

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.  
Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Борисова Дарья Андреевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ  
УДАЛЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА, ТЕТРАЦИКЛИНА И  
КАРБАМАЗЕПИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

02.00.04 – «Физическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва, 2013 г.

Работа выполнена в группе жидкофазных каталитических и электрокаталитических процессов в составе ИТО Учреждения Российской академии наук Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

**Научный руководитель:** **Веденяпин Альберт Александрович**  
Доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Грейш Александр Авраамович**  
Доктор химических наук, профессор  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН

**Скундин Александр Мордухаевич**  
Доктор химических наук, профессор  
Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится 22 октября 2013 г. в 12<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Учреждении Российской академии наук Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д.47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Автореферат разослан 20 сентября 2013 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 002.222.02  
Кандидат химических наук

**Елисеев О.Л.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Высокие темпы развития фармацевтической отрасли, увеличение номенклатуры лекарственных средств неуклонно приводят к росту потребления лекарственных препаратов (более 3 млн. тонн в год в мире). Со сточными водами от фармацевтических производств, лечебно-профилактических учреждений и животноводческих ферм лекарства и их метаболиты попадают в водоемы. Современные методы очистки водных стоков оказались неэффективными в отношении ряда лекарств. Согласно литературным данным, наибольшую проблему при очистке стоков представляют диклофенак (ДФН) (рис. 1-а), тетрациклин (ТЦ) (рис. 1-б) и карбамазепин (КМЗ) (рис. 1-в). Эти препараты входят в список лекарств, наиболее часто регистрируемых в сточных и природных водах. ДФН, ТЦ и КМЗ способны вызывать гибель микроорганизмов систем биоочистки сточных вод, а при попадании в водоем наносят тяжелый урон его флоре и фауне.

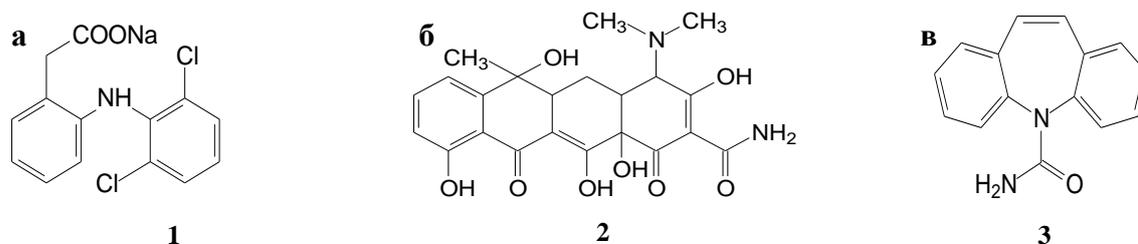


Рис. 1. Структурные формулы диклофенака (а), тетрациклина (б), карбамазепина (в)

В настоящее время интенсивно разрабатываются такие эффективные физико-химические методы очистки сточных вод от органических загрязнителей как электрохимическое окисление и адсорбция на углеродных адсорбентах. Для электрохимического окисления наиболее перспективным материалом является алмазный электрод, допированный бором (АЭДБ). На этом электроде при анодной поляризации удается достичь потенциалов образования гидроксил-радикалов ( $\text{OH}^*$ ), обладающих высокой реакционной способностью в процессах окисления органических соединений [1]. В ранее проведенных исследованиях по электрохимическому окислению ДФН и ТЦ недостаточное внимание уделялось экологическим аспектам, сопровождающим электролиз данных веществ. В связи с этим представлялось важным детальное изучение динамики образования наиболее экологически опасных хлорсодержащих, азотсодержащих и ароматических соединений, а также оценка токсичности растворов указанных веществ и продуктов их окисления в процессе электролиза.

Для адсорбции лекарственных веществ, с целью очистки сточных и природных вод, использовали терморасширенный графит (ТРГ) [2], характеризующийся большой площадью поверхности и хорошей

адсорбционной способностью. Ранее адсорбцию ДФН, ТЦ и КМЗ из водных растворов на ТРГ не проводили. Особый интерес представляла разработка комплексного адсорбционно-электрохимического метода удаления фармацевтических субстанций из водных сред, включающего в себя последовательно адсорбцию и анодное окисление адсорбированных веществ. Такой метод в литературе не описан.

В связи с вышесказанным, настоящее исследование посвящено актуальным проблемам – детализации и оптимизации процесса электрохимического окисления ДФН и ТЦ на алмазном электроде, допированном бором, на ниобиевой подложке (АЭДБ/Nb), разработке методов адсорбционного извлечения ДФН, ТЦ и КМЗ из водных растворов на ТРГ и созданию комплексного адсорбционно-электрохимического метода удаления этих веществ из водных растворов.

**Цель работы:** изучение кинетики и механизма электрохимического окисления ДФН и ТЦ на АЭДБ/Nb, разработка методов адсорбционного извлечения ДФН, ТЦ и КМЗ из водных растворов на ТРГ и создание комплексного адсорбционно-электрохимического метода удаления фармацевтических субстанций из водных растворов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить электрохимическое поведение диклофенака, тетрациклина и карбамазепина на алмазном электроде, допированном бором, в водной среде.
2. Исследовать механизм электрохимического окисления диклофенака и тетрациклина на алмазном электроде, допированном бором, определить структуры промежуточных продуктов окисления.
3. Провести электрохимическое окисление тетрациклина в области потенциалов устойчивости и разложения воды.
4. Исследовать адсорбцию диклофенака, тетрациклина и карбамазепина на терморасширенном графите в статических и динамических условиях.
5. Провести регенерацию адсорбента электрохимическим методом.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** Проведено исследование электрохимического окисления ДФН, ТЦ и КМЗ на АЭДБ/Nb в водной среде. Методом циклической вольтамперометрии было показано, что окисление ДФН, ТЦ и КМЗ на АЭДБ/Nb происходит как в

области потенциалов устойчивости воды, так и при потенциалах разложения воды. Определены диапазоны потенциалов, при которых наблюдаются отклики ДФН, ТЦ и КМЗ. Показано, что процесс окисления этих соединений необратим, а лимитирующей стадией является диффузия лекарственного вещества к поверхности электрода. Установлен механизм окисления ДФН и ТЦ в области потенциалов устойчивости воды и при потенциалах разложения воды, определены структуры многих промежуточных продуктов. Было найдено, что в процессе электролиза ДФН происходит в первую очередь уменьшение содержания хлор- и азотсодержащих, а также ароматических соединений, что имеет важное экологическое значение. Биологическими методами анализа установлено, что токсический эффект водного раствора ДФН в результате электрохимического окисления может быть снижен на 95%.

Проведено систематическое исследование адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ на ТРГ. Показано, что скорость адсорбции фармацевтических субстанций на ТРГ на два порядка выше, чем на активированном угле, согласно литературным данным. Установлено, что процесс адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ хорошо описывается уравнением Ленгмюра, что позволило рассчитать предельные значения адсорбции. Показано, что последовательное введение адсорбента является более эффективным с точки зрения снижения конечной концентрации исходного соединения по сравнению с одновременным использованием ТРГ. Получены результаты по адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ в динамических условиях, определено «время до проскока» и время формирования фронта адсорбции. Показано, что в условиях динамической адсорбции удается полностью (в пределах точности метода определения, УФ-спектрометрии) очистить раствор от лекарственных веществ. Разработан электрохимический метод регенерации ТРГ после адсорбции на нем КМЗ, что позволит неоднократно использовать ТРГ для очистки воды.

