

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ФУНКЦИЮ ВИТАМИНА В₁₂

Е. И. Баранова, О. Е. Рувинский, З. А. Баранова

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 29.11.2013 г.

Аннотация. Установлено влияние предшествующей электрохимической обработки фонового электролита (NaCl + Na₂SO₄) на характеристики каталитической предволны в системе Ni²⁺ – В₁₂. Выявлены корреляции между величиной предельного каталитического тока полярографической предволны в системе Ni²⁺ – В₁₂ и содержанием “активного хлора” (C_{АХ}, моль/дм³). Определены пороговые концентрации “активного хлора” влияющие на электрокаталитическую функцию витамина В₁₂ в полярографической системе «никель (2+) – витамин В₁₂».

Ключевые слова: электрохимическая обработка, система «никель(II) – витамин В₁₂»,

Abstract. Influence of previous electrochemical processing of background electrolyte (NaCl + Na₂SO₄) on characteristics of a catalytic prewave in system Ni²⁺ – В₁₂ is investigated. Electrochemical processing of the mixed sulfate-chloride electrolyte with constant concentration of C (Na₂SO₄) = 0,04 mol/dm³ as in the anode camera to a stationary electrolytic cell with a porous diaphragm, and in the two-chamber electrolyzer is carried out. It is revealed that "active chlorine" causes inhibition of limit catalytic current of a polarographic prewave of Ni²⁺ – В₁₂ at achievement of a certain level of the contents depending on conditions of electrochemical processing. The effect of inhibition of electrocatalytic function of В₁₂ vitamin in polarographic system "nickel (2+) – В₁₂ vitamin" is established threshold according to the contents of "active chlorine".

Keywords: electrochemical processing, system "nickel (II) – В₁₂ vitamin"

Электрохимическая, особенно анодная обработка (активация) водных растворов электролитов, нашла достаточно широкое применение на стадиях пробоподготовки в алгоритме различных электрохимических и других физико-химических методов анализа [1-3]. Электрохимическая обработка пробы, вызывает деструктивно-окислительное разрушение природных органических лигандов, входящих в органическую матрицу анализируемой пробы, так и примесей органических соединений в растворе, что облегчает инверсионное вольтамперметрическое определение катионов металлов, которые при электрообработке переходят в состав лабильных комплексов.

В связи с применением электрохимической обработки (электроактивации) жидкостей в пищевой промышленности актуальной задачей является разработка объективных методов кон-

троля указанного физического воздействия на биологически активные вещества (биологические системы) [4-7]. Электродная кинетика сложных электрокаталитических процессов является решающим фактором в генерировании и формировании вольтамперметрического аналитического сигнала. Цель настоящей работы – изучение некоторых кинетических закономерностей электрохимических и химических стадий каталитических электродных реакций в системах «ион металла – лиганд (L)» при катализе адсорбированными молекулами лигандов (ртутный капаящий электрод).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Электрохимическая обработка смешанного сульфатно-хлоридного электролита с постоянной концентрацией C(Na₂SO₄) = 0,04 моль/дм³ проводилась как в анодной камере стационарной электролитической ячейки с пористой диафрагмой, так и в двухкамерном электролизере.

В качестве электролитической ячейки использовался термостойкий химический стакан с диаметром 60 мм и высотой 50 мм. Рабочими электродами являлись две платиновые пластины: катод площадью 35 мм² и анод площадью 70 мм². Расстояние между катодом и анодом составляло около 20 мм. Ток электролиза 0,4 А, время 15 минут. При определении содержания электрохимически генерированного активного хлора в данной системе отобранная проба обработанного водного раствора при необходимости подкислялась добавками (по каплям) концентрированного раствора HCl или HClO₄ до pH ≤ 2. В процессе электролиза в данной электролитической ячейке раствор испытуемого электролита непрерывно перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Модель проточного лабораторного электролизера состояла из двух камер (анолит и католит), разделенных диафрагмой из брезентовой технической ткани, толщиной 2 мм с параллельным движением потоков обрабатываемого раствора. Объем каждой камеры составлял 136 см³. В соответствующих камерах были установлены электроды (катод и анод) в виде графитовых дисков, выточенных из графита марки “ДЭЗ”. Площадь каждого из электродов 63,5 см². Расстояние между электродами (центрами графитовых дисков) составляло около 70 мм. Ток электролиза 0,01-0,03 А при заданном напряжении 16-17 В, время 60 минут.

Как в одном, так и в другом случае постоянный ток электрохимической обработки задавался с помощью источника питания ТЭС-42.

