

УДК 620.197

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА

Татарченко Г. О.

## VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF OZONE

Tatarchenko G.

*Предложен и изучен вольтамперометрический метод определения концентрации озона в кислой среде и воде. Выявлено, что этот метод может применяться в средах, дающих загрязнения или малорастворимые осадки на поверхности металла, за счет самоочистки измерительного электрода. Вольтамперометрический метод можно использовать для непосредственного, непрерывного и автоматического контроля концентрации, одновременно определять несколько компонентов в анализируемой среде.*

**Ключевые слова:** озон, вольтамперометрия, концентрация, методика.

**Введение.** Катализ озонолитических реакций - сравнительно молодая отрасль научных исследований. В настоящее время сформулированы общие принципы подбора каталитической системы, регулирования и управления селективностью и глубиной окисления. За последние 20 лет накоплен обширный материал по кинетике и механизму каталитических реакций озона с аренами и гетаренами [1-4]. Установлены новые факты, характерные для каталитических реакций озона в жидкой фазе. Предложены новые способы управления глубиной селективного окисления путем введения в систему стоп-реагентов; выявлены особенности селективного воздействия катализаторов, промоторов и растворителей.

Использование озона в качестве окислителя вызывает необходимость контроля его концентрации в жидкой фазе растворителя, поскольку от меняются скорости некоторых реакций и это влияет на селективность процесса. Известны такие способы определения концентрации озона как йодометрический, спектрофотометрический, полярографический.

Йодометрический метод определения концентрации озона основан на хемосорбции озона в водных растворах иодида калия с последующим титрованием выделившегося йода тиосульфатом натрия. Однако, йодометрический метод анализа дает несколько заниженные результаты при пропускании больших объемов газа [5]. Кроме того, этот способ требует применения ручных операций

(отбор пробы, подготовка препаратов, титрование), что препятствует автоматизации измерений. Кроме того, метод требует независимого контроля из-за того, что в кислой среде количество йода, который выделяется, превышает стехиометрическое количество озона, а в щелочной среде, наоборот, оно ниже вследствие разрушения озона и окисления йода до йодата.

Спектрофотометрический метод определения концентрации озона заключается в пропускании газового потока озono-воздушной смеси через проточную кювету УФ-спектрофотометра. Производятся измерения оптической плотности в газовом потоке с автоматической записью озонограмм на вторичном приборе КСП-4 [6]. Недостатком этого метода является, прежде всего, отсутствие возможности непосредственного автоматического контроля концентрации озона, а также необходимо наличие дорогостоящего оборудования.

Полярографический метод заключается в определении концентрации озона в кислых растворах при электрохимическом восстановлении его на вращающемся платиновом микроэлектроде при потенциалах отрицательнее + 1,6 В [7]. Недостатком этого метода является то, что он требует присутствия в растворе серной кислоты концентрацией 1 моль/л, что препятствует определению концентрации озона непосредственно в воде.

**Цель.** Основной целью данной работы является разработка универсального метода определения концентрации озона в кислых средах и воде.

**Методика эксперимента.** Потенциодинамические и потенциостатические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с помощью потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью развертки потенциала 1,44В/ч, значения потенциалов пересчитаны относительно н.в.э.

В качестве рабочего электрода использовали платину, перед снятием поляризационных кривых ее катодно активировали током плотностью  $10^3 \text{ A/m}^2$  в

течение 3 мин. Рабочие растворы: 10%-ный раствор серной кислоты, 5%-ный раствор уксусной кислоты марки «хч» и обычная водопроводная вода. Исследования проводились при температуре 20 °С, которая поддерживалась при помощи термостата с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Озонировали среды путем, пропускания через рабочий объем ячейки озono-воздушной смеси со скоростью 1л/мин. Концентрацию озона изменяли от нулевого значения до максимального  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Для сравнения отдельно через рабочий объем ячейки продували азот.

**Результаты и обсуждение.** Проведенные потенциодинамические исследования в 10%-ной серной кислоте на платиновом электроде с различными концентрациями (рис.1) озона выявили, что при потенциале  $E$  выше  $0,35\text{В}$  на электроде достигаются предельные катодные токи  $i_{\text{пр}}$ , которые пропорционально снижаются с уменьшением концентрации растворенного озона. Окислительно-восстановительный потенциал  $E_{\text{ок}}$ , плотность предельного катодного тока, плотность токов  $i$  при  $E=E_{\text{ок}}$  уменьшаются со снижением концентрации озона в растворе. Аналогичные результаты были получены в растворе 5%-ной уксусной кислоты (рис.2) и воде. В растворе 5%AcOH зависимость  $\partial \lg i_{\text{пр}} / \partial \lg C_{\text{O}_3} = 0,5$ , что в три раза ниже, чем в 10%-ном растворе серной кислоты и это связано с лучшей растворимостью озона в растворе уксусной кислоты и участием в катодных реакциях восстановления, как озона, так и кислорода. В 5%-ном растворе уксусной кислоты скорость реакции восстановления озона низкая, и она не является определяющей потенциал электрода.