Полученные результаты могут служить основой для разработки принципиально новой технологии очистки сточных вод от фармацевтических субстанций или совершенствования уже существующих способов, путем совмещения адсорбционных и электрохимических методов.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» в г. Москва в октябре 2011 г., на V Молодежной конференции ИОХ РАН в г. Москва в марте 2012 г., на VI Всероссийской конференции «Успехи синтеза и

комплексообразования» в г. Москва в апреле 2012 г., на VI Всероссийской конференции Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН» в г. Воронеж в октябре 2012 г., на IV Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, в г. Москва в июне – июле 2013 г.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант №8651) и РФФИ (грант №11-03-00857а), Министерства образования Германии и Ганноверского университета (ФРГ)

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении дается обоснование актуальности темы диссертации и сформулированы основные задачи научного исследования. В первой главе приведен обзор литературных данных о методах очистки сточных вод от органических загрязнителей. Представлены характеристики АЭДБ, описаны ранее проведенные на нем исследования, также в обзоре представлены данные об адсорбционных свойствах ТРГ. Во второй главе описаны методики проведения электролиза ДФН, ТЦ, КМЗ и анализа продуктов окисления, а также методики проведения адсорбции на ТРГ. В третьей и четвертой главах представлены экспериментальные данные по электролизу и адсорбции, обсуждены результаты, проведенных исследований. В заключении изложены основные выводы и приведен список цитируемой литературы.

Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 238 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### ***Экспериментальная часть***

Электрохимическое окисление исследуемых лекарственных соединений проводили в стеклянных двух- и трехэлектродных ячейках, в потенциодинамическом или гальваностатическом режиме с контролем потенциала. В качестве анода использовали АЭДБ/Nb (CONDIAS GmbH), в качестве катода использовали платиновую пластину чистотой 99.9%, рабочая поверхность электрода составила 6 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения - хлосеребряный электрод Ag/AgCl 3М KCl. Фоновый раствор - 0.05 М раствор сульфата натрия. Состав рабочего раствора в процессе электролиза оценивали по данным УФ-спектрометрии (Hitachi U-1900), элементного анализа (Perkin Elmer CHN analyzer 2400), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (Gilson HPLC) с фотометрическим

детектором (UV/VIS 155) и  $^1\text{H}$  ЯМР (Bruker AM 300). Структуры продуктов окисления исходных соединений определяли методами масс-спектрометрии высокого разрешения (Bruker micrOTOF II) и газовой хроматографии (ГХ) с масс - детектором (FINNGAN MAT INCOS 50). Электрохимическое поведение исследуемых соединений на АЭДБ/Nb изучали методом циклической вольтамперометрии на потенциостате IPC-Compass. Оценку токсичности водного раствора ДФН проводили двумя методами: 1) измерением интенсивности излучения люминесцентных бактерий *Vibrio fischeri* (DIN/EN/ISO 11348-2); 2) регистрацией активности дегидрогеназы активного ила (NANOCOLOR<sup>®</sup> 8901TTC/Schlam-maktivitaet 150 Test 8-90).

Процесс адсорбции исследуемых фармацевтических субстанций на ТРГ изучали в статических и динамических условиях. В первом случае эксперимент проводили в открытой конической колбе при комнатной температуре при перемешивании на магнитной мешалке. В динамических условиях адсорбцию осуществляли пропусканием раствора субстанции через стеклянную колонку, заполненную адсорбентом, концентрацию препарата определяли методом УФ-спектрометрии. Образцы ТРГ были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi SU8000).

### ***Электрохимическое поведение диклофенака на алмазном электроде, допированном бором, в водной среде***

На циклических вольтамперограммах (ЦВА) ДФН (концентрация 300 мг/л) в 0.05 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , полученных на АЭДБ/Nb в интервале значений скорости сканирования потенциала  $v = 100 - 1000$  мВ/с, имеются два хорошо выраженных отклика в виде плеча в области потенциалов  $E = 1.0 - 1.05$  В и  $E = 1.72 - 1.77$  В (Ag/AgCl 3М KCl) (рис. 2). Для точного определения границ откликов ДФН в области потенциалов устойчивости воды были получены дифференциальные формы ЦВА (рис. 3).

Установлено, что зависимость токов анодных пиков ( $I_{p,a}$ ) от  $v$  описывается уравнением:

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

где  $a$  и  $b$  – константы.

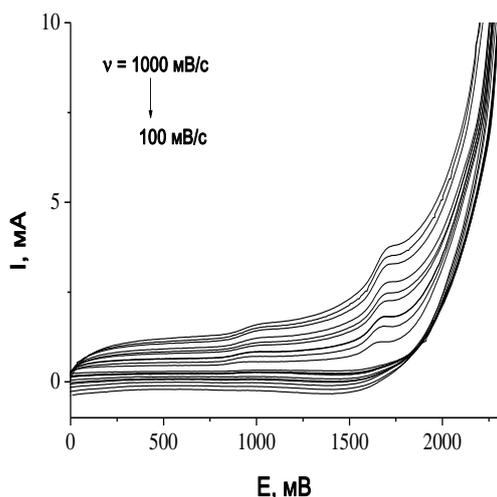


Рис. 2. ЦВА ДФН (концентрация 300 мг/л) в 0.05 М растворе  $Na_2SO_4$  на АЭДБ/Nb, скорость сканирования потенциала  $v = 100 - 1000$  мВ/с.

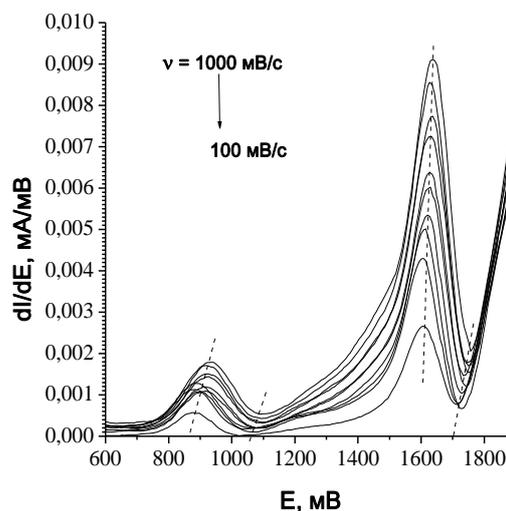


Рис. 3. Дифференциальные формы ЦВА ДФН (концентрация 300 мг/л) в 0.05 М растворе  $Na_2SO_4$  на АЭДБ/Nb, скорость сканирования потенциала  $v = 100 - 1000$  мВ/с.

Наблюдаемые отклики относятся к процессу анодного окисления ДФН, который лимитируется скоростью диффузии молекул субстрата к поверхности электрода.

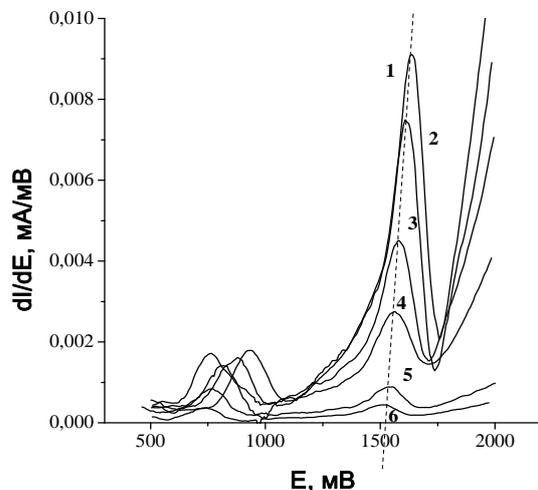


Рис. 4. Дифференциальные формы ЦВА ДФН (концентрация 300 мг/л) в 0.05 М растворе  $Na_2SO_4$  на АЭДБ/Nb, скорость сканирования потенциала  $v = 1000$  мВ/с, 1 - исходный раствор, 2 - 5, 3 - 15, 4 - 25, 5 - 80 и 6 - 150 мин. электролиза.

