

March 2024

REACTIVITY CHARACTERISTICS OF SODIUM PERCARBONATE BY THE WET METHOD

Mohichehra KHAKNAZAROVA

Shakhrisabz branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute , Shakhrisabz, Uzbekistan,
mohichehra.92@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

Recommended Citation

KHAKNAZAROVA, Mohichehra (2024) "REACTIVITY CHARACTERISTICS OF SODIUM PERCARBONATE BY THE WET METHOD," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2023: No. 2, Article 3.

DOI: 10.34920/cce202323

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2023/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

REACTIVITY CHARACTERISTICS OF SODIUM PERCARBONATE BY THE WET METHOD

Mohichehra KHAKNAZAROVA (mohichehra.92@mail.ru)
Shakhrisabz branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute, Shakhrisabz, Uzbekistan

The purpose of the study is synthesis and reaction ability of sodium percarbonate obtained by the wet method. The sodium percarbonate obtained on the basis of soda ash produced by JV LLC "Kungradskiy soda zavod". The conditions for the formation of superoxide in aqueous solutions of sodium percarbonate and the influencing factors on the process of decomposition of sodium percarbonate to superoxide have been studied. The main influencing factors, temperature, solution environment, pH value, concentration, solution exposure time, reagents, etc. and their optimal values for superoxide formation in sodium percarbonate solution are indicated.

Keywords: sodium percarbonate, superoxide, radical anion, hydroxyl radical, peroxy monocarbonate, peroxosolvate, bicarbonate-activated peroxide, chromatography, anisole, phenol

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРКАРБОНАТА НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МОКРЫМ МЕТОДОМ

Мохичехра ХАКНАЗАРОВА (mohichehra.92@mail.ru)
Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института, Шахрисабз, Узбекистан

Цель исследования - синтез перкарбоната натрия мокрым методом, изучение его реакционных свойств. Перкарбонат натрия получен на основе кальцинированной соды производства СП ООО «Кунградский содовый завод». Исследованы условия образования супероксида в водных растворах перкарбоната натрия и влияющие факторы на процесс разложения перкарбоната натрия до супероксида. Указаны основные влияющие факторы, температура, среда раствора, значение pH, концентрация, время выдержки раствора, реагенты и др. и их оптимальные значения на образование супероксида в растворе перкарбоната натрия.

Ключевые слова: перкарбонат натрия, супероксид, анион-радикал, гидроксильный радикал, пероксимоникарбонат, пероксосольват, активированный бикарбонатом пероксид, хроматография, анизол, фенол

HO'L USULDA OLINGAN NATRIY PERKARBONATNING REAKSION XUSUSIYATLARI

Mohichehra HAQNAZAROVA (mohichehra.92@mail.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti Shahrisabz filiali, Shahrisabz, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi - nam usulda olingan natriy perkarbonatning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganishdir. Asosan "O'ng'iroi soda zavodi" MChJ QK tomonidan ishlab chiqarilgan soda asosida olingan natriy perkarbonatning reaktivligi o'rganilgan. Natriy perkarbonatning suvli eritmalarida superoksid hosil bo'lish sharoitlari va natriy perkarbonatning superoksidga parchalanish jarayoniga ta'sir etuvchi omillar, harorat, eritma muhiti, pH qiymati, konsentratsiya, eritmaning ta'sir qilish vaqti, reagentlar va boshqalar ko'rsatilgan. va natriy perkarbonat eritmasida superoksid hosil qilish uchun ularning optimal qiymatlari.

Kalit so'zlar: natriy perkarbonat, superoksid, radikal anion, gidroksil radikal, peroksimonokarbonat, peroksosolvat, bikarbonat bilan faollashtirilgan peroksid, xromatografiya, anizol, fenol

DOI: 10.34920/cee202323

Введение

Синтез, изучение строения и свойств перкарбоната натрия представляет, как теоретический, так и практический интерес в Узбекистане. Для организации производства пероксосольвата карбоната натрия в нашей Республике производятся кальцинированная сода в СП ООО «Кунградский содовый завод» пригодного для получения перкарбоната натрия. Кроме перкарбоната натрия можно организовать и другие пероксосоединения неорганических солей. Особое место занимают такие соединения, как на ряду с перкарбонатом пербораты, персульфаты, перфосфаты и др., в том числе и некоторые органические перекиси. Пероксосоединения могут существовать в форме истинных соединений, со-

ответствующих молекулярной формуле соединения и аддуктов молекулярного присоединения пероксида водорода. Истинные пероксосоединения в отличие от аддуктов обладают устойчивой структурой, высоким содержанием кислорода и длительным сроком хранения.

Настоящая работа посвящена синтезу перкарбоната натрия мокрым методом, изучению его реакционных свойств.

Перкарбонат натрия является твердым носителем пероксида водорода [1, 2]. Он относительно недорог по сравнению с водным раствором H_2O_2 , безопасен при транспортировке, имеет малый вес, и он считается экологически чистым средством, которое содержится во многих моющих средствах. Как

и в случае пероксида, активированного бикарбонатом, катализатор на основе переходного металла не требуется; однако было обнаружено, что при определенных условиях можно использовать дополнительные катализаторы или химические реагенты. Таким образом, системы перкарбоната натрия потенциально имеют преимущество перед концентрированной H_2O_2 , пероксидом активированным бикарбонатом и концентрированными щелочами активированным персульфатом для некоторых применений.

