

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАТРИЯ ДИКЛОФЕНАКА НА АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ДОПИРОВАННОМ БОРОМ, НА НИОБИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2012 М. Д. Веденяпина, Д. А. Борисова, А. А. Веденяпин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский просп. 47, Москва 119991, Россия

Аннотация. В настоящей работе было изучено электрохимическое поведение натрия диклофенака на алмазном электроде, допированном бором, на ниобиевой подложке методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии. Установлены области потенциалов и механизм электрохимического окисления натрия диклофенака. Показано, что метод циклической вольтамперометрии может быть использован для количественного определения натрия диклофенака в водных растворах.

Ключевые слова: натрия диклофенак, алмазный электрод, допированный бором, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует проблема очистки сточных вод от лекарственных препаратов, потребление которых ежегодно увеличивается. Неэффективность широко применяемых методов биологической очистки связана с подавляющим действием некоторых лекарств на микроорганизмы активного ила. Одним из таких препаратов является натриевая соль диклофенака (НДФ) — натрий [о-(2,6-дихлоранилин)фенил]ацетат — широко распространенное нестероидное противовоспалительное средство. В последнее время с целью очистки сточных вод от биологически активных веществ начали применяться электрохимические методы. В работах [1—3] показана возможность деградации НДФ в процессе электрохимического окисления на алмазных электродах, допированных бором и нанесенных на кремниевую и ниобиевую пластины. Однако детальное исследование этого процесса не проводилось. В связи с этим цель работы заключается в изучении поведения НДФ на алмазном электроде для выяснения механизма его окисления в широком интервале потенциалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали субстанцию диклофенака натрия фирмы CALBIOCHEM, безводный сульфат натрия и хлорную кислоту квалификации ЧДА. Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате ИРС-Compact, управляемом компью-

тером, в электрохимической стеклянной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод — алмазный электрод, допированный бором, на ниобиевой подложке (BDD/Nb — boron-doped diamond), предоставленный фирмой-производителем CONDIAS GmbH. Противозлектродом служила платиновая пластина, а электродом сравнения — хлорсеребрянный электрод с 3 М раствором KCl. Площадь поверхности BDD/Nb в этих измерениях была равна 1 см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) НДФ в 0.05 М растворе Na₂SO₄ концентрации 300 мг/л, полученные на BDD/Nb в интервале значений скорости сканирования потенциала (ν) 0.1—1.0 В/с. На полученных вольтамперограммах в интервале потенциалов $E = 0.0—2.3$ В имеются два хорошо выраженных отклика в области потенциалов $E = 1.0—1.05$ В и $E = 1.72—1.77$ В.

Алмазные электроды позволяют проводить электрохимические измерения в широком диапазоне потенциалов. Термодинамический стандартный потенциал образования молекулы кислорода равен 1.227 В (отн. СВЭ) [4]. Однако благодаря инертности алмазных электродов, разложение воды с образованием кислорода и гидроксил-радикалов, которые участвуют в непрямом окислении органических молекул, происходит при значительно более высоких анодных потенциалах (термодинамический стандартный потенциал образования гидроксил-радикалов 2.38 В отн. СВЭ [4]). Поэтому можно говорить о двух откликах НДФ на ЦВА

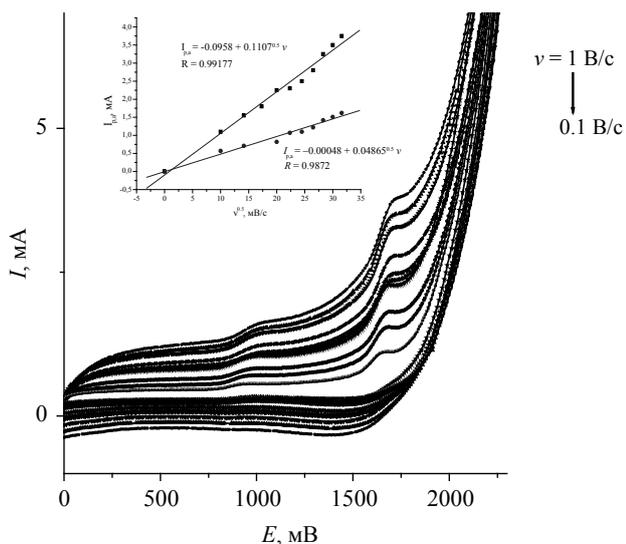


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы раствора натрия диклофенака в 0,05 М Na₂SO₄ (концентрация 300мг/л) на BDD/Nb, скорость сканирования потенциала: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0 В/с. Вставка — зависимость $I_{p,a}$ от скорости сканирования потенциала ν

(рис. 1): в области устойчивости воды (при $E = 1.0—1.05$ В и $E = 1.72—1.77$ В) и в области разложения воды (при $E = 2.4$ В).