Следовательно, сигнал на ЦВА при потенциале  $E = 1.6$  В (Ag/AgCl 3М KCl) указывает на присутствие ароматических соединений.

Полученные данные позволяют осуществлять контроль за процессом электролиза путем регистрации ЦВА во времени. На рис. 4 приведены дифференциальные формы ЦВА, полученные в процессе электрохимического окисления ДФН в течение 150 мин. (концентрация ДФН – 300 мг/л, сила тока – 250 мА). Уменьшение интенсивности пика при потенциале  $E = 1.6$  В (Ag/AgCl 3М KCl) соответствует данным  $^1H$  ЯМР анализа: сигналы, отвечающие ароматическим фрагментам молекулы, исчезают примерно через то же время, что и пик на ЦВА. Следовательно, сигнал на ЦВА при потенциале  $E = 1.6$  В (Ag/AgCl 3М KCl) указывает на присутствие ароматических соединений.

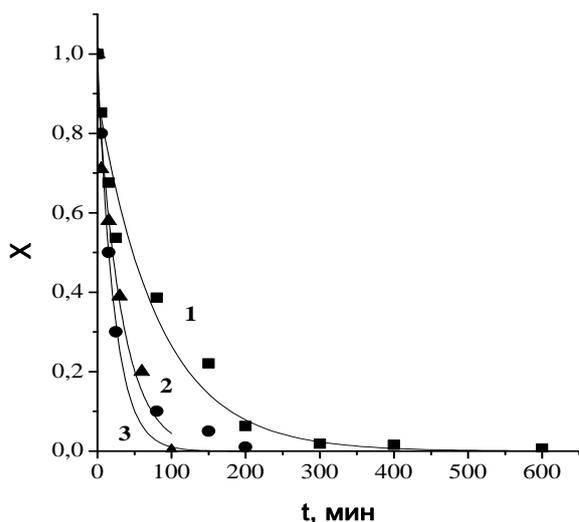


Рис. 5. Изменение относительного содержания углерода - 1 (■), значения величины  $k$  - 2 (●) и относительного значения величины  $dI/dE_{1600}$  - 3 (▲) в процессе электролиза раствора ДФН.

соединениям, которые образуются в результате окисления ДФН. В то же время интенсивность сигналов в области слабого поля: 6.25 - 7.45 ppm, отвечающих атомам водорода бензольных колец ДФН и ароматических продуктов электролиза, уменьшается, и после 100 мин. электролиза они отсутствуют. Для количественной оценки убыли ароматических соединений рассчитывали величину  $k$  - отношение интенсивности сигнала

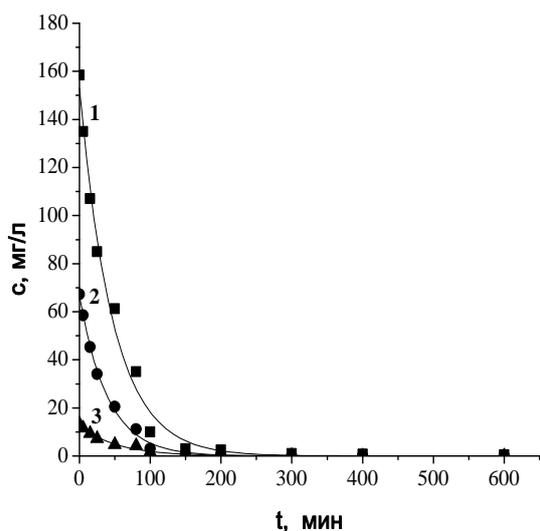


Рис. 6. Изменение содержания углерода - 1 (■), хлора - 2 (●) и азота - 3 (▲) в растворе ДФН (концентрация 300 мг/л), в процессе электролиза на АЭДБ/№.

На рис. 5 приведено относительное изменение  $dI/dE_{1600}$  в процессе электролиза.

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии было показано, что уже через 5 мин. электролиза ДФН на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре в области сильного поля появляются сигналы при 1.13, 2.07 и 2.11 ppm. Интенсивность этих сигналов со временем только увеличивается, за исключением сигнала 2.11 ppm, который исчезает через 30 мин. электролиза. Данные сигналы соответствуют алифатическим соединениям, которые образуются в результате окисления ДФН. В то же время интенсивность сигналов в области слабого поля: 6.25 - 7.45 ppm, отвечающих атомам водорода бензольных колец ДФН и ароматических продуктов электролиза, уменьшается, и после 100 мин. электролиза они отсутствуют. Для количественной оценки убыли ароматических соединений рассчитывали величину  $k$  - отношение интенсивности сигнала при 7.45 ppm к сумме интенсивностей сигналов при 1.13 и 2.07 ppm (рис. 5). Как видно из рис. 5, величина  $k$  монотонно убывает в процессе электролиза. Полученные точки ложатся ниже данных по относительному содержанию в растворе углерода. Это означает, что в первую очередь деструкции подвергаются ароматические соединения.

На рис. 6 приведены данные изменения содержания углерода, хлора и азота в растворе ДФН в процессе электролиза на АЭДБ/№. Видно, что в процессе минерализации

происходит быстрое уменьшение содержания всех трех элементов. Через 600 мин. электролиза концентрация углерода составила 0.5 мг/л, что соответствует уменьшению содержания ДФН в растворе на 99.8%, в то время как азот и хлор в этом растворе не были обнаружены. Константа скорости для хлорорганических продуктов электролиза несколько больше, чем соответствующая константа для элиминирования углерода. Поэтому в процессе электролиза массовое соотношение хлор : углерод монотонно убывает, причем для хлора эта тенденция выражена сильнее, чем для азота. Таким образом, в процессе минерализации ДФН уменьшение содержания в растворе наиболее вредных компонентов – хлорорганических соединений – происходит значительно быстрее, чем органического углерода, поэтому электрохимический метод очистки является экологически эффективным.

***Механизм электрохимического окисления диклофенака,  
определение структуры промежуточных продуктов окисления***

В литературе описаны различные схемы окисления ДФН [3,4]. На основании данных газовой хроматографии с масс-детектором были установлены структуры продуктов **4**, **6** - **11**, приведенных на схеме 1, соединения **8-11** были определены впервые как продукты электрохимического окисления ДФН. Соединение **4** является первичным интермедиатом и регистрируется уже через 5 мин. после начала электролиза (схема 1). Первичное образование соединения **4** ранее описано в статье [4], но не в работе [3]. Другие первичные продукты окисления, зарегистрированные в [4], нами обнаружены не были. Однако тот факт, что уменьшение содержания хлорорганических соединений происходит в самом начале процесса электрохимического окисления ДФН, позволяет нам предположить возможность образования первичного продукта окисления **5**.