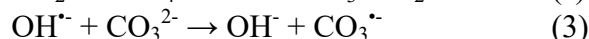
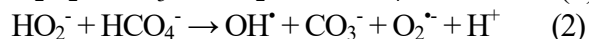
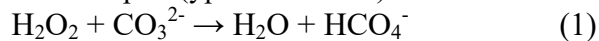
Проведено небольшое количество исследований систем перкарбоната натрия, особенно в отношении генерируемых реакционно-способных частиц и потенциальных механизмов реакции. Однако из-за схожести систем активированным бикарбонатом пероксида может послужить основой для исследования перкарбоната натрия. Последние исследования показали, что активированный бикарбонатом пероксид может разлагать органические красители, хлорфенолы, алкены и амины [3-5]. Большая часть исследований была сосредоточена на образовании пероксимоникарбоната (HCO_4^-), слабого окислителя, как вещества, ответственного за разложение загрязняющих веществ [3, 4, 6, 7]. При использовании наночастиц золота для исследования разложения HCO_4^- обнаружили, что синглетный кислород (1O_2) и супероксид являются основными продуктами разложения. Однако авторы [5] пришли к выводу, указывая на $O_2^{\cdot-}$ являющейся формой кислорода, присутствующей в системе и что не синглетный кислород, а супероксид был активным веществом, образующимся в активированном бикарбонатом пероксиде, ссылаясь на слабый окислительно-восстановительный потенциал пероксимоникарбоната. HCO_4^- с более медленной скоростью разлагает метиленовый синий по сравнению с реакцией активированного бикарбонатом пероксида с нитротетразолием хлорида синего.

Подобно активированному бикарбонатом пероксида, порошкообразный перкарбонат натрия, в водных растворах, при разложении образуют активные формы кислорода. Водные растворы перкарбоната натрия более щелочные ($pH = 10-11$), а растворы активированные бикарбонатом пероксида

($pH = 6-7$). Реакции, катализируемые основаниями, могут разлагать некоторые загрязняющие вещества быстрее и эффективнее, чем системы, работающие при нейтральном или низком pH . Поэтому авторы [8] выдвинули гипотезу о том, что основность растворов перкарбоната натрия может ускорить разложение загрязняющих веществ.

Водные растворы перкарбоната натрия эффективны при разложении полициклических ароматических углеводородов и боевых отравляющих веществ [2, 9-11]. В целом перкарбонат натрия оказался не таким эффективным, как катализируемая перекись водорода в разложении полициклических ароматических углеводородов; однако он более эффективно разлагает полициклические ароматические углеводороды при более низких температурах, он более эффективно разлагает подвижные полициклические углеводороды и лучше разлагает антрацен и фенатрен, чем катализируемая перекись водорода [2, 9]. Помимо полициклических ароматических углеводородов, исследователи [10] обнаружили, что комбинация перкарбоната натрия с тетраацетилэтилендиамином (ТАЭД) приводит к образованию перуксусной кислоты, сильного окислителя, способного разлагать боевые отравляющие вещества (зоман, иприт и нервнопаралитические вещества).

Исследователи [3, 4] представили доказательства образования HCO_4^- в растворах активированных бикарбонатом пероксида. Основываясь на их исследовании $O_2^{\cdot-}$ образуется как продукт разложения HCO_4^- и HO_2^- , особенно при pH выше 10,5. Был предложен следующий механизм разложения перкарбоната натрия (уравнение 1-3):



Цель этого исследования заключалась также в выяснении механизма реакции разложения перкарбоната натрия и определении возможности образования супероксида.

Методы исследования

Сущность способа получения карбонатного пероксосоединения заключается во взаимодействии водных растворов карбона-

та натрия и водных растворов пероксида водорода.

Согласно методике Ризенфольда и Рейнхольда, истинное пероксосоединение на холоде ($<5\text{ }^{\circ}\text{C}$) выделяет йод. Полученное по предложенному нами способу соединение перкарбоната натрия выделяет йод на холоде, а в контрольном опыте (раствор пероксида водорода с карбонатом натрия) на холоде йод не выделяет.

Анализ концентрации супероксида проводился по методу, представленному в литературе [5].

Все реакции проводили по три раза при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, если не указано иное. Температуру контролировали с помощью водяной бани, продолжительность экспериментов более 30 мин, кроме случаев, связанных с влиянием температуры на процесс. Образцы удаляли из реакторов в определенное время. Параллельно проводили контрольные реакции с использованием бидистиллированной воды без реакционноспособных химических реагентов. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре «UV/VIS SPECTROPHOTOMETER» при длине волны 530 нм. Для контроля pH использовали pH-метр METTLER TOLEDO «FiveEasy pH/mV».

Нитротетразолий хлорид синий вступает в реакцию с радикалом гидроксида, а также с супероксидом поэтому было необходимо определить реакционную способность HO^{\cdot} в растворе перкарбоната натрия. Нитробензол использовали в качестве пробного соединения для исследования присутствия радикала гидрокси группы ($k_{\text{HO}^{\cdot}} = 3,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) [12]. 30 мл 1 mM раствора нитробензола добавляли к раствору перкарбоната натрия с концентрацией 0,25 моль/л, 0,5 моль/л, 0,75 моль/л и 1,0 моль/л. Каждую реакцию проводили по четыре раза в боросиликатных флаконах объемом 40 мл, закрытых пробками из тефлона. Аликвоты экстрагировали циклогексаном, а экстракты анализировали с использованием хромато-масс-спектрометра «Agilent Technology» GC/MS AT 5973N с пламенно-ионизационным детектором с применением капиллярной колонки размером $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$ с 5% фенилметилсилоксаном при температуре инжектора $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, при программировании температуры термоста-та колонки от 150 до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, начальное время 1

мин, начальная температура $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, конечная температура $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорость $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

В качестве дополнительных окислительных проб использовали анизол ($k_{\text{HO}^{\cdot}} = 2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$) и фенол ($k_{\text{HO}^{\cdot}} = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$) [12]. Экспериментальная процедура для анизола аналогична процедуре для нитробензола, за исключением того, что использовали 0,25 моль/л раствор перкарбоната натрия и реакции проводили с трехкратным повторением. Аликвоты экстрагировали циклогексаном и экстракты анализировали с помощью ГХ. Условия программы включали температуру инжектора $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, температуру детектора $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, начальное время 1 мин, конечное время 0 мин, начальную температуру $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, конечную температуру $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорость $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Эксперименты с использованием фенола в качестве окислительной пробы проводились в литровых колбах из пирекса с 0,25 моль/л раствором перкарбоната натрия и 0,5 моль/л раствором фенола. Образцы по 30 мл отбирали с 5 минутными интервалами и подкисляли 0,05 мл соляной кислоты, чтобы снизить pH ниже pKa равного 9,5.