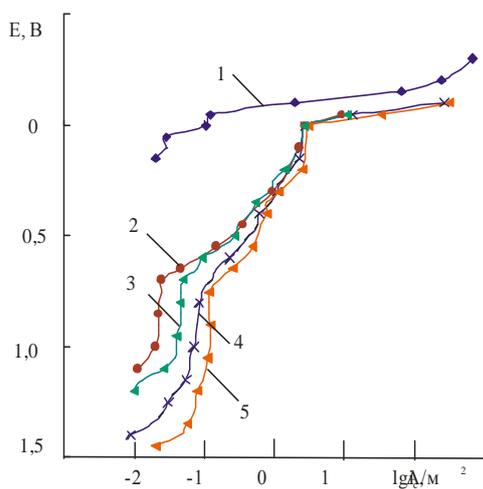


Рис.1. Поляризационные кривые Pt в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 $^{\circ}\text{C}$  при концентрациях озона  $C_{\text{O}_3}$  ( $\cdot 10^{-4}$ ) моль/л: 1 – 0 (азот), 2 – 0,05, 3 – 0,1, 4 – 0, 5 – 1.

На основании полученных данных был предложен вольтамперметрический метод определения концентрации озона. Метод основан на измерении предельного тока восстановления озона,

протекающего через измерительный электрод при его поляризации относительно электрода сравнения.

Значение тока измеряли и пересчитывали в концентрацию озона, диапазон поляризации ( $+0,1 \div +1,0$ ) В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. При поляризации платинового электрода более  $+1,0$  В токи восстановления озона нивелируются токами растворения оксидов платины, а при поляризации менее  $+0,1$  В перекрываются токами восстановления кислорода. Для кислой среды (10 % раствор серной кислоты) диапазон поляризации ( $+0,4 \div +1,0$ ) В относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Применение хлорсеребряного электрода сравнения объясняется его стабильным потенциалом, не изменяющимся в широком диапазоне pH и в присутствии озона. Благодаря применению его появляется возможность производить измерения количества озона непосредственно в воде.

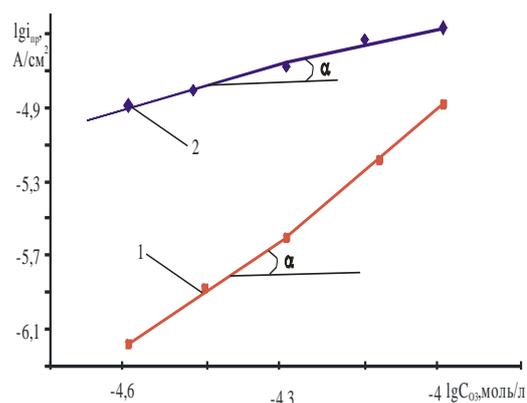


Рис. 2. Логарифмическая зависимость предельной плотности катодного тока на Pt от концентрации озона, 20 $^{\circ}\text{C}$ : 1 - 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 - 5% AcOH.

При поляризации платинового электрода более  $+1,0$  В не происходит восстановление озона, а при поляризации платинового электрода менее  $+0,4$  В происходит восстановление кислорода. Периодическая поляризация измерительного электрода осуществлялась с помощью потенциостата с управлением через компьютер. Измерение тока происходило при потенциале  $+0,4$  В. Цикл поляризации и измерения составлял 3-4 с. Регистрация результатов измерения и пересчет тока в концентрацию производились с помощью компьютера по формуле:

$$C = k I, \quad (1)$$

где:  $C$  – концентрация озона, мг/л;  $k$  – коэффициент пересчета, мг/л/мкА;  $I$  – измеренный ток, мкА.

Калибровка и контроль результатов измерения концентрации озона производились с помощью иодометрического метода анализа. Коэффициент пересчета  $k$  составлял  $1,91 \cdot 10^{-3}$  мг/л/мкА.

Результаты измерений представлены в табл.1, из которых видно, что предлагаемый метод дает возможность непосредственного, непрерывного и автоматического контроля концентрации озона в среде. Погрешность измерений не превышала 15%.

Вольтамперометрический метод измерения имеет следующие преимущества:

— он может применяться в средах, дающих малорастворимые осадки на электродах или загрязнения. В этих условиях потенциометрический метод измерения не работает из-за изменения потенциала измерительного электрода, а вольтамперометрический метод измерения позволяет производить измерения за счет самоочистки измерительного электрода при протекании через него электрического тока;

— он позволяет, при некоторых условиях, одновременно определять несколько компонентов в анализируемой среде. При потенциометрическом методе измерений дополнительные компоненты в анализируемой среде могут, наоборот, сделать невозможным определение основного компонента.

Таблица 1.

**Метод количественного определения концентрации озона**

Концентрация озона по данным йодометрического метода анализа, мг/л	Измеренный ток, мкА	Концентрация озона по данным предлагаемого метода анализа, мг/л
0	3	0,005
0,15	89,5	0,17
0,23	115	0,22

**Выводы.** На основании проведенных исследований установлено, что на поляризационных кривых платинового электрода в кислых средах и воде присутствует широкая область потенциалов, где идет восстановление непосредственно озона на поверхности электрода, достигаются предельные токи. На основании этих данных предложен вольтамперометрический метод определения концентрации озона.