Для экспериментальной оценки границ устойчивости воды на исследуемом электроде были получены ЦВА в среде 0.5 М HClO₄ при значениях $\nu = 0,1—1,0$ В/с (рис. 2). Было найдено, что в этих условиях наблюдаются анодные пики в области потенциалов $E = 1.85—1.92$ В и $E = 2.30—2.44$ В. Первый из этих пиков, согласно [4], можно отнести к существованию функциональных групп семихинонового характера. Второй пик соответствует процессу разложения воды с образованием молекул кислорода и гидроксил-радикалов. Таким образом, свойства исследуемого электрода соответствуют свойствам электрода, описанного в литературе. Потенциал разложения воды на BDD/Nb достигается при более высоких потенциалах по сравнению с потенциалами пиков на ЦВА рис. 1. Можно сделать вывод, что пик окисления поверхностных групп на BDD/Nb в растворе HClO₄ не может повлиять на вид ЦВА, приведенных на рис. 1, из-за своей малой интенсивности при значениях ν , равных или меньших 1.0 В/с.

При потенциалах ниже потенциала разложения воды за счет переноса электронов от анода возможно прямое окисление органических молекул [4]. По-видимому, наблюдающиеся при относитель-

но низких потенциалах отклики НДФ на приведенных ЦВА отражают процесс переноса электронов, активирующий молекулы НДФ, что позволяет проводить окисление диклофенака вплоть до его минерализации [1]. Вывод о существовании отклика на ЦВА раствора НДФ в области устойчивости воды был сделан ранее авторами [1], однако максимумы на ЦВА зарегистрированы не были. Приведенные же выше данные четко указывают на протекание двух реакций окисления НДФ в области устойчивости воды и определяют границы протекания этих процессов. Можно говорить о существовании двух механизмов окисления НДФ на исследуемом электроде: прямом при $E < 2$ В, и непрямым при потенциалах выше 2.4 В.

Для точного определения границ откликов НДФ в области устойчивости воды были получены дифференциальные формы ЦВА (рис. 3). На них максимумы отвечают наиболее быстрому росту тока на исходных ЦВА, а минимумы — максимальным токам отклика. Таким образом, было проведено уточнение положения обоих пиков на ЦВА, приведенных на рис. 1: определены значения токов пиков на ЦВА ($I_{p,a}$) и найдена зависимость $I_{p,a}$ от скорости сканирования потенциала ν (вставка на рис. 1). Установлено, что зависимость величин $I_{p,a}$ от ν описывается уравнением (1):

$$I_{p,a} = a + b \cdot \nu^{0.5}, \quad (1)$$

где a и b — константы.

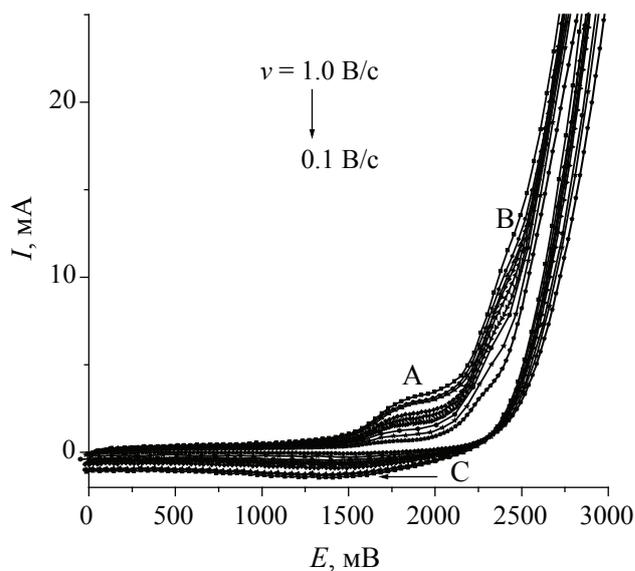


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы 0,05 М HClO₄ на BDD/Nb, скорости сканирования потенциала: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0 В/с