Остаточный фенол анализировали с использованием толуольных экстрактов, экстракты анализировали с использованием хромато-масс-спектрометра.

Влияние pH на образование супероксида исследовали как для определения характеристик реакционной способности, так и для подтверждения того, что $\text{O}_2^{\cdot-}$ образуется при pH ниже 5 без присутствия аниона гидропероксида (HO_2^{\cdot}). Растворы с различными концентрациями моно-, двух- и трехосновного натрий-фосфатного буфера и 0,05 mM нитротетразолия хлорида синего готовили таким образом, что после добавления буферного раствора к твердому 0,25 моль/л перкарбонату натрия достигался желаемый pH. Водные растворы гидроксида натрия или серной кислоты использовали в буферных растворах по мере необходимости для достижения необходимого начального pH. Реакции проводили в 50-мл колбах Pyrex, а образцы объемом 1 мл отбирали в определенные моменты времени. Исследуемый режим pH был 4, 7, 9, 10,6 (без буфера), 11 и 13. Было проведено пять повторов для pH = 4.

Анализ концентрации супероксида проводился по методу, представленному литературе [5]. Нитротетразолий хлорид синий использовали в качестве индикатора супероксида, а образование $O_2^{\cdot -}$ анализировали с помощью спектрофотометрии в видимой области спектра при 530 нм [13]. Реакции проводили во флаконах из пирекса объемом 100 мл, если не указано иное. Растворы, содержащие 0,30 мМ и 0,05 мМ нитротетразолий хлорид синего, разбавляли бидистиллированной водой в соотношении 1:3 и 1:2 соответственно, чтобы поддерживать оптическую плотность менее 1,00. Стандарт был подготовлен в соответствии с [14-15] для определения молярности супероксида. Стандартные растворы готовили с использованием 0,30 мМ и 0,05 мМ нитротетразолий хлорид синего и разбавляли с ДМСО для спектрофотометрического анализа.

Концентрации перкарбоната натрия 0,25 моль/л, 0,5 моль/л, 0,75 моль/л и 1,0 моль/л были проанализированы на образование супероксида. Оценивали шесть повторов и отбирали аликвоты по 0,5 мл с 5 минутными интервалами в течение 60 минут. Аликвоты анализировали на концентрацию супероксида, используя реакцию с 0,30 мМ нитротетразолий хлорид синего.

Стабильность супероксида в растворе исследовали путем измерения концентрации супероксида в шести образцах в течение 5 суток. К твердому перкарбонату натрия добавляли бидистиллированную воду. Образцы водного 0,25 моль/л раствора перкарбоната натрия объемом 1 мл собирали каждые 12 часов и объединяли с 1 мл 0,10 мМ раствора нитротетразолия хлорида синего, который оставляли для реакции на 3 часа. Предварительные исследования определили 3-часовую временную точку как точку максимального поглощения.

Готовили растворы 0,25 моль/л перкарбоната натрия и 0,05 мМ нитротетразолия хлорида синего и проводили реакции четыре раза при температурах 20, 30, 40 и 50 °С. Температуру поддерживали на водяной бане. Образцы объемом один миллилитр отбирали каждые 2 минуты в течение 16 минут и анализировали на наличие супероксида.

Реакции проводили во флаконах из пирекса объемом 100 мл с использованием 0,25 моль/л раствора перкарбоната натрия.

Образовавшуюся H_2O_2 анализировали колориметрическим анализом с использованием реагента $TiSO_4$ [16]. Аликвоты по 1 мл образцов реакционного и контрольного растворов отбирали в выбранные моменты времени и добавляли к раствору $TiSO_4$ в соотношении 1:1 и разбавляли 40 мл бидистиллированной водой для спектрофотометрического анализа.

Стабильность перекиси водорода в 0,25 моль/л растворе перкарбоната натрия исследовали в течение 5 суток. Было проведено шесть экспериментов, и аликвоты отбирались каждые 12 часов для анализа перекиси водорода с помощью колориметрического проявления и спектрофотометрии в видимом диапазоне при 450 нм.

Концентрации перкарбоната натрия 0,25 моль/л, 0,5 моль/л и 1 моль/л были проанализированы на образование H_2O_2 . Аликвоты по 1 мл собирали с 5-минутными интервалами в течение 60 минут, и аликвоты анализировали на перекись водорода колориметрическим проявлением и анализировали с помощью спектрофотометрии в видимой области спектра при 450 нм.

Электронно-спиновый резонанс (ЭПР) использовали для выяснения присутствия радикалов в водной 0,25 моль/л растворе перкарбоната натрия (рН = 10,6). ЭПР проводили на спектрометре Bruker 6/1. Программа соответствовала описанной [17]. Обнаружение радикалов проводили с помощью спиновой ловушки N-оксида 5,5-диметил-1-пирролина (ДМПО). К твердому перкарбонату натрия добавляли 3 мл раствора 0,18 моль/л ДМПО и оставляли реагировать на 1 мин при рН = 10,6. Затем раствор удаляли, фильтровали через фильтр 0,22 мкм и вводили в ячейку для водного образца. WinSim 2002 использовался для моделирования спектров ЭПР.

Результаты и обсуждение

Нитробензол (1 мМ) использовали в качестве зонда гидроксильного радикала в присутствии 0,25 моль/л, 0,5 моль/л, 0,75 моль/л и 1,0 моль/л перкарбоната натрия. Не было никаких признаков разложения нитробензола в этом диапазоне концентраций (рис. 1).

