. В $\text{pH} \approx 1,25 \cdot 10^{-3}$ М растворов $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 при $\text{pH} \approx 3$ концентрация введенного пероксида в течение двух минут снижается более чем в 7 раз.

Таблица 1. Зависимость степени окисления гуминовых кислот от времени и концентрации компонентов реакции при $\text{pH} \approx 3$

[ГК], мг/ дм ³	[K ₂ S ₂ O ₈], М·10 ³	[Cu(II)], М·10 ⁶	Время, с	α, %	k, М ^{-0,5} · с ⁻¹
10	1,0	–	30	42	0,66
10	1,0	–	60	62	0,65
10	1,0	–	90	74	0,71
10	1,0	–	120	82	0,83
10	1,25	–	60	73	0,67
10	0,76	–	60	55	0,75
6,7	1,0	–	60	90	0,80
15	1,0	–	60	48	0,65
10	1,0	0,03	60	74	(1,0)
10	1,0	0,10	60	86	(1,8)
10	1,0	1,0	60	93	(2,9)
10	1,0	10	60	93	(2,9)

Примечание. α – Степень окисления ГК, k – константа в кинетическом уравнении (2).

Таблица 2. Зависимость степени окисления гумусовых веществ от pH в отсутствие катализатора (А) и в присутствии Cu(II) (Б)

pH	Степень окисления, %			
	ГК(А)	ГК(Б)	ФК(А)	ФК(Б)
1	53	59	51	56
2	70	82	60	75
3	62	93	58	93
7	50	91	45	85
9,2	77	90	72	80
12	65	82	67	89

Примечание. Концентрация компонентов реакций: ГК–10, ФК–13 мг/дм³; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$, Cu(II) – $1,0 \cdot 10^{-6}$ М. Продолжительность окисления – 1 мин.

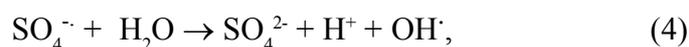
Рассмотрены возможные механизмы реакций окисления гумусовых веществ на основе полученных экспериментальных данных и обсуждаемых в [4, 6] общих закономерностей, относящихся к окислительно-восстановительным реакциям с участием пероксидисульфата.

Таблица 3. Зависимость концентраций остаточного $K_2S_2O_8$ и H_2O_2 от природы восстановителя и величины рН в отсутствие катализатора (А) и в присутствии $Cu(II)$ (Б)

Восстановитель	рН	Найдено в продуктах реакции, $M \cdot 10^6$			
		$S_2O_8^{2-}$ (А)	$S_2O_8^{2-}$ (Б)	H_2O_2 (А)	H_2O_2 (Б)
Этанол	1	15	15	130	30
То же	2	30	6	110	18
"_ "	3	15	4	85	13
"_ "	7	62	12	74	5
"_ "	9,2	55	5	48	<2
"_ "	12	72	180	3	<2
Метанол	3	170	12	84	43
Изопропанол	3	10	8	20	9
H_2O_2	3	170	70	170	70

Примечание. Концентрация компонентов реакций, М: $K_2S_2O_8$ и H_2O_2 – $1,25 \cdot 10^{-3}$, спирты – 0,34, $Cu(II)$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$. Продолжительность восстановления – 2 мин.

Согласно данным [4, 6, 12, 13] скорость самопроизвольного разложения пероксидисульфата на сульфат и кислород постоянна в интервале рН 3 – 12 и определяется диссоциацией ионов $S_2O_8^{2-}$ на ион-радикалы $SO_4^{\cdot-}$. Эти частицы окисляют воду и ионы гидроксила до гидроксильных радикалов OH^{\cdot} , которые в последующих сложных реакциях дают кислород:



При $pH < 3$ скорость разложения пероксидисульфата возрастает вследствие протонирования $S_2O_8^{2-}$. При $pH < 1$ идентифицированы также процессы гидролиза пероксидисульфата с образованием пероксимоносуль-