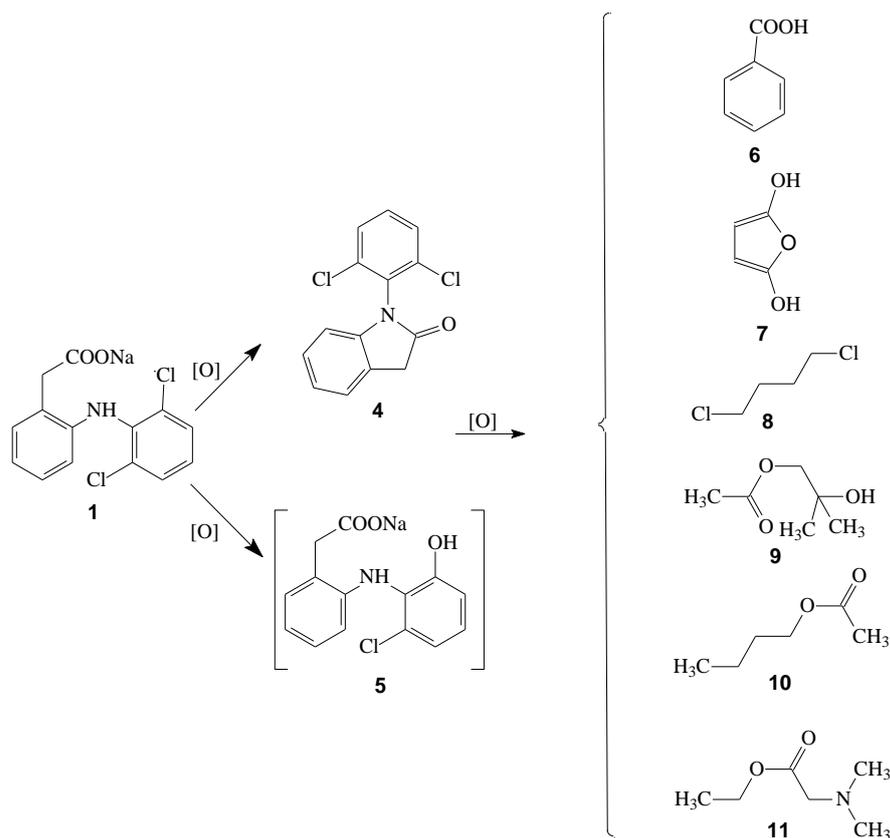


Схема 1. Предполагаемый механизм электрохимического окисления ДФН на АЭДБ/№b

### Определение выхода по току в процессе электрохимического окисления диклофенака

Процесс минерализации ДФН можно представить в виде следующего уравнения [3]:



Для оценки эффективности использования электрического заряда в процессе минерализации были рассчитаны текущие выходы по току (ВТ) для данного момента времени электролиза по формуле 3:

$$BT = \frac{[58F[(C)_t - (C)_{t+\Delta t}]]v100\%}{[Ar nI\Delta t]}, \quad (3)$$

где  $(C)_t$ , - концентрация органического углерода (мг/л) в момент времени  $t$  (с),  $(C)_{t+\Delta t}$  - концентрация органического углерода (мг/л) в момент времени  $t + \Delta t$  (с),  $I$  – сила тока (мА),  $F$  – постоянная Фарадея (96487 Кл/моль),  $v$  – объем ячейки (л),  $Ar$  – атомная масса углерода,  $n$  - число атомов углерода в молекуле ДФН. Величина ВТ уменьшается от 100%, в начале электролиза, до 1% после элиминирования 97% углерода. По данным работы [3], наибольший ВТ, достигаемый в начале процесса, не превышает 25%. Такое различие в значениях ВТ может означать

относительно низкую скорость побочных процессов, протекающих на исследуемом электроде при потенциалах разложения воды.

### **Биологическое тестирование продуктов окисления диклофенака**

Для оценки возможности полного обезвреживания водных растворов

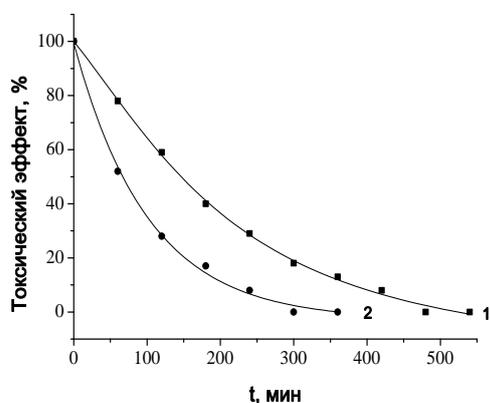


Рис. 7. Изменение биологической активности раствора ДФН в процесс электролиза на АДЭ/№.

1 (■) - интенсивность излучения люминесцентных бактерий *Vibrio fischeri*; 2 (●) - активность дегидрогеназы активного ила

ДФН, в процессе электролиза анализировали токсичность исследуемого раствора (рис. 7). Показано, что через 5 - 8 часов электролиза токсический эффект раствора исчезает. Таким образом, электрохимическое окисление ДФН в водной среде на АДЭ/№ является эффективным с экологической точки зрения. Показано, что в результате электролиза происходит полное разрушение ДФН, а токсический эффект раствора уменьшается до минимальных значений.

### **Изучение электрохимического поведения тетрациклина на алмазном электроде, допированном бором**

На рис. 8 приведены ЦВА раствора ТЦ (концентрация ТЦ 75 мг/л). На ЦВА имеются хорошо выраженные отклики в области потенциалов устойчивости воды  $E = 1.6 - 1.7$  В (Ag/AgCl 3М KCl).

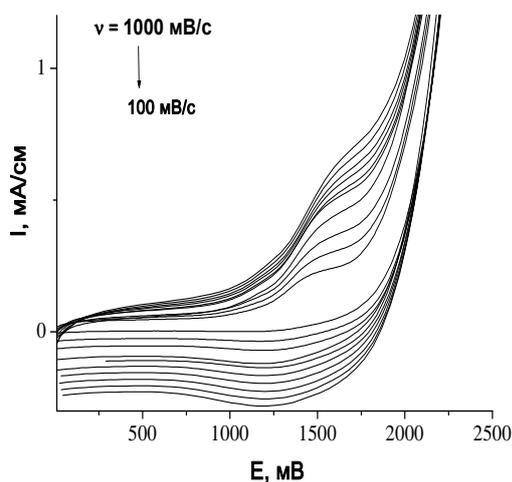


Рис. 8. ЦВА ТЦ (концентрация 75 мг/л) в растворе 0.05М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на АЭДБ/№, скорость сканирования потенциала  $v = 100 - 1000$  мВ/с

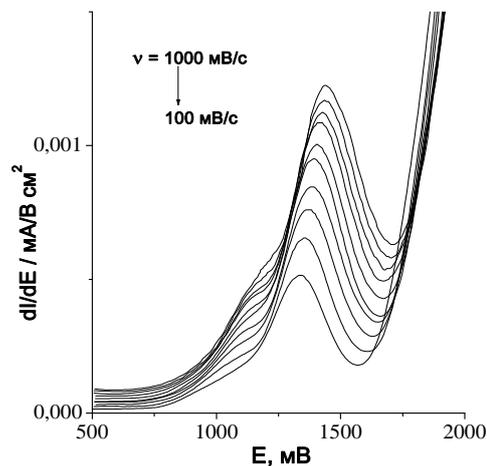


Рис. 9. Дифференциальные формы ЦВА ТЦ (концентрация 75 мг/л) в растворе 0.05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на АЭДБ/№, скорость сканирования потенциала  $v = 100 - 1000$  мВ/с

Для уточнения положения откликов анодного окисления ТЦ, были получены дифференциальные формы ЦВА (рис. 9). Установлено, что потенциалы откликов ( $E_p$ ) линейно зависят от  $\ln v$  (рис. 10). Теоретически эта зависимость может быть описана уравнением (4) [5]:

$$E_{p,a} = E^0 + RT/(2\alpha nF) \{ \ln[(RTk_s)/(\alpha nF)] - \ln v \}, \quad (4)$$

где  $E^0$  - формальный потенциал,  $R$  - газовая постоянная (8.314 Дж/(моль\*К)),  $T$  - абсолютная температура опыта (298 К),  $k_s$  - константа скорости реакции,  $\alpha$  - коэффициент переноса электрона и  $n$  - число электронов, участвующих в лимитирующей стадии.

