

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ДИКЛОФЕНАКА НА ТОНКОПЛЕНОЧНОМ АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ДОПИРОВАННОМ БОРОМ

© 2011 М. Д. Веденяпина, Е. Д. Стрельцова, А. К. Ракишев, А. А. Веденяпин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр. 47, 117913 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 08.07.2010 г.

Аннотация. Исследована электрохимическая деградация водных растворов натрий диклофенака с использованием тонкопленочного алмазного электрода, допированного бором (ТАЭДБ). Контроль за процессом проводился при помощи УФ-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Результаты показали, что электроокисление водных растворов натрий диклофенака в гальваностатическом режиме с использованием ТАЭДБ позволяет проводить его полную минерализацию. Рассмотрен механизм электрохимической деградации натрий диклофенака.

Ключевые слова: диклофенак, электрохимическая деградация, алмазный электрод, допированный бором.

ВВЕДЕНИЕ

Сравнительно недавно стало очевидным, что в природных водах появился новый вид загрязнителей — лекарственные препараты и их метаболиты. Источник этого загрязнения — фармацевтическое производство, стоки от жилых зданий, больниц, ферм животноводства. В последнее десятилетие это вызвало беспокойство из-за того, что даже следовые концентрации их могут быть опасны [1]. В работах [2—5] показано, что эти вещества могут находиться в коммунальных стоках, обрабатываемых на станциях биоочистки. Однако эти вещества не поддаются биологическому разложению и попадают в природные воды. Одним из наиболее стойких к воздействию обычных биологических систем очистки является диклофенак. Его натриевая соль — натрий [о-(2,6-дихлоранилин)фенил]ацетат (НДФ) является хорошо известным нестероидным противовоспалительным средством с сильным обезболивающим действием. Оно широко используется при ревматоидном артрите, остеоартрозе и т.д. Количественные измерения показали [6], что на выходе из песколовки биологических очистных сооружений концентрации таких лекарственных средств, как хлорфибриновая кислота, ибупрофен и диклофенак, составляют 28, 1966 и 259 нг/л соответственно. После прохождения станции биоочистки содержание этих соединений

уменьшается до 14, 40 и 145 нг/л. Видно, что удаление диклофенака биологическими методами значительно труднее, чем других медикаментов. Это связано с его высокой биологической активностью. Пожалуй, лишь озонирование позволяет существенно снизить содержание диклофенака в сточных водах.

Недавно появилась работа по электрохимическому окислению диклофенака на тонкопленочном алмажном электроде, допированном бором, на танталовой пластине (ТАЭДБ) (boron doped diamond (BDD)) [7]. Электролиз в [7] растворов диклофенака с концентрацией 3—30 мг/л проводили в потенциостатическом режиме. Показано, что в процессе электрохимической минерализации диклофенака образуется большое количество ароматических и алифатических промежуточных соединений.

Задача данной работы — изучение электрохимического окисления НДФ в гальваностатическом режиме с оценкой расхода электричества на различных стадиях процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался НДФ фирмы CALBIOSHEM. Рабочие растворы готовили из бидистиллированной воды и Na₂SO₄ марки ЧДА. Концентрация НДФ составляла 5 мг/л и была выбрана в связи с тем,

что возможно использование двухступенчатого выделения и минерализации диклофенака из сточных вод. Первая ступень — ультрафильтрация, позволяющая сконцентрировать НДФ до достаточно высоких концентраций, а вторая ступень — электрохимическое окисление НДФ в растворе.

По ходу электроокисления НДФ с целью оценки изменения содержания ароматических соединений в рабочем растворе регистрировали УФ-спектры на приборе Spеcord-40 и циклические вольтамперограммы (ЦВА) на приборе IРС-Prоm-ti, управляемым компьютером. Электролиз проводили в ячейке с неразделенными электродными пространствами на ТАЭДБ (6 см²) в 100 мл 0.1 N раствора Na₂SO₄ в гальваностатическом режиме анодной поляризации при общем токе 250 мА. В качестве катода использовали платиновую пластину площадью 4 см². В ячейку были помещены также дисковый стеклоуглеродный электрод (ДСУЭ) и вторая платиновая пластина, которые использовались для регистрации ЦВА непосредственно в ходе электрохимического окисления НДФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На УФ-спектре исходного НДФ имеется максимум при 274 нм, который линейно возрастает с ростом концентрации НДФ в растворе в интервале концентраций от 5 до 100 мг/л. На УФ-спектрах раствора НДФ, подвергнутого электролизу различное время, по мере увеличения времени окис-