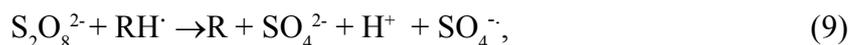
фата и пероксида водорода:



Присутствующие в растворе восстановители могут реагировать со свободными радикалами $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и OH^{\cdot} , а также непосредственно с пероксидисульфатом:

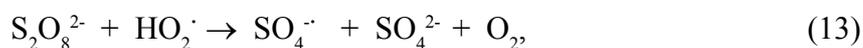


В результате происходит цепное окисление восстановителей, скорость которого ограничивается взаимодействием свободных радикалов между собой:



Особенность кинетики таких реакций состоит в том, что их скорость не зависит или мало зависит от концентрации восстановителя [6]. При окислении алифатических спиртов наблюдается ингибиторное действие растворенного кислорода, реагирующего с органическими свободными радикалами [4].

Расчеты показали, что с кинетическим уравнением (2) согласуется только один набор из приведенных в литературе [4, 6] возможных стадий, который включает реакции (8) – (10), а также следующие стадии:



Согласно предложенному механизму реакций окисление гумусовых веществ инициирует стадия (8), которая должна быть более мощным источником свободных радикалов, чем самопроизвольное разложение пероксидисульфата. А ограничивает цепной процесс стадия (14). Как видно из этой схемы реакций, скорость окисления RH_2 должна определяться

суммой скоростей реакций (9), (12) и (14) с участием свободных радикалов $RH\cdot$. Метод стационарных концентраций дает возможность вывести уравнение для определения их концентрации

$$k_{12}k_{14} [O_2] [RH\cdot] - k_8k_{14} [S_2O_8^{2-}] [RH_2] [RH\cdot] - k_8k_{13} [RH_2] [S_2O_8^{2-}]^2 = 0. \quad (15)$$

При определенном соотношении констант k_{13}/k_{14} уравнение (15) упрощается. Для зависимости концентрации частиц $RH\cdot$ от концентрации RH_2 и $S_2O_8^{2-}$ получим:

$$[RH\cdot] = [S_2O_8^{2-}] (k_6k_{13} [RH_2] / k_{12}k_{14} [O_2])^{0.5}. \quad (16)$$

Ускорение реакций $K_2S_2O_8$ с гумусовыми веществами в присутствии солей $Cu(II)$ может быть обусловлено катализом стадии (13). Известно, что $Cu(II)$ быстро восстанавливается свободными радикалами $HO_2\cdot$ [14], а $Cu(I)$ быстро окисляется пероксидисульфатом [6]. Кроме того, установлено, что скорость как каталитического, так и некаталитического окисления гумусовых веществ мало зависит от pH раствора (см. табл. 2).

Восстановление пероксидисульфата этанолом. Как показали опыты, при кипячении раствора $K_2S_2O_8$ (pH 3 – 12) его концентрация снижается на порядок в течение 30 мин, а на два порядка – в течение одного часа. При кипячении (pH 1) эти значения уменьшаются примерно втрое, но при последующем анализе воды могут возникнуть трудности с нейтрализацией введенной кислоты. Нами были испытаны разные способы восстановления остаточного пероксидисульфата. Более подробно изучено восстановление алифатическими спиртами, среди которых выбран этанол. Сам этанол ($\leq 2\%$) и продукты его окисления практически не поглощают свет при длине волны ≥ 220 нм и не мешают проведению анализа воды большинством известных фотометрических методов. Кроме того, при разрушении пероксидисульфата этанолом исчезает осадок диоксида марганца, который образуется при окислительной обработке воды, содержащей значительные количества $Mn(II)$.

Кинетика реакций алифатических спиртов с $K_2S_2O_8$ была подробно изучена в [4, 6], но при относительно низкой температуре и без должного учета зависимости скорости реакции от pH. Нами изучена возможность применения этих реакций для удаления пероксидисульфата в упрощенных условиях их реализации – при кипячении смеси растворов буфера и компонентов реакции в течение определенного отрезка времени. При этом, как отмечалось выше, обнаружено образование довольно большого количества пероксида водорода. Полученные данные представ-

лены в табл. 3.