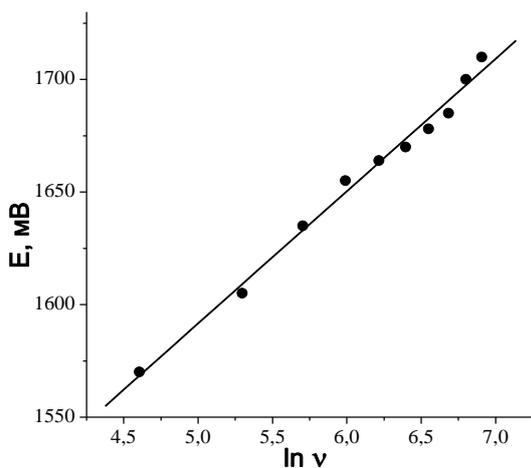


Рис. 10. Зависимость потенциалов пиков ТЦ от логарифма из скорости развертки

Из данных рис. 10 было рассчитано, что наклон полученной прямой равен 58.8 мВ, а произведение  $\alpha n$ , найденное из этого наклона, составляет 0.22. При этом установлено, что величины токов анодных пиков ( $I_{p,a}$ ) линейно зависят от  $v^{0.5}$ . Согласно уравнению Рэндлса-Шевчика (уравнение 5), это означает, что лимитирующей стадией является диффузия органического вещества к поверхности анода [6].



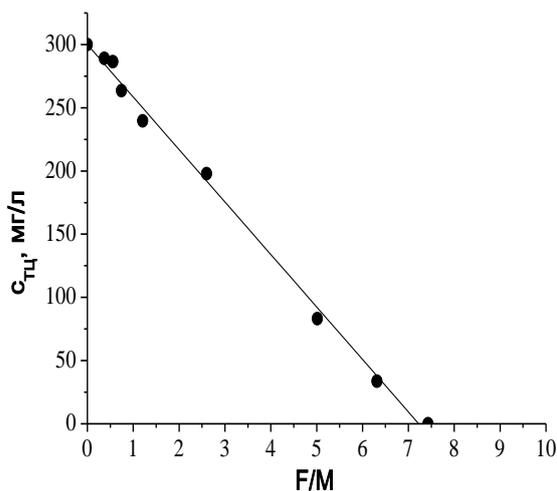


Рис. 11. Зависимость концентрации ТЦ от заряда, пропущенного через ячейку. Плотность тока 0.15 мА/см<sup>2</sup>.

Методом УФ-спектрометрии и ВЭЖХ с фотометрическим детектором было установлено, что после пропускания заряда, равного 7.5 F/M, содержание ТЦ снижается на 98%, это означает практически полное его разрушение (рис. 11). При этом элементный анализ полученного продукта показал, что содержание углерода в растворе уменьшается не более чем на 4%.

По данным масс-спектрометрического анализа конечного продукта электролиза ТЦ

в результате электрохимического окисления образуются органические соединения с высокими молекулярными массами: 618, 707, 857 и 922. Это объясняет тот факт, что эти продукты не обнаруживаются методами УФ-спектрометрии и ВЭЖХ. Аналогичный результат был получен в работе [10] при озонировании раствора ТЦ. Сходство результатов настоящего исследования и работы [10] можно объяснить тем, что при потенциалах АЭДБ/Nb, отвечающих потенциалам устойчивости воды, наиболее активной формой кислорода являются молекулы озона.

### ***Окисление тетрациклина в области потенциалов разложения воды***

Окисление ТЦ проводили также при плотности тока 8.3 мА/см<sup>2</sup>, отвечающей потенциалу анода E = 3.0 - 3.2 В (Ag/AgCl 3M KCl). Уменьшение концентрации ТЦ происходит медленнее, чем в первом опыте, и для разложения ТЦ на 97% требуется пропустить через ячейку заряд, равный 240 F/M (рис. 12).

Оценку истинной стехиометрии реакции окисления ТЦ в этих условиях, не искаженной кинетическими факторами, провели по данным рис. 12, а именно, по отрезку, отсекаемому на оси абсцисс продолжением линейного участка кинетической кривой. Оказалось, что для окисления 1 моля ТЦ требуется электрический заряд, равный 94 F. Эта величина хорошо соответствует уравнению полной минерализации ТЦ, согласно которому для этого требуется 90 F.



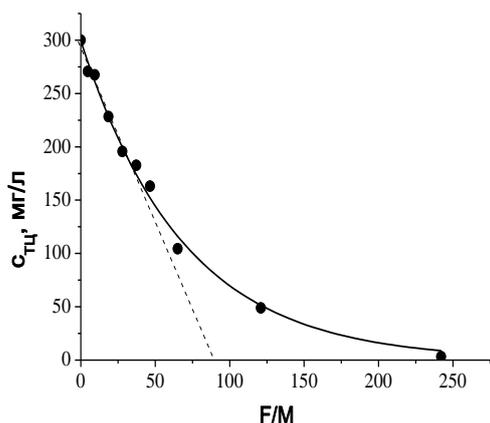
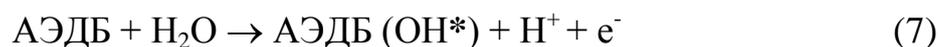
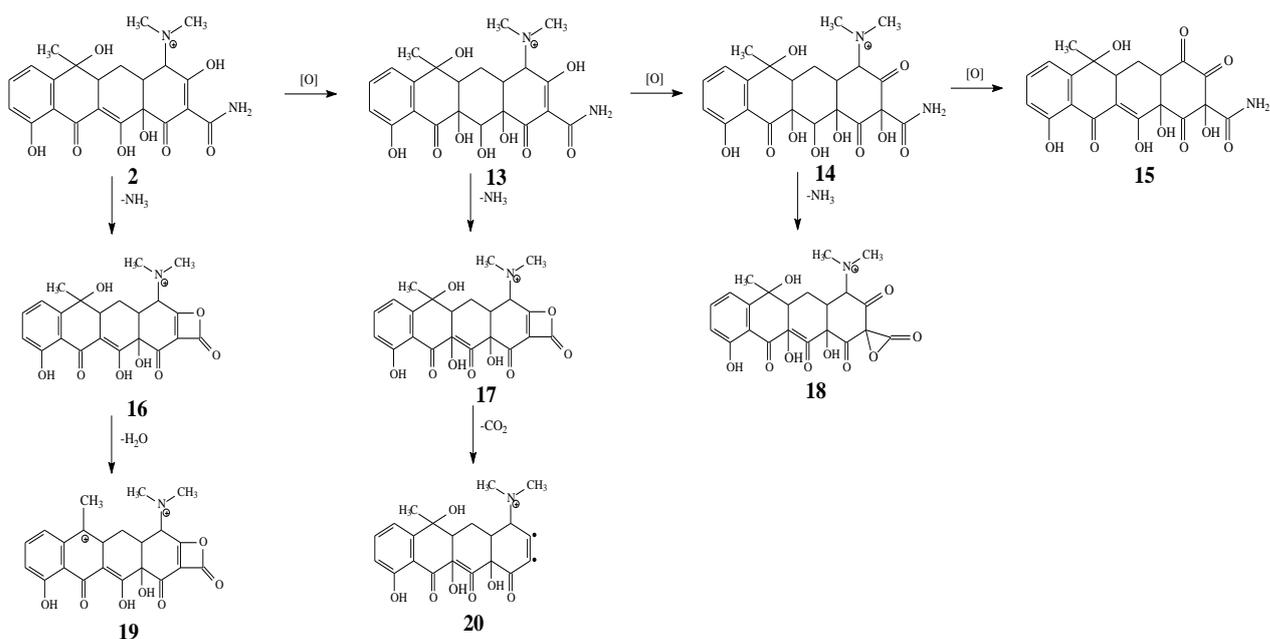


Рис. 12. Зависимость концентрации ТЦ от заряда, пропущенного через ячейку. Плотность тока электролиза 8.3 мА/см<sup>2</sup>.