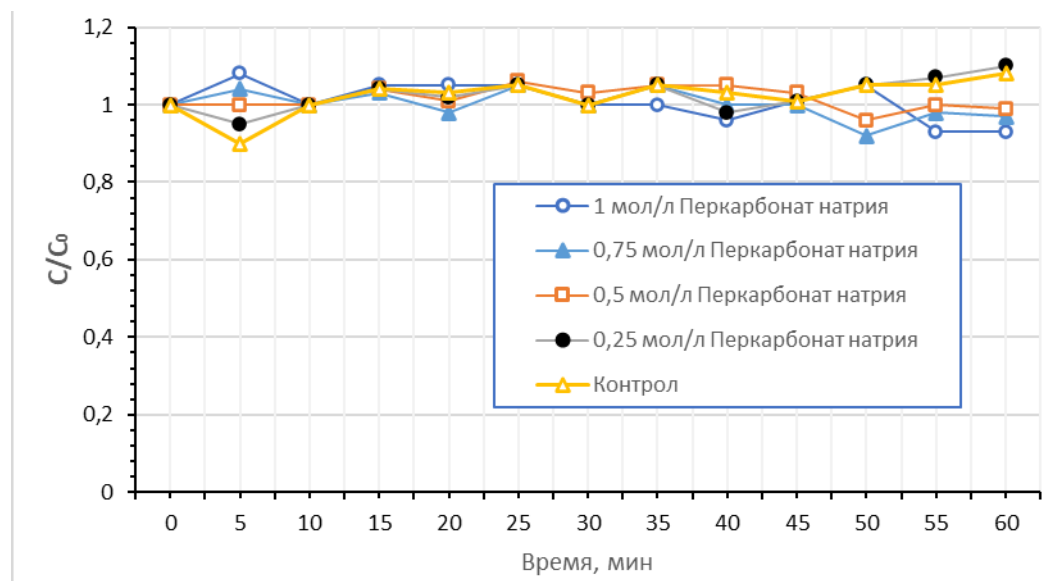


Рисунок 1. Разложение 1 мМ нитробензола в 0,25 моль/л, 0,5 моль/л, 0,75 моль/л и 1,0 моль/л водных растворах перкарбоната натрия.

Дополнительный эксперименты проводили с использованием 0,25 М перкарбоната натрия и проб слабого оксиданта анизолола (1 мМ) и фенола (0,5 мМ). Результаты экспериментов для анизолола, показанные на рисунке 2, не демонстрируют признаков разложения соединения пробы.

Результаты показывают, что существует незначительная реакционная способность гидроксильного радикала или других окислителей, таких как пероксимонарбо-

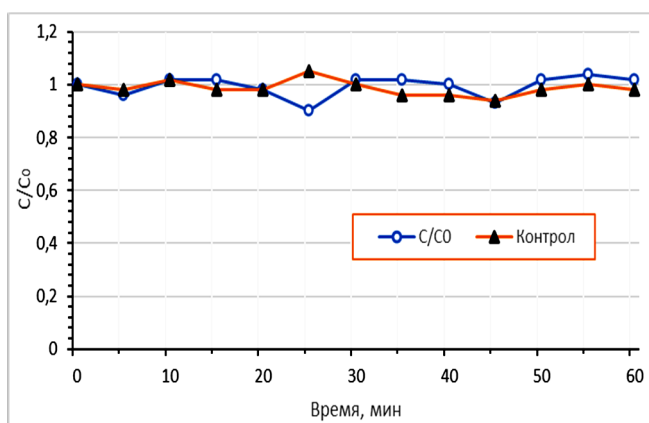


Рисунок 2. Разложение 1 мМ анизолола в 0,25 моль/л водном растворе перкарбоната натрия.

нат (HCO_4^-), в водном растворе перкарбоната натрия. Несмотря на низкую константу скорости второго порядка карбоната ($k_{\text{НО}\cdot} = 3,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по сравнению с пробными соединениями нитробензолом и анизолом, ожидалось, что радикал гидроксида будет поглощаться CO_3^- (уравнение 3) из-за значительно высокой концентрации CO_3^- . С двумя

сильными кольцевыми активаторами фенол легко окисляется; однако в присутствии перкарбоната натрия он не окислялся (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии даже слабых окислителей в водном растворе перкарбоната натрия. Несмотря на более высокую концентрацию фенола по сравнению с нитробензолом и анизолом (1 мМ), окисления не наблюдалось. Рисунок 3 подтверждает, что растворы перкарбоната натрия обладают минимальным потенциалом окисления органических соединений.

Влияние pH на образование супероксида указывает на то, что концентрация супероксида значительно возрастает выше pKa перкарбоната натрия (pH=10,6), но мини-

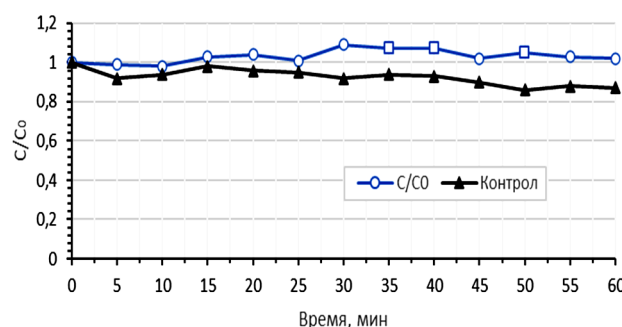


Рисунок 3. Разложение 0,5 мМ катехола в 0,25 М водном растворе перкарбоната натрия.

мально больше, чем в контроле ниже pKa и тем более ниже pH=5 (рис. 4, 5, и 6). Доля HO_2^- по отношению к перекиси водорода увеличивается в концентрации по мере увеличения pH и пренебрежимо мала при pH

ниже 5, что подтверждает механизм, предложенный в уравнении 2, где супероксид является продуктом окисления HO_2^- . Высокие концентрации ковалентной и ионной силы могут снизить константы равновесия [18]. Следовательно, эффективная pK_a гидропероксида может отличаться от 11,8 и может быть ближе к 10,6 из-за высокой ионной силы водного раствора перкарбоната натрия.