Как видно из указанной таблицы, эффективность этанола и изопропанола как восстановителей пероксидисульфата приблизительно одинакова, а метанола – несколько ниже. С помощью этанола можно легко достигнуть достаточно полного удаления пероксидисульфата, а в присутствии еще и соли меди – избавиться и от пероксида водорода, который при этом образуется.

Для практического применения методики удаления избыточного пероксидисульфата рекомендована концентрация этанола – 0,34 М (2% по объему) и соли меди в интервале $(1 - 10) \cdot 10^{-6}$ М. В этих условиях обработку воды можно проводить в открытом стакане, несмотря на улетучивание спирта при кипячении раствора.

Выводы. Установлено, что окисление гумусовых веществ пероксидисульфатом при 100°C происходит быстро, со скоростью, пропорциональной концентрации окислителя и концентрации гумусового вещества в степени 0,5. Константа скорости в расчете на концентрацию "кислородных эквивалентов" гумусового вещества при pH 3 составляет $0,72 \text{ М}^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$. Изучен механизм реакций, соответствующий полученным кинетическим закономерностям. Для быстрого удаления избыточного пероксидисульфата после обработки воды предложено использовать его восстановление этанолом. Описываемые реакции существенно ускоряются медью(II) в интервале концентраций $10^{-8} - 10^{-5}$ М, что также можно использовать при выборе условий окислительной обработки воды перед ее анализом.

Резюме. Вивчена взаємодія пероксидисульфату з гуміновими та фульвокислотами при 100°C в інтервалі pH 1 – 12. Швидкість цих реакцій мало залежить від pH, кінетичний порядок за окисником дорівнює одиниці, а за відновником – 0,5. Реакції прискорюються міддю (II). Для розкладу залишкового пероксидисульфату використовується етанол.

L.N. Demutskaya, I.E. Kalinichenko

OXIDATION KINETICS OF HUMIC AND FULVIC ACIDS BY PEROXYDISULFATE IN CIRCUMSTANCES OF USING THESE REACTIONS FOR THE WATER ANALYSIS

Summary

The interaction of peroxydisulfate with humic and fulvic acids at 100°C in pH interval 1 – 12 is investigated. The rate of these reactions depends little on pH, with their kinetic order with respect to the oxidant being equal to

1 and with respect to the reductant being equal to 0.5 The reactions are accelerated by copper(II). Ethanol is used to destroy the excess of the peroxydisulfate.

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1963. – 432 с.
2. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод.– М.: Химия, 1975. – 200 с.
3. Христианова Л.А., Серякова И.В., Стенько В.А. // Журн. аналит. химии. – 1978. – **33**, №1. – С. 146 – 153.
4. Goulden P.D., Anthony D.H.J. // Anal. Chem. – 1978. – **50**, N7. – P. 953 –958.
5. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. – 396 с.
6. House D.A. // Chem. Rev. – 1962. – **62**, N3. – P. 185– 203.
7. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию.– Л.: Химия, 1978.– 496 с.
8. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. – М.: Мир, 1978. – 559 с.
9. Савчина Л.А., Когановский А.М., Клименко Н.А., Топкин Ю.В. // Химия и технология воды. –2002. –**24**, №3. – С. 226–237.
10. Пилипчук О.А., Зінчук В.К., Сушинцева Н.М., Василечко В.О. // Укр. хім. журн. – 1966. – **62**, №2. – С. 112 – 123.
11. Frigerio N.A. // Anal. Chem. – 1963. – **35**, N3. – P. 412– 413.
12. Kolthoff I.M., Miller I.K. // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – **73**, N7. – P. 3055 – 3059.
13. Bawn C.E.H., Margerison D. // Trans. Faraday Soc. – 1955. – **51**, N7. – P. 925 – 934.
14. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Ершов Б.Г. Импульсный радиолит и его применение. – М.: Атомиздат, 1980. – 279 с.

Ин-т коллоид. химии и химии
воды им. А.В.Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 18.06.2010