Таким образом, можно говорить о двух механизмах окисления ТЦ: в области потенциалов устойчивости и разложения воды. В первом случае имеет место окисление посредством прямого переноса электронов, а во втором случае окисление обусловлено активными частицами – гидроксил-радикалами, образующимися в результате разложения воды [1]:



Этим объясняются различия в кинетике и энергопотреблении процессов. Несмотря на то, что в результате электролиза в области потенциалов устойчивости и разложения воды образуются различные продукты, на первом этапе окисление ТЦ протекает по одной схеме. Методом масс-спектропии высокого разрешения были установлены структуры промежуточных продуктов окисления ТЦ **13**, **14**, **15** (схема 3):



*Схема 3. Предполагаемый механизм окисления ТЦ на АЭДБ/№*

Данный путь окисления (схема 3) во многом схож с механизмом окисления молекулы тетрациклина при озонировании [10]. Основными направлениями является окисление двойных связей и аминогрупп. Дальнейшее окисление тетрациклина и промежуточных продуктов при потенциалах разложения воды приводит к образованию низкомолекулярных соединений, которые, в конечном итоге, разлагаются до воды, углекислого газа и ионов аммония.

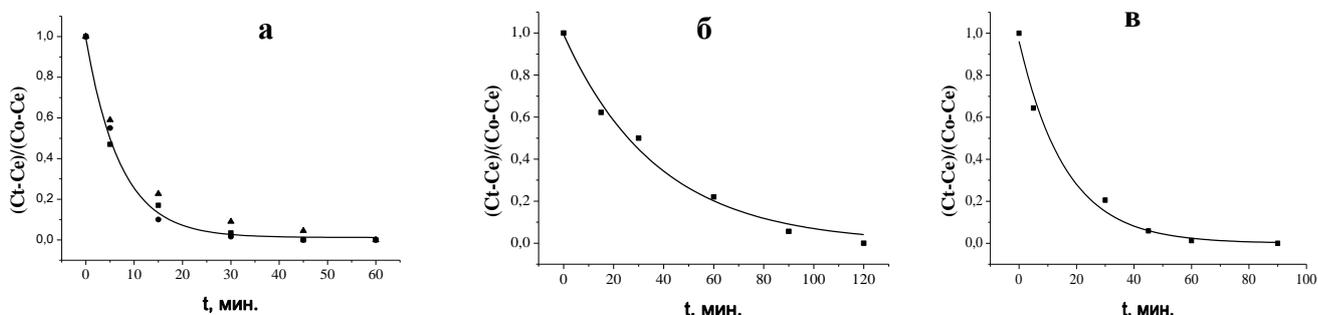
***Кинетика адсорбции диклофенака, тетрациклина и карбамазепина из водных растворов на терморасширенном графите в статических условиях***

Кинетика адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ на ТРГ оценивалась по убыли начальной концентрации этих веществ во времени. Время достижения равновесной концентрации для ДФН составило 30 мин. (рис. 13-а), 120 мин. для ТЦ (рис. 13-б) и 90 мин. для КМЗ (рис. 13-в).

Для ДФН экспериментальные данные, отвечающие различным начальным концентрациям (40, 68 и 116 мг/л), лежат на одной кинетической кривой. Это означает, что скорость адсорбции ДФН прямо пропорциональна значению начальной концентрации, то есть кинетика процесса отвечает кинетическому уравнению первого порядка. Для всех трех соединений их текущая концентрация описывается уравнением первого порядка (9).

$$(c_t - c_e) = (c_0 - c_e) e^{-k(\text{адс}) t}, \quad (9)$$

где  $c_0$  – исходная,  $c_e$  – равновесная и  $c_t$  – текущая концентрации (мг/л),  $k(\text{адс})$  – константа скорости адсорбции ( $\text{с}^{-1}$ ),  $t$  – время адсорбции (с). В таблице 1 приведены кинетические характеристики процесса адсорбции исследуемых соединений на ТРГ.



*Рис. 13. Кинетика адсорбции ДФН - а, ТЦ - б и КМЗ - в на ТРГ из водных растворов*

Таблица 1. Кинетические характеристики адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ на ТРГ

Вещество	Объем, мл	Масса ТРГ, мг	Время установления адсорбционного равновесия, мин.	Константа скорости адсорбции, с <sup>-1</sup>
ДФН	100	10	30	0.125
ТЦ	100	10	120	0.026
КМЗ	100	10	90	0.062

### Изотермы адсорбции диклофенака, тетрациклина и карбамазепина на терморасширенном графите

Изотермы адсорбции определяли по изменению концентрации ДФН, ТЦ и КМЗ в водном растворе в диапазоне концентраций: 5 – 800 мг/л, 5 – 250 мг/л и 5 – 18 мг/л соответственно, масса ТРГ во всех опытах составляла 10 мг. Полученные результаты представлены на рис.14.

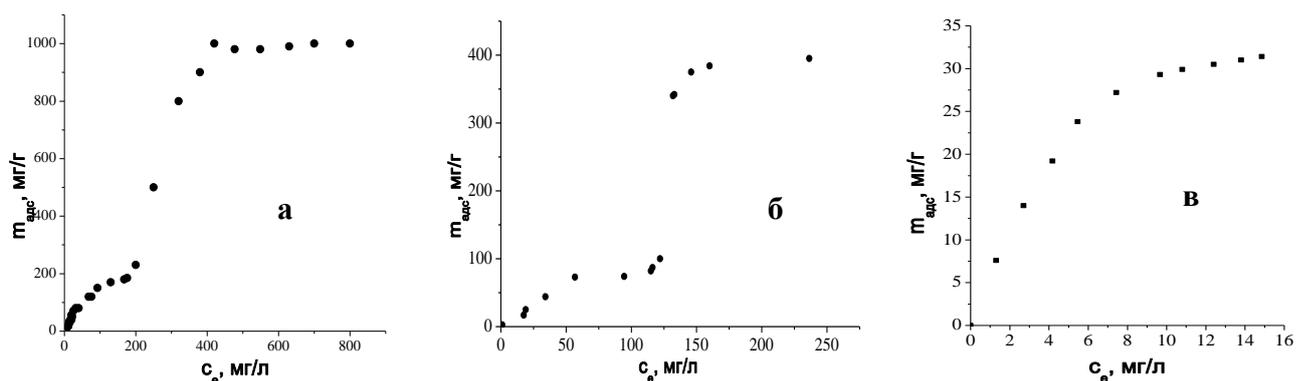


Рис. 14. Изотермы адсорбции ДФН – а, ТЦ – б, КМЗ – в из водного раствора на ТРГ

Для анализа изотерм адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ использовались изотермы Ленгмюра (10), Темкина (11) и Фрейндлиха (12):

$$m_{\text{адс}} = m_{\text{max}} \frac{b_1 c_e}{1 + b_1 c_e}, \quad (10)$$

$$m_{\text{адс}} = 1/f \ln(a_1 c_e), \quad (11)$$

$$m_{\text{адс}} = a_2 (c_e)^{1/b_2}, \quad (12)$$

где  $m_{\text{адс}}$  – величина адсорбции (мг/г);  $m_{\text{max}}$  – максимальная величина адсорбции (мг/г);  $c_e$  – равновесная концентрация (мг/л);  $a$ ,  $b$ ,  $f$  – коэффициенты адсорбции.

Установлено, что наилучшим образом изотермы ДФН и ТЦ в интервалах концентраций для ДФН - 0 – 180 мг/л и для ТЦ - 0 – 130 мг/л, а также изотерма КМЗ в пределах растворимости (до 18 мг/л) описываются уравнением Ленгмюра. Это позволило рассчитать величины предельной адсорбции для всех трех веществ (таблица 2).