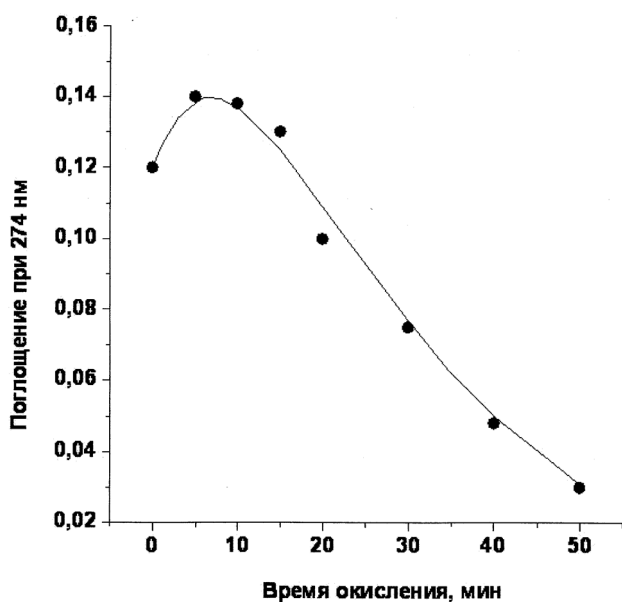
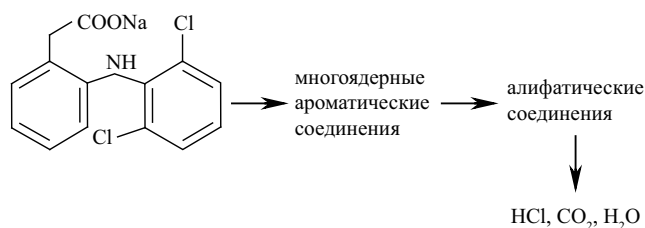


Рис. 1. Зависимость интенсивности поглощения в УФ-спектре раствора НДФ (исходная концентрация 5 мг/л) при 274 нм от времени его анодного окисления

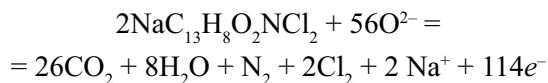
ления высота пика в начальный период времени заметно возрастает (рис. 1) и лишь затем начинает уменьшаться. Если исчезновение пика в спектрах при 274 нм указывает на процесс разрушения исходного НДФ и продуктов его окисления (по крайней мере, ароматических соединений), то природу максимума на кривой рис. 1 можно объяснить, предполагая, что продукты первичного окисления обладают большим поглощением в УФ-области, чем сам НДФ.

Процесс минерализации НДФ можно представить в обобщенном виде:



Для выяснения того, насколько по данным УФ-спектроскопии можно судить о глубине общей минерализации диклофенака в его растворе с концентрацией 5 мг/л, подвергнутого электролизу в течение 100 минут, было выделено остаточное органическое вещество и проведен его химический анализ. Оказалось, что остаточное содержание углерода в конечном растворе составило менее 5%. После 120 минут электролиза этого же раствора не удалось обнаружить какие-либо органические соединения. Таким образом, УФ-спектроскопические данные вполне адекватно отражают степень общей минерализации диклофенака. Это может быть, если скорость минерализация алифатических продуктов электролиза выше, чем скорость окисления ароматических промежуточных продуктов, что представляется вполне вероятным.

Полной электрохимической минерализации диклофенака отвечает следующее уравнение:



Согласно расчетам для полной минерализации 1 л раствора диклофенака с концентрацией 5 мг/л при 100% выходе по току требуется 0.025 А-час. Поскольку реальные затраты на этот процесс составили 0.5 А-час, то выход по току близок к 5%. Этот показатель не сильно отличается от выходов по току, приводимых для минерализации различных соединений на этом же аноде в работе [8].

По нашим экспериментальным данным и данным работы [7] на ТАЭДБ кривые ЦВА растворов НДФ не содержат откликов сигналов. Для оценки