Полярнографические измерения проводились на полярнографах ПУ-1 (ПО “Измеритель”, г. Гомель) и Лр-60 (Чехословакия) в термостатированных ячейках при температуре 25 ± 0,1 °С. В качестве электрода сравнения использовали выносной насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), электролитический ключ был заполнен 3%-ным раствором агар-агара в 1 М NaNO₃. В эксперименте использовались два индикаторных ртутных капаящих электрода (капилляры 1 и 2). Характеристика ртутного капающего электрода р.к.э. 1: скорость вытекания ртути $m = 1,88$ мг/с, период капания $t_1 = 5,8$ с, при приложенном потенциале $E = -1,0$ В (опыты с ПУ-1); характеристика р.к.э. 2: $m = 2,60$ мг/с, $t_1 = 3,0$ с, при приложенном потенциале $E = -1,0$ В относительно нас.к.э. В качестве фоновых электролитов использовались непосредственно электрохимически обработанные хлоридно-сульфатные фоновые растворы. Все

указанные соли имели квалификацию “ч.д.а.”. Для удаления кислорода воздуха полярнографируемые растворы перед регистрацией полярнограмм или добавкой реагирующего вещества продувались струей азота в течение 15-25 мин.

В полярнографическом исследовании использовались и растворы соли NiCl₂ (квалификации “х.ч.”), которые стандартизировались методом комплексометрического титрования. Исходный раствор витамина В₁₂ (водный раствор для инъекций) содержал около 500 мкг/см³ основного вещества. Все используемые в электрохимических исследованиях растворы готовились на дважды перегнанной дистиллированной воде. Вода перегонялась в стеклянной аппаратуре на шлифах с добавлением перманганата калия для разрушения примесей.

Аналитический контроль за содержанием “активного хлора” ($C_{АХ}$, моль/дм³) в электрохимически обработанной жидкости осуществлялся двумя методами. Использовался метод иодометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования в соответствии с ГОСТ 18190-72 [8] и предложенный в работе [7] вариант косвенного потенциометрического метода определения общего содержания “активного хлора”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами исследовано влияние электрохимической обработки растворов смешанного сульфатно-хлоридного электролита с $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,04$ моль/дм³ и $C(\text{NaCl}) = 1 \cdot 10^{-3} - 0,4$ моль/дм³ на предельный каталитический ток (\bar{I}_l^k) полярнографической предволны в индикаторной электродной системе никель (2+) – витамин В₁₂ (ртутный капающий электрод). Теория указанного электрокаталитического процесса, в котором витамин В₁₂ выступает в качестве лиганда-катализатора разряда ионов никеля через образование адсорбированного на поверхности ртутного электрода каталитически активного комплекса, подробно изучена в работах [9-11].

Результаты электрохимической обработки хлоридно-сульфатных фоновых растворов в бездиафрагменной электролитической ячейке током 0,4 А в течение 15 минут (платиновые электроды в близкой позиции друг к другу) и соответствующие относительные изменения предельного каталитического тока 0,4 А приведены в табл. 1. Соответствующие данные электрохимической обработки хлоридно-сульфатного анолита в двухкамерном электролизере с платиновым анодом при заданном напряжении 16 -17 В и токе электролиза

0,01-0,03 А в течение 60 минут на каталитический ток представлены в табл. 2. В результате электролиза “активный хлор” вызывает уменьшение предельного каталитического тока полярографической предволны Ni^{2+} – витамин B_{12} при достижении определенного уровня содержания, зависящего от условий электрохимической обработки. Так химический прессинг “активного хлора” на электрокаталитическую функцию B_{12} при разряде ионов Ni^{2+} проявляется сильнее в случае электрохимической обработки в бездиафрагменном электролизере (постоянный ток электролиза 0,4 А), чем при электрохимической обработке анолита в двухкамерном электролизере при постоянном напряжении 16-17 В и силе тока не выше 0,03 А, несмотря даже на более продолжительный электролиз – 60 минут. В первом случае (табл. 1) резкое снижение $\bar{I}_i^k/(I_i^k)^0$ наблюдали при значениях $C(NaCl) = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ и $C_{AX} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В последнем случае (табл. 2) для указанных условий аналогичное уменьшение каталитического тока достигается при значительно больших значениях $C(NaCl) = 0,4$ моль/дм³ и $C_{AX} \cong 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Вместе с тем нет однозначной корреляции между косвенным редокс-потенциалом электро-

химически обработанных растворов $E(I_2/2I^-)$ и степенью ингибирования электрокаталитического процесса (уменьшением предельного тока каталитической полярографической предволны \bar{I}_i^k).