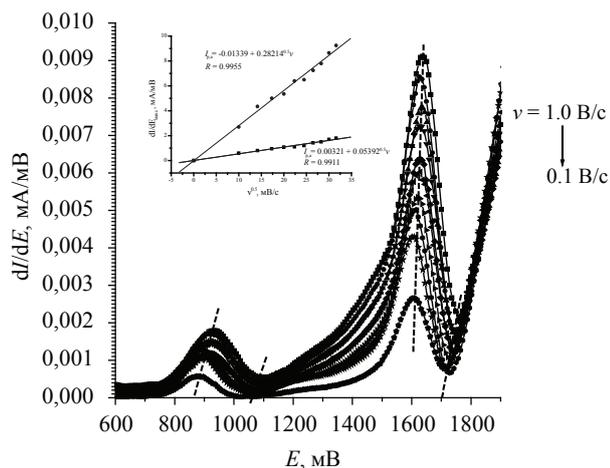


Рис. 3. Дифференциальная форма циклических вольтамперограмм натрия диклофенака в 0,05 М растворе Na_2SO_4 (концентрация 300 мг/л) на BDD/Nb, скорости сканирования потенциала: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0 В/с. Вставка — зависимость I_{pa} от скорости сканирования потенциала ν

Наблюдаемые отклики относятся к процессам анодного окисления НДФ, которые лимитируются скоростью диффузии молекул субстрата к поверхности электрода. Уравнением (1) описывается также зависимость величин максимумов на дифференциальных формах ЦВА (вставка на рис. 3).

Отклики на ЦВА раствора НДФ могут отражать окисление молекулы как по одному из ароматических ядер, так и по обоим сразу. Для решения этого вопроса были получены ЦВА растворов двух органических соединений, которые являются аналогами ароматических фрагментов молекулы НДФ: 2,6-дихлоранилина (ДХА) и 2-аминофенилуксусной кислоты (АФУ). Оказалось, что в области устойчивости воды на ЦВА ДХА при $\nu = 1$ В/с имеется три пика: при $E = 0.79, 1.06$ и 1.77 В. На ЦВА АФУ в этой области потенциалов наблюдаются два пика при $E = 0.75$ и 1.02 В. На ЦВА НДФ в этих же условиях пики находятся при потенциалах $E = 1.00$ и 1.77 В. Видно, что во всех случаях обнаруживаются пики в области 0.10—1.06 В. Это может отражать участие атома азота в переносе электрона в ходе прямого окисления этих соединений. При этом интенсивность пиков НДФ в несколько раз меньше, чем у ДХА и АФУ. Это может быть связано с тем, что в НДФ аминогруппа является замещенной, а в ДХА и АФУ — свободной. Этим же можно объяснить и отсутствие пика на ЦВА НДФ в области потенциалов $E = 0.75—0.79$ В. Процесс окисления НДФ при 1.77 В может быть сходным с окислением бензойной кислоты [5]. Следовательно, зарегистри-

рованные отклики на ЦВА НДФ могут относиться к процессам окисления по обоим ароматическим фрагментам его молекулы.

На рис. 4 приведены дифференциальные формы ЦВА раствора НДФ различной концентрации (c) на BDD/Nb в интервале потенциалов $E = 0—2.5$ В при $\nu = 1$ В/с. Найдено, что величины максимумов на этих кривых при $E = 1.6$ В линейно зависят от концентрации (вставка на рис. 4), согласно уравнению (2):

$$(dI/dE)_p = a_1 + b \cdot c, \quad (2)$$

где $a = -0.054$ мкВ/(см²·В) и $b = 0.0312$ мкА/(мг/л·см²·В).

Поэтому метод ЦВА может быть использован для количественного определения НДФ в водных растворах.

Использование техники квадратно-волновой вольтамперометрии показало, что на квадратно-волновых вольтамперограммах присутствует два четко выраженных пика окисления НДФ при $E = 0.9$ и 1.7 В (рис. 5), что хорошо согласуется с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии.