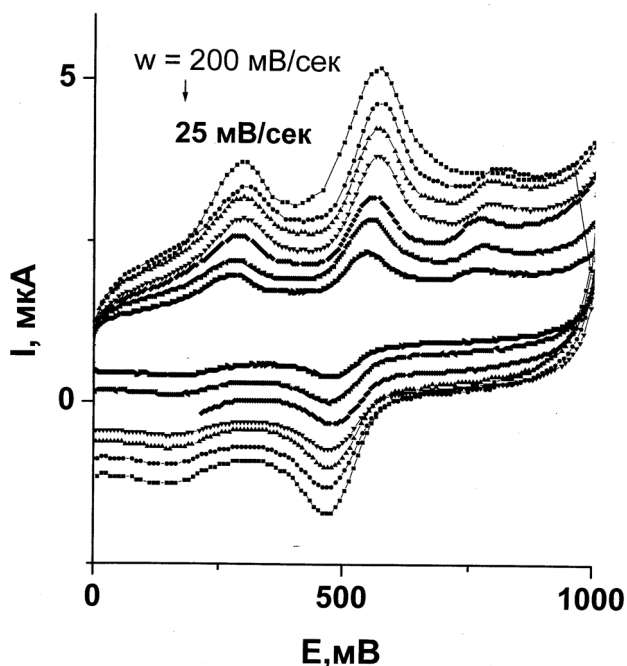


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы раствора НДФ (5 мг/л) в 0,1 N Na₂SO₄ на дисковом стеклоуглеродном электроде при различных скоростях сканирования потенциала

электроактивности исходного НДФ и продуктов его электролиза регистрировали кривые ЦВА этих веществ на (ДСУЭ) в интервале потенциалов $E = 0-1000$ мВ. ЦВА НДФ, полученные при различных скоростях сканирования потенциала (w),

приведены на рис. 2. Видно, что на анодных ветвях ЦВА имеется три пика, а на катодных — два пика.

ЦВА, регистрируемые по ходу электроокисления НДФ (рис. 3), обнаруживают тенденцию в изменении аналогичную той, что была обнаружена при УФ-спектроскопическом исследовании этого процесса. В начале процесса окисления значения $I_{п.а}$ возрастают (рис. 3а), а затем убывают (рис. 3б). Эти изменения величины $I_{п.а}$ для первого анодного пика особенно хорошо видны из рис. 4. Характерно, что изменение как величины $D_{полл.}$, так и величины $I_{п.а}$ на спадающих участках рис. 1 и 4 могут быть хорошо описаны убывающей экспонентой с очень близкими константами. Такое сходство в изменении свойств продуктов электролиза НДФ, определяемых УФ-спектроскопией и методом ЦВА, не может быть случайным и указывает на единую причину этих изменений, связанную с тем, что данные, полученные обоими методами, отражают изменение количественного содержания ароматических соединений по ходу реакции. Увеличение токов на ЦВА может быть связано с протеканием окисления НДФ через первичный распад его на два моноядерных ароматических соединений. Структура исходного НДФ такова, что одновременный контакт обоих ароматических ядер, входящих в его молекулу, с поверхностью анода при адсорбции НДФ маловероятен из-за стерических факторов. Только после распада молекулы НДФ на два аро-