Отсутствие некоторого снижения \bar{I}_i^k и даже некоторая активация каталитического тока, когда $\bar{I}_i^k/(I_i^k)^0 > 1$, при низких значениях C_{AX} можно объяснить проявлением в этих условиях обратного эффекта – ускорение каталитической электродной реакции за счет возможного переокисления малоустойчивого нуль-валентного комплекса никеля с витамином B_{12} (Ni^0-B_{12}) на поверхности ртутного электрода частицами “активного хлора”. Подобный механизм уже рассматривался в работах [12-15].

При $C_{AX} \leq 8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ потенциал полуволны $E_{1/2}^k$ каталитической предволны в системе $Ni^{2+} - B_{12}$ становится несколько менее отрицательным по сравнению с $E_{1/2}^k = -0,85 В$ в необработанном растворе, что свидетельствует о некотором ускорении в этих условиях собственно электрохимической стадии электрокаталитической реакции. При $C_{AX} \geq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ наблюдается обратный эффект – смещение $E_{1/2}^k$ к более отрицательным потенциалам на 0,02-0,03 В, то есть увеличение торможения на стадии переноса электронов на

Таблица 1.

Влияние электрохимической обработки хлоридно-сульфатного (0,04 моль/дм³) фонового электролита в бездиафрагменном электролизере на относительную величину предельного каталитического тока $\bar{I}_i^k/(I_i^k)^0$ в полярографической системе $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ $Ni^{2+} - 7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ B_{12}

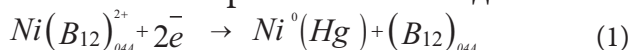
$C(NaCl)$, моль/дм ³	C_{AX} , моль/дм ³	$E(I_2/2I^-)$, мВ	$\bar{I}_i^k/(I_i^k)^0$	$E_{1/2}^k$, В
$1 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	312	1,00	-0,80
$2 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	320	1,00	-0,80
$5 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	337	1,00	-0,81
$1 \cdot 10^{-2}$	$7,44 \cdot 10^{-4}$	349	0,96	-0,83
$2 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	348	0,73	-0,87
$5 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-3}$	359	~	-0,88

Таблица 2.

Влияние электрохимической обработки хлоридно-сульфатного фонового электролита в анодной камере двухкамерного электролизера на относительную величину предельного каталитического тока $\bar{I}_i^k/(I_i^k)^0$ в полярографической системе $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ $Ni^{2+} - 7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ B_{12}

$C(NaCl)$, моль/дм ³	C_{AX} , моль/дм ³	$E(I_2/2I^-)$, мВ	$\bar{I}_i^k/(I_i^k)^0$	$E_{1/2}^k$, В
$5 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$	310	1,44	-0,81
$1 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$	318	1,10	-0,80
$2 \cdot 10^{-2}$	$8,26 \cdot 10^{-4}$	340	0,95	-0,84
$3 \cdot 10^{-2}$	$8,44 \cdot 10^{-4}$	340	0,70	-0,84
0,1	$3,42 \cdot 10^{-3}$	328	1,00	-0,87
0,2	$1,00 \cdot 10^{-2}$	322	0,80	-0,88
0,4	$1,74 \cdot 10^{-2}$	363	~	-0,88

каталитически активный комплекс в электрохимически обработанной жидкости.



Продолжительный электролиз фонового электролита (например, 0,2 моль/дм³ NaClO₄) в бездиафрагменной ячейке с платиновыми электродами в отсутствие хлорид-ионов и, следовательно, активного хлора, практически не влияет на каталитический ток полярографической предволны. Наблюдаемый эффект – уменьшение \bar{I}_i^k в пределах 0,2 мкА при значениях $(\bar{I}_i^k)^0 \leq 2,7$ мкА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние электрохимической обработки растворов смешанного сульфатно-хлоридного электролита на предельный каталитический ток (\bar{I}_i^k) полярографической предволны в индикаторной электродной системе никель (2+) – витамин В₁₂. Это влияние проявляется сильнее в случае электрохимической обработки в бездиафрагменном электролизере при постоянном токе 0,4 А.

Установлено, что в результате электролиза «активный хлор» вызывает резкое уменьшение предельного каталитического тока полярографической предволны Ni²⁺ – витамин В₁₂ при достижении концентраций «активного хлора» C_{АХ} = 5,6·10⁻³ моль/дм³ (электрохимическая обработка в бездиафрагменном электролизере) и C_{АХ} ≅ 1,7·10⁻² моль/дм³ (электрохимическая обработка в двухкамерном электролизере).