В реакционной системе, содержащей перкарбонат натрия и ДМПО, обнаружено два радикала. Первый радикал был идентифицирован как ДМПО-ОН с константами

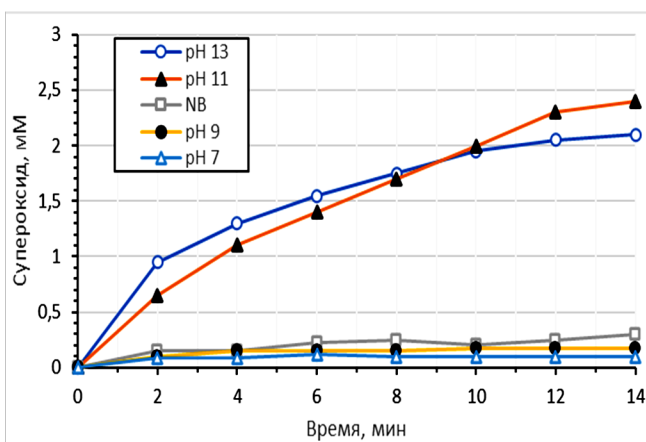


Рисунок 4. Влияние pH на образование супероксида в 0,25 моль/л водном растворе перкарбоната натрия: pH = 13, 11, 10,6 (без буфера), 9 и 7.

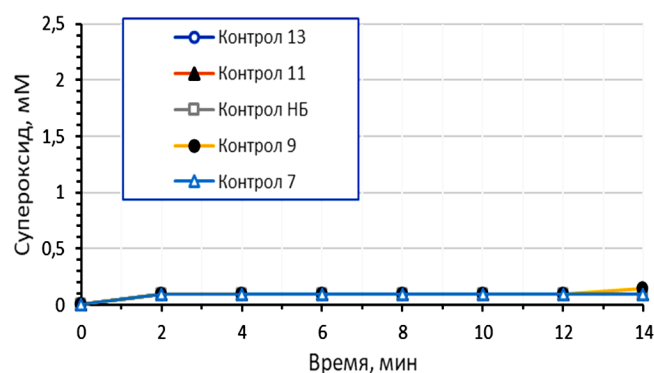


Рисунок 5. Контроль влияния pH на выработку супероксида: pH = 13, 11, 10,6 (без буфера), 9 и 7.

сверхтонкого расщепления $A_N = 14,9$ Г и $A_H = 14,8$ Г (рис. 7). Сигнал, отнесенный ко второму радикалу, характеризовался малой интенсивностью и большими значениями ширины линии.

Сделано предположение, что в исследуемой реакции присутствуют либо аддукты ДМПО-ОН и ДМПО-ООН, либо ДМПО-ОН и ДМПО-ОСО₂. Смоделированные спектры

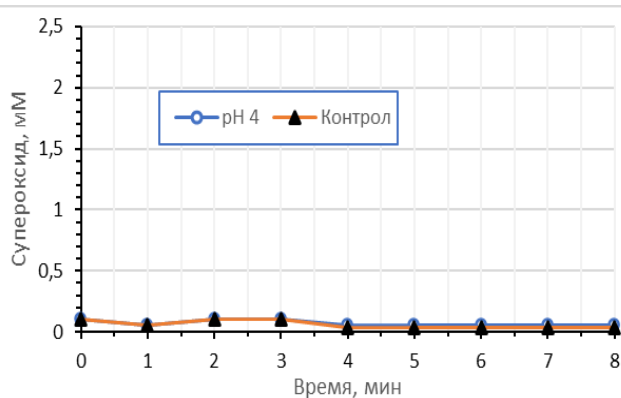


Рисунок 6. Влияние pH на образование супероксида в 0,25 моль/л водном растворе перкарбоната натрия при pH 4.

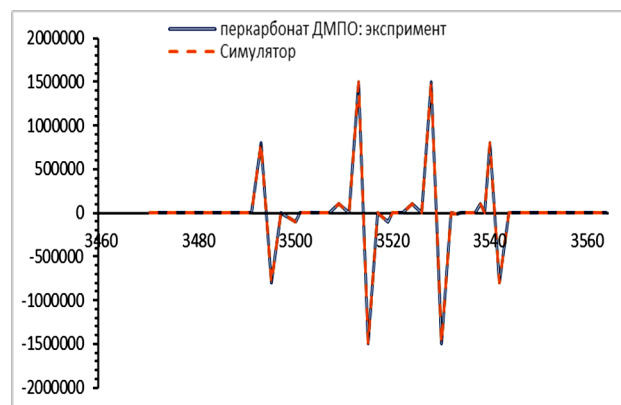


Рисунок 7. Спектры ЭПР: экспериментальные и смоделированные результаты.

ЭПР, которые лучше всего соответствуют экспериментальным спектрам, включали аддукты ДМПО-ОН и ДМПО-ОСО₂ на основе смоделированных констант сверхтонкого расщепления ($A_N=14,32$ Г, $A_{\beta-H}=10,68$ Г и $A_{\gamma-H}=1,37$ Г) [19] и коэффициент корреляции Спирмена ($R=0,99$) (рис. 7). В некоторых исследованиях наблюдалось присутствие карбонатного радикала в системах перкарбонат- H_2O_2 , хотя обнаружение аддукта ДМПО-ОСО₂ представляет собой проблему [19-21]. Было обнаружено, аддукты ДМПО-ООН и ДМПО-ОСО₂ нестабильны в водных растворах и разлагаются до ДМПО-ОН. Скорость реакции между ДМПО и супероксидом на несколько порядков ниже ($10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), чем скорость реакции между карбонатным радикалом и ДМПО ($2,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) [20] или гидроксильный радикал и ДМПО ($3,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), что может объяснить отсутствие аддукт ДМПО-ООН ($6,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) [22, 23] в реакционной системе ДМПО-ОН, скорее всего, является продуктом разложения ДМПО-ОСО₂ в результате одноэлектронного окисления ДМПО и/или гидролиза ДМПО-ОСО₂ [20]. Ра-

нее было подтверждено, благодаря отсутствию реакции между нитробензолом и гидроксильным радикалом, гидроксильные радикалы поглощаются присутствием высокой концентрации карбоната и образуют карбонатных радикалов в системе (уравнение 3). Результаты на рисунке 7 показывают, что обнаруженный аддукт DMPO-OH, продукт разложения DMPO-OSO₂ и DMPO-OOH, и не образуется прямого присоединения гидроксильного радикала к DMPO в присутствии высоких концентраций CO₃²⁻.