Выявлено, что этот метод может применяться в средах, дающих загрязнения или малорастворимые осадки на поверхности металла, за счет самоочистки измерительного электрода. Вольтамперометрический метод можно использовать для непосредственного, непрерывного и автоматического контроля концентрации озона, одновременно определять несколько компонентов в анализируемой среде.

#### Л и т е р а т у р а

1. Тюпало Н. Ф. Исследование реакций озона с бензолами / Н. Ф. Тюпало // Докл. АН УССР. – сер. Б. – 1980. - №1. – С. 58-61.
2. Якоби В. А. Окисление ароматических соединений озонном: дис. докт. хим. наук: 05.17.05/ В. А. Якоби. - М.: МХТИ, 1982. -330с.

3. Галстян Г. А. Реакции алкилбензолов и их кислородпроизводных с озоном: дис. докт. хим. наук: 02.00.03/ Г. А. Галстян. – Львов, 1992. – 368 с.
4. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S Bailey// Academic Press. -1982. -V.2. - P. 460- 465.
5. Леванов А. В. Растворимость и кинетика гибели озона в водных растворах серной и фосфорной кислот /А. В. Леванов, И. В. Кусков, А. В. Зосимов [и др] // Вестник Моск. ун-та. Сер.2 «Химия». – 2002. – Т.43, №5. – С.286-287.
6. Тюпало Н. Ф. Прибор для непрерывного спектрофотометрического определения озона / Н. Ф. Тюпало, В. В. Ведерников, Р. Г. Заика // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, №5. – С. 459-461.
7. Касаткин Э. В. Амперометрический метод определения концентрации озона в газовом потоке / Э. В. Касаткин // Журн. Заводская лаборатория. - 1958. - Т.24 - С. 407-409.

#### References

1. Tjuhalo N. F. Issledovanie reakcij ozona s benzolami / N. F. Tjuhalo // Dokl. AN USSR. – ser. B. – 1980. - №1. – S. 58-61.
2. Jakobi V. A. Okislenie aromatcheskix soedinenij ozonom: dis. doct. him. nauk: 05.17.05/ V. A. Jakobi. -M.: MHTI, 1982. -330s.
3. Galstjan G. A. Reakcij alkilbenzovol i ih kislorodproizvodnih s ozonom: dis. doct. him. nauk: 02.00.03/ G. A. Galstjan. – Lvov, 1992. – 368 s.
4. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S Bailey// Academic Press. -1982. -V.2. - P. 460- 465.
5. Levanov A. V. Растворимость и кинетика гибели озона в водных растворах серной и фосфорной кислот /А. В. Levanov, I. V. Kyskov, A. V. Zosimov [i dr] // Vestnik Mosk. un-ta. Ser.2 «Himija». – 2002. – Т.43, №5. – С.286-287.
6. Tjuhalo N. F. Прибор длia непрерывного спектрофотометрического определения озона / Н. Ф. Tjuhalo, V. V. Vedernikov, R. G. Zaika // Himija i tehnologija vodi. – 1990. – Т.12, №5. – S. 459-461.
7. Kasatkin E. V. Amperometricheskij metod opredelenija koncentracij ozona v gazovom potoke / E. V. Kasatkin // Zhyrn. Zavodskaja laboratorija. - 1958. - Т.24 - S. 407-409.

#### Татарченко Г. О. Вольтамперометричний метод визначення концентрації озону

*Запропоновано та вивчено вольтамперометричний метод визначення концентрації озону в кислому середовищі і воді. Виявлено, що цей метод може застосовуватися в середовищах, що дають забруднення або малорозчинні опади на поверхні металу, за рахунок самоочищення вимірювального електрода. Вольтамперометричний метод можна використовувати для безпосереднього, безперервного автоматичного контролю концентрації озону, одночасно визначити кілька компонентів в аналізованому середовищі.*

**Ключові слова:** озон, вольтамперометрія, концентрація, методика.

#### Tatarchenko G. O. Voltammetric method for determining the concentration of ozone

*Based on the studies found that the polarization curves on a platinum electrode in acidic media, and the water there is a wide range of potentials, where there is a restoration of*

*ozone directly on the electrode surface, limiting currents are achieved. Voltammetric method for determining the concentration of ozone is provided based on these data. It was revealed that this method can be used in environments that provide contamination or poorly soluble deposits on the metal surface, due to a self-cleaning probe. Voltammetric method can be used for direct, continuous and automatic monitoring of ozone, the simultaneous determination of several components of the assay medium.*

**Keywords:** *ozone, voltammetric, concentration, method.*

**Татарченко Галина Олегівна** - д.т.н., доцент, професор кафедри вищої та прикладної математики, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). [tgo2003r@mail.ru](mailto:tgo2003r@mail.ru)

*Рецензент:* **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 04.11.2013