На изотермах ДФН и ТЦ можно выделить два участка – в области малых (для ДФН - от 0 до 180 мг/л и для ТЦ - от 0 до 130 мг/л) и больших концентраций (для ДФН - свыше 180 мг/л и для ТЦ - 130 мг/л). Мы принимаем, что эти участки изотерм отвечают адсорбции на поверхности и кристаллизации в объеме пор соответственно. Суммарный объем поглощения ДФН и ТЦ в 5 раз превышает объем адсорбции их на поверхности ТРГ (таблица 2).

Таблица 2. Результаты математического анализа экспериментальных данных по адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ из водных растворов на ТРГ.

Вещество	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Темкина			K*	M, ммоль/г
	m <sub>max</sub> , мг/г	b <sub>1</sub> л/мг	R <sup>2*</sup>	a <sub>2</sub> мг/г	b <sub>2</sub>	R <sup>2*</sup>	f г/мг	a <sub>1</sub> л/мг	R <sup>2*</sup>		
ДФН	319	0.008	0.999	0.638	1.50	0.987	0.017	0.116	0.992	5.1	1.00
ТЦ	661	0.002	0.999	1.842	1.072	0.999	0.064	0.669	0.85	5.3	1.49
КМЗ	43	0.198	0.999	6.88	1.84	0.975	0.105	1.73	0.979	-	0.182

R<sup>2\*</sup> - коэффициент корреляции;

K\* – отношение количества субстрата, адсорбированного при больших концентрациях, к максимуму адсорбции, достигаемому на первом участке изотермы.

M\* – максимальная адсорбция, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, ммоль/г.

Максимальная адсорбция ДФН и ТЦ на ТРГ в несколько раз выше, чем на активированном угле. При этом время достижения равновесия на ТРГ для всех трех веществ не превышает двух часов, тогда как, согласно литературным данным, это время для адсорбции на активированном угле достигает 14 дней. Все это делает использование ТРГ для удаления лекарственных веществ из водных сред весьма привлекательным.

**Адсорбция диклофенака, тетрациклина и карбамазепина из водных растворов на терморасширенном графите в динамических условиях**

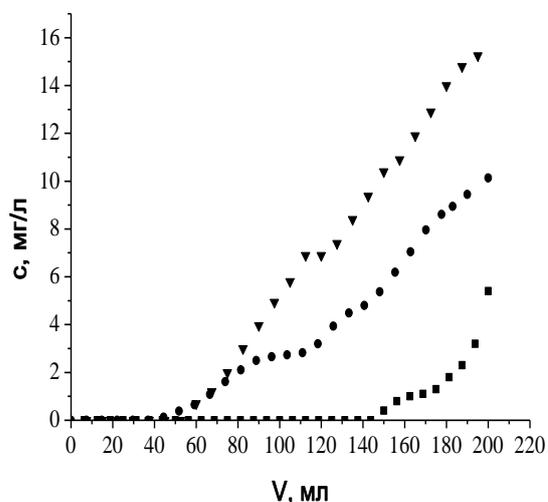


Рис. 15. Адсорбция ДФН (▼), ТЦ (●) и КМЗ (■) из водных растворов на ТРГ в динамических условиях

Изучение динамической адсорбции проводили путем пропускания раствора субстанции через стеклянную колонку, наполненную адсорбентом. На выходе из колонки препарат регистрировали только после пропускания определенного объема раствора, называемого «объемом до проскока». Установлено, что «объем до проскока» составил 60, 50 и 143 мл, для ДФН, ТЦ и КМЗ (рис. 15), что соответствует 30, 25 и 71.5% от общего объема раствора

(таблица 3). Таким образом, методом проточной адсорбции можно полностью (в пределах ошибки метода анализа) очистить раствор от лекарственных препаратов.

Таблица 3. Экспериментальные данные по адсорбции ДФН, ТЦ и КМЗ на ТРГ в динамических условиях

Вещество	$C_n$ , мг/л	Объем раствора, мл	Масса ТРГ, мг	Скорость раствора, мл/мин	$C_k$ , мг/л	Объем до проскока, мл	Доля, очищенного раствора, %	Динамическая активность, мг/г	Количество, адсорбированного вещества, ммоль/л
ДФН	18	200	100	0.76	15.9	60	30	10.8	34
ТЦ	18	200	100	0.74	11.7	50	25	9	20
КМЗ	18	200	100	0.63	5.4	143	71.5	25.74	109
	18	200	100	1.67	11	60	30	10.8	45.76

$C_n$  – начальная концентрация вещества;

$C_k$  – концентрация вещества на выходе из колонки после пропускания 200 мл раствора.

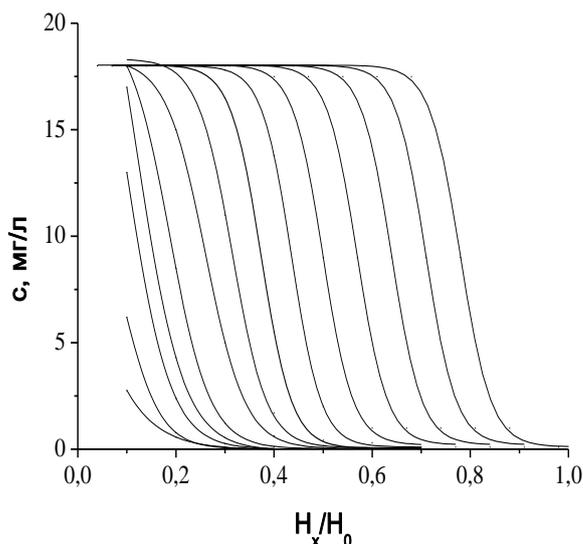


Рис. 16. Профили концентраций КМЗ в слое адсорбента.  $N_x$  – высота слоя-ячейки,  $N_0$  – общая высота слоя адсорбента

10 слоев-ячеек. Было принято, что исходный раствор КМЗ подается в колонку с адсорбентом дискретно по 10 мл, адсорбция протекает мгновенно и она необратима. Результаты расчетов приведены на рис. 16. Движение фронта адсорбции происходит по слою адсорбента сверху вниз, время формирования фронта адсорбции составляет 75 мин., рассчитанный «объем до проскока» соответствует экспериментальным данным. Найденная высокая эффективность выделения органических соединений на ТРГ обусловлена отмеченной выше высокой скоростью адсорбции лекарственных веществ на этом адсорбенте.

### **Регенерация терморасширенного графита электрохимическим методом**

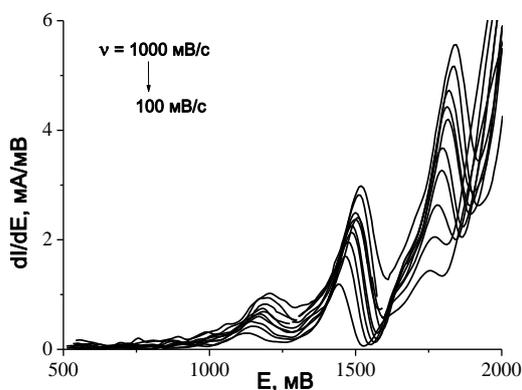


Рис. 17. Дифференциальные формы ЦВА КМЗ в 0.05 М растворе  $Na_2SO_4$  (концентрация 15 мг/л) на АЭДБ/№, скорость сканирования потенциала  $v = 100 - 1000$  мВ/с.

На примере КМЗ было изучено влияние скорости прохождения раствора на процесс адсорбции. Показано, что с уменьшением собственной скорости раствора увеличивается «объем до проскока» (таблица 3), что объясняется приближением системы к равновесному состоянию.

«Объем до проскока» также был определен расчетным методом. Для этого всю высоту слоя ТРГ условно разделили на

Исследована возможность регенерации ТРГ электрохимическим методом после адсорбции КМЗ. Наличие пиков на ЦВА раствора КМЗ в области низких потенциалов (рис. 17) указывает на то, что КМЗ может быть подвергнут электрохимическому окислению.