Предыдущие эксперименты предполагают, что H₂O₂ реагирует с CO₃²⁻ с образованием HCO₄⁻, а разложение HCO₂⁻ в сочетании с HCO₄⁻ приводит к образованию супероксида, что подтверждает уравнения 1 и 2. Кроме того, образование H₂O₂ остается постоянным в течение часа и увеличивается со скоростью 0,6 моль/л на моль перкарбоната натрия (R₂ = 0,99) (рис. 8), а образование супероксида следует за образованием перекиси водорода и остается постоянной в течение часа.

Водный 0,25 моль/л раствор перкарбоната натрия контролировали с образованием H₂O₂ в течение 5 суток (рис. 9).

Концентрация перекиси водорода быстро увеличивалась в течение первых 12 часов и достигала пиковой концентрации 33

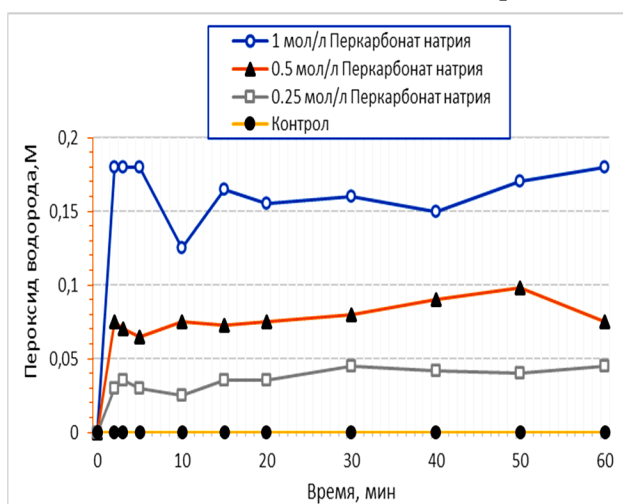


Рисунок 8. Генерация перекиси водорода за 60-минутный период времени (0,25 моль/л, 0,5 моль/л, 1,0 моль/л перкарбоната натрия и контроль).

мМ через 24 часа, а затем неуклонно снижалась между 1 и 2,5 суток. Концентрация перекиси водорода оставалась относительно

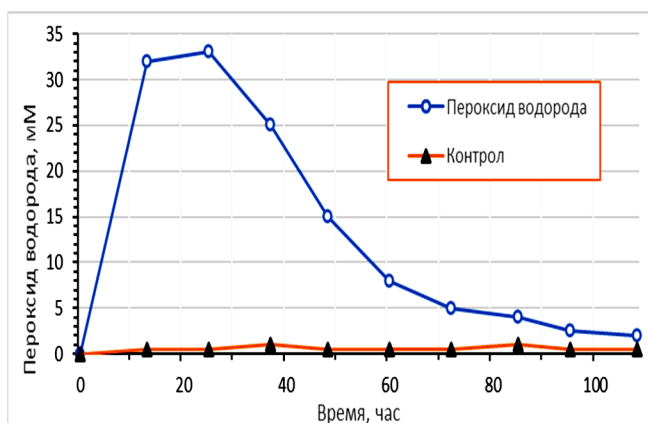


Рисунок 9. Образование перекиси водорода в течение 5 суток в водном 0,25 моль/л растворе перкарбоната натрия.

постоянной в течение суток, и из рисунка 8 можно предположить, что почти пиковая концентрация была достигнута в течение нескольких минут после перемешивания и была постоянной в течение первой сутки.

Образование супероксида (рис. 10) была аналогична образованию H₂O₂, представленной на рис. 9. Максимальные значения 3,9 мМ было достигнуто в течение пол суток и снизилось только на 0,4 мМ к первой сутки. Почти линейное снижение произошло через 24 часа, несмотря на более быстрое снижение H₂O₂ через 2,5 суток (рис. 9).

Водные растворы с концентрацией 0,25, 0,5, 0,75 и 1,0 М перкарбоната натрия, анализировали в течение каждого часа (рис. 11).

Выделение супероксида увеличивалось по мере увеличения концентрации перкарбоната натрия. На основании данных, представленных на рисунке 8, концентрация

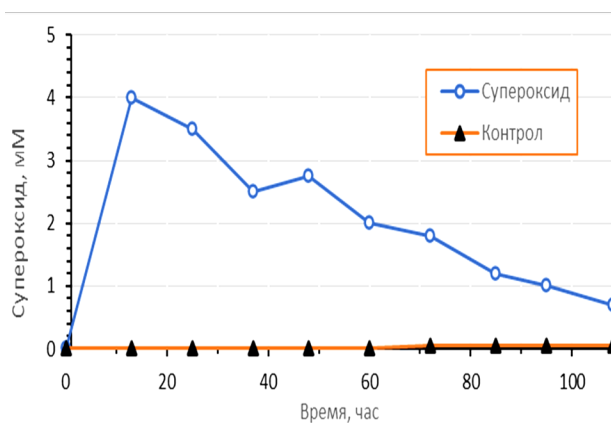


Рисунок 10. Образование супероксида за период времени 5 суток с использованием 0,25 моль/л перкарбоната натрия.