Установлен пороговый по содержанию «активного хлора» эффект ингибирования электрокаталитического процесса в системе «никель (2+) – витамин В₁₂», что важно для оптимизации результатов экологических и технологических исследований в реальных электрокаталитических системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О природе электрохимической активации сред. Структурные изменения водных растворов / Кирпичников П.А. [и др.] // Доклады АН СССР. — 1990. — Т. 310, № 1. — С.126-129.
2. Бахир В.М. Структура и физико-химическая активность электрохимически активированных водных растворов / В.М. Бахир // Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности. Тез. докл. Всерос. конф. — М., 1994. — С.24-28.
3. Электрохимическая активация водных растворов и ее технологическое применение в пи-

щевой промышленности: Обзорная информация. Сер. «Пищевая пром-сть». — Тбилиси, 1988. — Вып. 3.

4. Рубан В.С. Совершенствование установки получения электроактивированных водных растворов с целью интенсификации технологических процессов пищевой промышленности: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.С. Рубан. — Краснодар: КубГТУ, 1995. — 24с.

5. Храпенков С.Н. Воздействие электрохимически активированных систем на ферменты солода / С.Н. Храпенков, М.В. Гернет, В.М. Бахир // Пиво и напитки. — 2002. — №5. — С. 20-21.

6. Электрохимическая активация при получении пивного суслу / С.Н. Храпенков [и др.] // Пиво и напитки. — 2003. — № 4. — С. 18-19.

7. Баранова Е.И. Влияние электрохимической обработки растворов на равновесие и кинетику реакций в системах борная кислота-бораты-полиолы, никель(2+)- витамин В₁₂, титан(IV)-лиганды: Дис. канд. хим. наук / Е.И. Баранова. — Краснодар: КубГТУ, 1998. — 244 с.

8. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. ГОСТ 18190-72. — Продл. до 1.01.84. Продлен до 1.01.89. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 12с.

9. Рувинский О.Е. Каталитический ток в системе никель (II) – витамин В₁₂ и его применение в косвенном полярографическом анализе / О.Е. Рувинский, Л.В. Ненашева // Журн. аналит. химии. — 1995. — Т.50, № 2. — С.204-210.

10. Ненашева Л.В. Необычные эффекты среды в электрокаталитических реакциях кобаламинов / Л.В. Ненашева, О.Е. Рувинский // Химия азотистых гетероциклов: Тез. докл. межinst-го колокви. МГУ им. М.В.Ломоносова — Черноголовка, 1995. — С.93.

11. Рувинский О.Е. Каталитические и ингибирующие эффекты витаминов группы В в полярографии ионов никеля (II) / О.Е. Рувинский, Н.М. Успенская, В.Е. Бодяцкий // Электрохимия, 1979. — Т.15, № 10. — С.1579-1580.

12. Торопова В.Ф. Каталитические токи водорода в растворах комплексных соединений / В.Ф.Торопова, Г.К Будников., Э.П. Медянцева // Полярография: проблемы и перспективы. — Рига: Зинатне, 1977. — С.216-228.

13. Будников Г.К. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах / Г.К. Будников, Т.В. Троспольская, Н.А. Улахович. — М.: Наука, 1980. — 192с.

14. Китаев Ю.П. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях / Ю.П. Китаев, Т.В.

Троепольская, Г.К. Будников. — М.: Наука, 1982. — 216с.

15. Турьян Я.И. Катализ адсорбированным на электроде лигандом в процессах электрохимиче-

ского восстановления простых и комплексных ионов металлов / Я.И. Турьян, О.Е. Рувинский, Н.К. Стрижов // Итоги науки и техники: Электрохимия. — М.: ВИНТИ, 1988. — Т.26. — С.194-260.

Баранова Елена Ивановна — канд.хим.наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар; e-mail: zina_27@bk.ru

Рувинский Овсей Евелевич — д-р хим.наук, профессор кафедры стандартизации, сертификации и аналитического контроля, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар; e-mail: ruvinskiy@kubstu.ru

Баранова Зинаида Андреевна — студентка 4 курса института пищевой и перерабатывающей промышленности ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар; e-mail: zinaida_27@bk.ru

Baranova Elena I. — candidate of chemical sciences, assistant professor, FSBEI HPE “Kuban State University of Tecnology“, Krasnodar; e-mail: zina_27@bk.ru

Ruvinskii Ovsei E. — Doctor of Chemical Sciences, professor, head of department of standartization, certification and analytical control, FSBEI HPE “Kuban State University of Tecnology“, Krasnodar; e-mail: ruvinskiy@kubstu.ru

Baranova Zinaida A. — the student 4 courses of institute food and processing industry, FSBEI HPE “Kuban State University of Tecnology“ Krasnodar; e-mail: zinaida_27@bk.ru