Регенерацию ТРГ проводили в течение часа на АЭДБ/№, в растворе сульфата натрия, при плотности тока  $8.3$  А/см<sup>2</sup>. После этого в статических

условиях было установлено, что адсорбционная способность ТРГ восстанавливается на 85%, однако дальнейшее окисление приводит к ухудшению адсорбционных свойств ТРГ. Таким образом, электрохимические методы могут быть использованы для регенерации ТРГ с целью многократного использования адсорбента. Из вышесказанного следует, что ТРГ является перспективным материалом для извлечения КМЗ из водной среды. Метод адсорбции может быть использован как самостоятельный метод очистки сточных вод, так и в сочетании с электрохимическими методами.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Впервые разработан метод электрохимического окисления диклофенака и тетрациклина на алмазном электроде, допированном бором, с контролем процесса методом циклической вольтамперометрии. Установлено, что окисление диклофенака и тетрациклина в зависимости от потенциала электрода может протекать по механизмам прямого или непрямого окисления.
2. Предложены механизмы электрохимического окисления диклофенака и тетрациклина на алмазном электроде, допированном бором, в водной среде. Установлены структуры промежуточных продуктов электролиза исходных соединений.
3. Показано, что в процессе электролиза диклофенака в первую очередь происходит уменьшение содержания наиболее экологически вредных ароматических и хлорорганических соединений. Согласно биологическим тестам, электролиз диклофенака приводит к практически полному устранению токсичности раствора.
4. Впервые найдено, что терморасширенный графит может быть использован для адсорбционного удаления диклофенака, тетрациклина и карбамазепина из водных сред, как в статических, так и в динамических условиях. Экспериментальным путем установлено, что процесс адсорбции диклофенака, тетрациклина и карбамазепина хорошо описывается уравнением Ленгмюра, что позволило рассчитать максимальную адсорбционную емкость терморасширенного графита.
5. С помощью адсорбционного метода остаточная концентрация диклофенака, тетрациклина и карбамазепина в растворе, в условиях динамической адсорбции, может быть снижена до уровня чувствительности УФ-спектрометрии. Предложена математическая модель

динамической адсорбции исследуемых веществ на терморасширенном графите, хорошо описывающая экспериментальные данные.

6. Предложен новый метод очистки сточных вод от карбамазепина, основанный на сочетании электрохимических и адсорбционных методов. Экспериментально показано, что адсорбционная способность терморасширенного графита после электрохимической регенерации восстанавливается на 85%, что позволяет многократно использовать данный адсорбент для очистки сточных вод от фармацевтических загрязнителей.

### **Благодарность**

Автор благодарит фирму CONDIAS GmbH (ФРГ) за предоставленный АЭДБ/№.

### Список использованной литературы

1. Kapalka A., Foti G., Comninellis Ch. Investigation of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes // *Electrochim. Acta.*, 2007, Vol. 53, P. 1954-1961.
2. Toyoda M., Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution // *Carbon*, 2000, Vol. 38, P. 199-210.
3. Brillas E., Garcia-Segura S., Skoumal M., Arias C. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes // *Chemosphere*, 2010, Vol.79, P. 605–612.
4. Zhao X., Hou Y., Liu H., Qiang Zh., Qu J. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism // *Electrochim. Acta.*, 2009, Vol. 54, P. 4172-4179.
5. Хенце Г., Полярография и вольтамперометрия. М. «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2008, 284 с.
6. Шольц Ф., Электроаналитические методы. «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2006, 326 с.
7. J. Wu, H. Zhang, N. Oturan, Y. Wang, L. Chen, M. A. Oturan., Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode // *Chemosphere*, 2012, Vol. 87, P. 614-620.
8. Chatten L.G., Fleishmann M., Pletcher D., The anodic oxidation of some tetracyclines // *J. Electroanal. Chem.*, 1979, Vol. 102, P. 407-413.
9. Belkheiri D., Fourcade F., Geneste F., Floner D., Ait-Amar H., Amrane A., Feasibility of an electrochemical pre-treatment prior to biological treatment for tetracycline removal // *Sep. and Purif. Tech.*, 2011, Vol. 83, P. 151-156.
10. Dalmazio I., Almeida M.O., Augusti R., Alves T.M. Monitoring the Degradation of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2007, Vol.18, P. 679-687.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Веденяпин А.А. Электрохимическое поведение натрия диклофенака на алмазном электроде, допированном бором, на ниобиевой подложке // Конденсированные среды и межфазные границы, 2012, Т. 14, №4, С. 418-421.

2. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Симакова А.П., Прошина Л.П., Веденяпин А.А. Адсорбция натрия диклофенака из водных растворов на расширенном графите // Химия твердого топлива, 2013, № 1, С. 60-64.

Vedenyapina M.D. Borisova D.A., Simakova A.P., Proshina L.P., Vedenyapin A.A., Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions on expanded graphite // Solid Fuel Chemistry, 2013, Vol. 47, № 1, P. 59-63.

3. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Розенвинкель К.-Х., Вайхгребе Д., Стопп П., Веденяпин А.А. Кинетика и механизм глубокого окисления натрия диклофенака на алмазном электроде, допированном бором // Журнал физической химии, 2013, Т. 87, №8, С. 1-5.

Vedenyapina M.D., Borisova D.A., Rozenvinkel K.-H., Veyhgrebe D., Stopp P., Vedenyapin A.A. Kinetics and mechanism of the deep electrochemical oxidation of sodium diclofenac on boron-doped diamond electrode // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2013, Vol. 87, № 8, P. 1393-1396.

4. Борисова Д.А., Веденяпина М.Д., Стрельцова Е.Д., Маслов В.Л., Розенвинкель К.-Х., Вайхгребе Д., Стопп П., Веденяпин А.А., Адсорбция карбамазепина из водных растворов на расширенном графите // Химия твердого топлива, 2013, №5, С. 46-50.

Borisova D. A., Vedenyapina M. D., Strel'tsova E. D., Maslov V. L., Rosenwinkel K.-H., Weichgrebe D., Stopp P., Vedenyapin A. A. Adsorption of Carbamazepine from Aqueous Solutions on Expanded Graphite // Solid Fuel Chemistry, 2013, Vol. 47, № 5, P. 296-300.

5. Пестравкина Д.А., Веденяпина М.Д. Исследование электрохимической деградации диклофенака на тонкопленочном алмазном электроде, допированном бором // Материалы Российского конгресса по катализу «Роскатализ». Москва. 3-7 октября 2011г. С. 277.

6. Пестравкина Д.А., Электрохимическое поведение диклофенака на алмазном электроде, допированном бором // Материалы V Молодежной конференции ИОХ РАН. Москва. 28-29 марта 2012г. С.144.

7. Пестравкина Д.А., Веденяпина М.Д., Веденяпин А.А. Электрохимическое поведение тетрациклина на наноструктурированном электроде // Материалы VI Всероссийской конференции Успехи синтеза и комплексообразования. Москва. 23-27 апреля 2012г. С.153.

8. Борисова Д.А., Веденяпина М.Д., Розенвинкель К., Вайхгребе Д., Стоп П., Веденяпин А.А. Электрохимическое поведение и минерализация диклофенака натрия на алмазном электроде, допированном бором, нанесенном на ниобий // Материалы VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН». Воронеж. 15-19 октября 2012 г. С 43.
9. Борисова Д.А., Веденяпина М.Д., Стрельцова Е.Д., Маслов В.Л., Розенвинкель К.-Х., Вайхгребе Д., Стопп П., Веденяпин А.А. // Материалы IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва. 30.06 – 5.07 2013 г. С. 312.