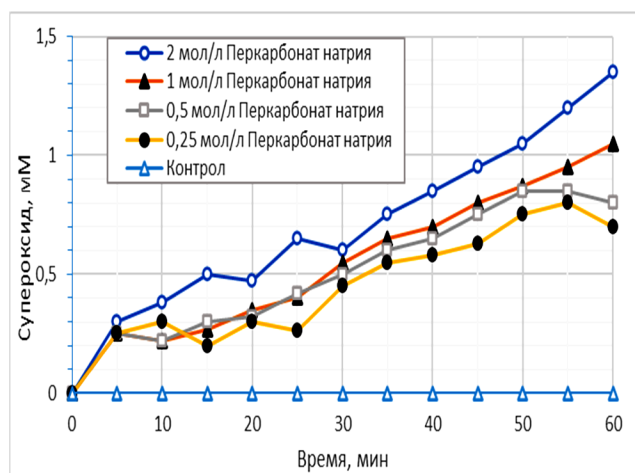


Рисунок 11. Влияние концентрации на образование супероксида в течение часа (0,25 моль/л, 0,5 моль/л, 0,75 моль/л, 1,0 моль/л и контроль).

H_2O_2 также увеличивалась с увеличением концентрации перкарбоната натрия. На основании данных, представленных на рисунке 8, и сходства между рисунками 9 и 10 можно сделать вывод, что увеличение концентрации супероксида, связано с увеличением H_2O_2 . Температуру меняли через 10 градусов от 20 °С до 50 °С (рис. 12).

Эксперимент проводился в течение 16 минут с использованием 0,25 моль/л водного

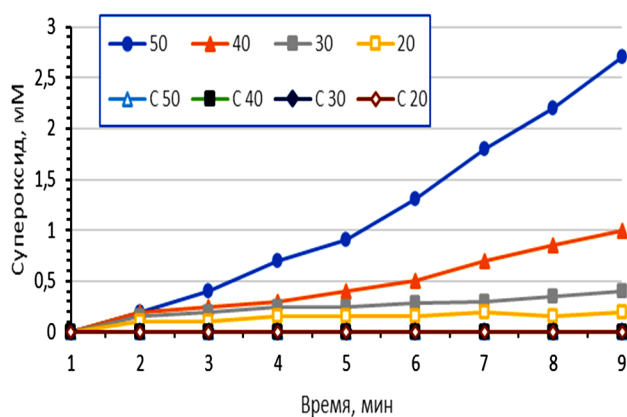


Рисунок 12. Влияние температуры на образование супероксида в течение 16-минутного периода времени с использованием 0,25 моль/л перкарбоната натрия (50°С, 40°С, 30°С, 20°С и контроль).

раствора перкарбоната натрия. Скорость образования супероксида увеличивалась с повышением температуры, с увеличением скорости растворения перкарбоната натрия. Скорость образования супероксида значительно увеличилась между 30 °С и 50 °С.

Каталитическое разложение перкарбоната натрия может обеспечить экономич-

ный способ получения анион-радикала супероксида ($O_2^{\cdot-}$). Результаты исследования показывают, что $O_2^{\cdot-}$ образуется в процессах окисления, таких как катализируемое разложение пероксида водорода и активированный персульфат, хотя ранее считалось, что такие системы генерируют в основном гидроксильный радикал (HO^{\cdot}). Супероксид, образующийся в этих системах, отвечает за восстановление хлоралканов, жидкостей неводной фазы и сорбированных загрязняющих веществ, которые не вступают в реакцию с гидроксильным радикалом. Предложен механизм образования $O_2^{\cdot-}$ в водных растворах перкарбоната натрия: перекись водорода катализируется карбонатом, приводит к образованию гидроперокси (HO_2^{\cdot}) и пероксимоникарбоната ($HCO_4^{\cdot-}$). Реакция между HO_2^{\cdot} и $HCO_4^{\cdot-}$ дает реакционноспособные соединения OH^{\cdot} , $CO_3^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$ и CO_3^{\cdot} . Судя по разложению пробного соединения, в системе не было обнаружено никаких признаков реакционноспособных окислителей. Однако $O_2^{\cdot-}$ и H_2O_2 были обнаружены и оставались в системе в течение 5 суток. Анализ pH показал, что также присутствует HO_2^{\cdot} . Электронно-спиновый резонанс (ЭПР) подтвердил наличие OH^{\cdot} и CO_3^{\cdot} . Дальнейший анализ водного раствора перкарбоната натрия показал, что концентрации $O_2^{\cdot-}$ и H_2O_2 увеличивались с увеличением концентрации перкарбоната натрия. Концентрация супероксида увеличивалась с повышением температуры.

Заключение

Исследован механизм образования супероксида, помимо общих характеристик реакционной способности в водных растворах перкарбоната натрия. Соединения-зонды, влияние pH и СОЭ использовали для выяснения механизма реакции растворения перкарбоната натрия, образующихся продуктов разложения и образования реакционноспособных частиц, ответственных за разложение соединения-зонда. Окисления исследуемых соединений нитробензола, анизола и фенола не обнаружено, что указывает на отсутствие в системе реакционноспособных окислителей. Супероксид был обнаружен в системе с соединением-зондом нитротетра-

золия хлорида синего. Аддукты ДМПО-ОН и ДМПО-ОСО₂ были обнаружены с помощью анализа СОЭ. Основываясь на отсутствии реактивных окислителей в системе и предыдущих исследованиях [20], аддукт ДМПО-ОН, вероятно, был продуктом разложения ДМПО-ОСО₂ и отсутствовал в системе до добавления ДМПО из-за поглощения из СО₃⁻. Из анализа рН при образовании супероксида выяснилось, что концентрация О₂⁻ увеличивалась с увеличением рН, особенно выше рКа перкарбоната натрия (рН=10,6) и не обнаруживалась ниже рН=5. Эти результаты позволяют предположить, что образование супероксида результат разложение НО₂⁻. Присутствие Н₂О₂ также было обнаружено в водном растворе перкарбоната натрия, и сходство данных между Н₂О₂ и О₂⁻ указывает на то, что разложение Н₂О₂, вероятно, бы-

ло предшественником образования супероксида. Исследование, представленное в этой статье, предоставляет существенные доказательства механизма, предложенного в уравнениях 1-3.