ВЫВОДЫ

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии показано, что в области устой-

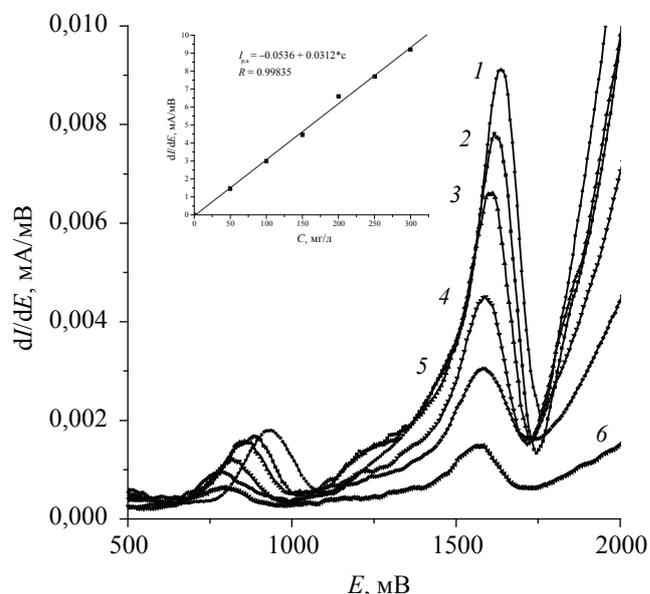


Рис. 4. Дифференциальная форма циклических вольтамперограмм натрия диклофенака в 0,05 М растворе Na_2SO_4 (1 — 300; 2 — 250; 3 — 200; 4 — 150; 5 — 100; 6 — 50 мг/л) на BDD/Nb при скорости сканирования потенциала 1.0 В/с. Вставка — зависимость токов максимумов от концентрации натрия диклофенака

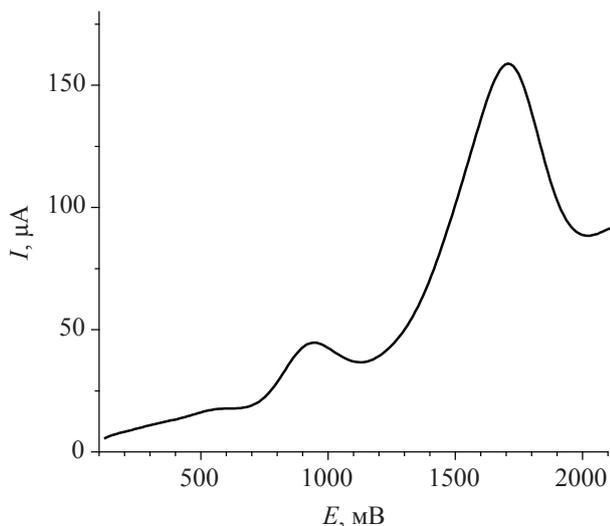


Рис. 5. Квадратно-волновая вольтамперограмма раствора натрия диклофенака в 0,05 М Na₂SO₄ (концентрация 300 мг/л) на BDD/Nb, частота импульсов 40 Гц, амплитуда импульсов 50 мВ, приращение потенциала 3,5 мВ

чивости воды существует два отклика электрохимического окисления натрия диклофенака на BDD/Nb.

Метод циклической вольтамперометрии может быть использован для количественного определения натрия диклофенака в водных растворах.

Натрия диклофенак, в зависимости от потенциала электрода BDD/Nb, может окисляться как по механизму прямого окисления, так и по механизму непрямого окисления активными кислородсодержащими частицами.

Авторы благодарят фирму CONDIAS GmbH (ФРГ) за предоставленный алмазный электрод, допированный бором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu Z., Yining H., Huijuan L., et al. // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 54. P. 4172.
2. Brillas E., Garcia-Sergura S., Skoumal M., et al. // *Chemosphere*. 2010. V. 79. P. 505.
3. Веденяпина М. Д., Стрельцова Е. Д., Давишан Н. А. и др. // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. В. 2. С. 208.
4. Kapalka A., Foti G., Comminellis C. // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 53. P. 1954.
5. Montilla F., Michaud P.A., Morralon E., et al. // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. P. 3509.

Веденяпина Марина Дмитриевна — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; тел.: (499) 1355332, e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Борисова Дарья Андреевна — Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; тел.: (499) 1355332, e-mail: pestravkinada@yandex.ru

Веденяпин Альберт Александрович — д.х.н., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; тел.: (499) 1355332, e-mail: aav@ioc.ac.ru

Vedenyapina Marina D. — grand PhD (Chem.), leading scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; tel.: (499) 1355332, e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Borisova Daria A. — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; tel.: (499) 1355332, e-mail: pestravkinada@yandex.ru

Vedenyapin Albert A. — grand PhD (Chem.), professor, main scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; tel.: (499) 1355332, e-mail: aav@ioc.ac.ru