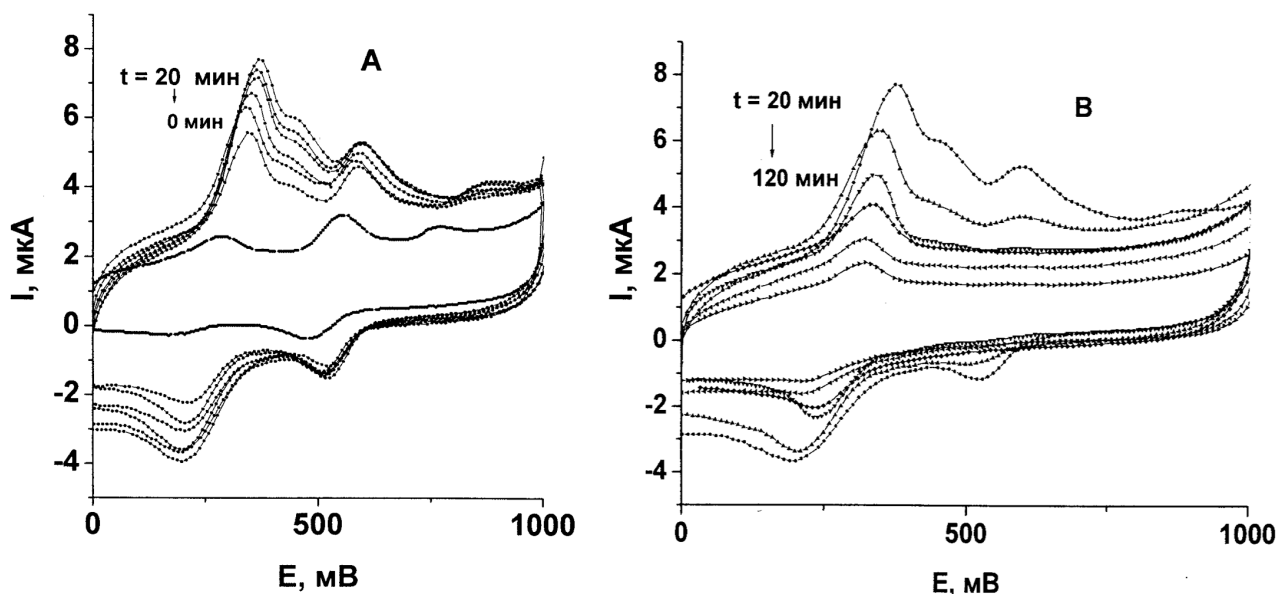


Рис. 3. Изменение циклических вольтамперограмм раствора НДФ (5 мг/л) в 0,1 N Na₂SO₄ на дисковом стеклоуглеродном электроде в ходе его электролиза на ТАЭДБ. а — рост токов откликов в период электролиза 0—22 минуты; б — падение токов откликов в период электролиза 22—82 минуты. Скорость сканирования потенциала 100 мВ/сек

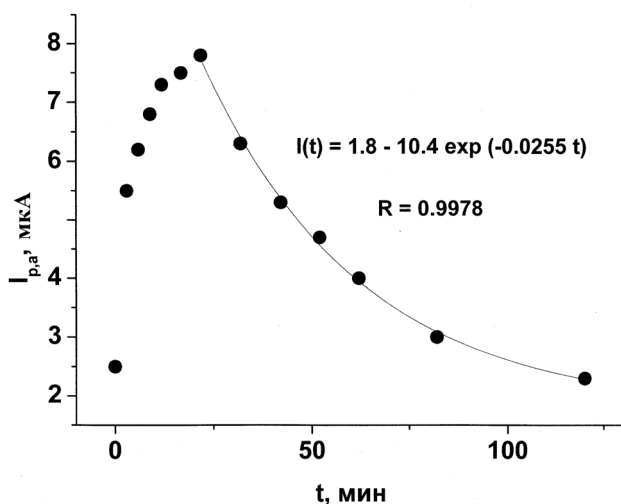


Рис. 4. Изменение значений тока анодного пика (1) на циклических вольтамперограммах раствора НДФ (5 мг/л) в 0,1 N Na₂SO₄ на дисковом стеклоуглеродном электроде в ходе его электролиза на ТАЭДБ

матических соединения оба ароматических ядра могут одновременно адсорбироваться и окисляться на аноде. В этом случае повышение величин I_{па} в начальный период окисления НДФ может быть связано с повышением поверхностной концентрации ароматических соединений, находящихся в адсорбированном состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что электролиз водных растворов НДФ в гальваностатическом режиме с использо-

ванием тонкослойного алмазного допированного бором электрода позволяет проводить его практически полную минерализацию при содержании его 5 мг/л.

2. Впервые осуществлен контроль за процессом электроокисления натриевой соли диклофенака с помощью УФ-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи благодарят германскую фирму *CONDIAS GmbH* за безвозмездное предоставление тонкопленочных алмазных электродов, допированных бором, на различных подложках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fent K., Weston A. A., Caminada D. // *Aquat. Toxicol.* 2006. V. 76. P. 122.
2. Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 8220.
3. Stackelberg P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., et al. // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 329. P. 99.
4. Heberer T. *Tracking* // *J. Hydrol.* 2002. V. 266. P. 175.
5. Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., et al. // *Lancet* 2000. V. 355. P. 1789.
6. Kimura K., Hara H., Watanabe Y. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 3708.
7. Xu Zhao, Yining Hou, Huijuan Liu, et al. // *Electrochimica Acta.* 2009. V. 54. P. 4172—4179.
8. Bellagamba R., Michaud P.A., Cominellis Ch., et al. // *Electrochemistry Communication.* 2002. V. 4. P. 171—176.
9. Электроаналитические методы / ред. Ф. Шольц. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 326 с.

Веденяпина Марина Дмитриевна — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Стрельцова Елена Дмитриевна — к.х.н., старший научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Ракишев Аскар Касенович — м.н.с., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Веденяпин Альберт Александрович — д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: aav@ioc.ac.ru

Vedenyapina Marina D. — grand PhD, scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Streltsova Elena D. — PhD (chemical science), scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Rakishev Askar K. — scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

Vedenyapin Albert A. — grand PhD (chemical science), professor, main scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS; e-mail: aav@ioc.ac.ru