Были изучены характеристики реакционной способности супероксида в зависимости от стабильности, температуры и концентрации. Концентрация супероксида увеличивалась с повышением температуры, в результате увеличения скорости разложения. Было обнаружено, что О₂⁻ сохраняется в 0,25 моль/л растворе перкарбоната натрия более 5 суток, как и Н₂О₂. Концентрации О₂⁻ и Н₂О₂ увеличивались с увеличением концентрации перкарбоната натрия, и данные указывали на сходные тенденции, что снова свидетельствовало о том, что супероксид был продуктом разложения Н₂О₂.

REFERENCES

- Koukabi, N. Sodium Percarbonate: A Versatile Oxidizing Reagent. *Synlett*, 2010, 19, 2969-2970. DOI: 10.1055/s-0030-1258997
- De la Calle R.G., Gimeno O., Rivas J. Percarbonate as a Hydrogen Peroxide Carrier in Soil Remediation Processes. *Environ. Eng. Sci.*, 2012, 29 (10), 951-956. DOI: 10.1089/ees.2011.0237
- Yao H., Richardson D.E. Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(13), 3220-3221.
- Balagam B., Richardson D.E. The Mechanism of Carbon Dioxide Catalysis in the Hydrogen Peroxide N-Oxidation of Amines. *Inorg. Chem.*, 2008, 47(3), 1173-1178. DOI: 10.1021/ic701402h
- Xu A., Li X., Xiong H., Yin G. Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2011, 82, 1190-1195. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.066
- Bakhmutova-Albert E.V., Yao H., Denevan D.E., Richardson D.E. Kinetics and Mechanism of Peroxymonocarbonate Formation. *Inorg. Chem.*, 2010, 49(24), 11287-11296. DOI: 10.1021/ic1007389
- Lin J., Liu M. Singlet Oxygen Generated from the Decomposition of Peroxymonocarbonate and its Observation with Chemiluminescence method. *Spectrochim. Acta-Part A*, 2009, 72(1), 126-132. DOI: 10.1016/j.saa.2008.08.019
- Furman, O.S., Teel, A.L., Ahmad, M., Merker, M.C., and Watts, R.J. Effect of Basicity on Persulfate Reactivity. *J. Environ. Eng.*, 2011, 137(4), 241-247. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000323
- Cajal-Marinoso P., de la Calle R.G., Rivas F.J., Tuhkanen T. Impacts of Changing Operational Parameters of In Situ Chemical Oxidation (ISCO) on Removal of PAHs from Soil. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2012, 15(2), 429-436.
- Qi L., Zou Z., Cheng Z., Wang L., Zhou C. Treatment of chemical warfare agents by combined sodium percarbonate with tetraacetylenediamine solution. *Chem. Eng. J.*, 2013, 229, 197-205. DOI:10.1016/j.cej.2013.05.108
- Zhao D., Liao X., Yan X., Huling S.G., Chaia T., Tao, H. Effect and Mechanism of Persulfate Activated by Different Methods for PAHs Removal in Soil. *J. Hazard. Mater.*, 2013, 254-255, 228-235. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.056
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH•/•O-) In Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17(2), 513-886.
- Liu R.H., Fu S.Y., Zhan H.Y., Lucia L.A. General Spectroscopic Protocol to Obtain the Concentration of the Superoxide Anion Radical. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(20), 9331-9334. DOI:10.1021/ie9007826
- Aboul-Enein H.Y., Kladna A., Kruk I. Radical Scavenging Ability of Some Compounds Isolated from Piper Cubeba Towards Free Radicals. *J. Biolum. Chemilum.*, 2011, 26(3), 202-207. DOI: 10.1002/bio.1209
- Valentine J.S., Mikszal A.R., Sawyer D.T. Methods for the Study of Superoxide Chemistry in Non-aqueous Solution. *Meth. Enzymol.*, 1984, 105, 71-80.
- Cohen I.R., Purcell T.C. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with 8-Quinolinol. *Anal. Chem.*, 1967, 39(1), 131-132.
- Furman O., Laine D.F., Blumenfeld A., Teel A.L., Shimizu K., Cheng I.F., Watts R.J. Enhanced Reactivity of Superoxide in Water-Solid Matrices. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(5), 1528-1533.
- Reichert, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. New York, VCH Publishing, 1988. 647.
- Villamena F.A., Locigno E.J., Rockenbauer A., Hadad C.M., Zweier J.L. Theoretical and Experimental Studies of the Spin Trapping of Inorganic Radicals by 5,5 Dimethyl-1-Pyrroline N-Oxide (DMPO). 2. Carbonate Radical Anion. *J. Phys. Chem. A.*, 2007, 111(2), 384-391. DOI: 10.1021/jp065692d
- Alvarez M.N., Peluffo G., Folkes L., Wardman P., Radi R. () Reaction of the carbonate radical with the spin-trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide in chemical and cellular systems: Pulse radiolysis, electron paramagnetic resonance, and kinetic competition studies. *Free Radical Bio. Med.*, 2007, 43(11), 1523-1533. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2007.08.002
- Chen H., Lin L., Li H., Li J., Lin J.-M. Aggregation-Induced Structure Transition of Protein-Stabilized Zinc/Copper Nanoclusters for Amplified Chemiluminescence. *ACS Nano*, 2015, 9(2), 2173-2183. DOI: 10.1021/acsnano.5b00141
- Finkelstein E., Rosen G., Rauckman E.J. Spin Trapping of Superoxide and Hydroxyl Radical: Practical Aspects. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1980, 200(1), 1-16. DOI: 10.1016/0003-9861(80)90323-9
- Finkelstein E., Rosen G., Rauckman E.J. Spin trapping. Kinetics of the Reaction of Superoxide and Hydroxyl Radicals with Nitrones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102(15), 4994-4999. DOI: 10.1021/ja00535a029