

Санкт-Петербургский государственный университет

***ЯРОШЕНКО Сергей Вадимович***

**Выпускная квалификационная работа**

***Разработка методик количественного определения феррата(VI)  
в процессе его непрерывного электрохимического производства  
в мобильной установке для очистки воды***

Уровень образования: *магистратура*

Направление *04.04.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *ВМ.5512.2018 «Химия»*

Научный руководитель: старший преподаватель, кафедра аналитической химии, к.х.н.,  
Наволоцкая Дарья Владимировна

Рецензент: старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, кандидат химических наук,  
Шигаева Татьяна Дмитриевна

Санкт-Петербург  
2020

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Обоснование актуальности работы .....	4
§1.1 Что такое ферраты? .....	4
§1.2 Применение феррата (VI) для очистки и обеззараживания воды .....	4
§1.3 Способы синтеза феррата (VI).....	6
Постановка цели и задач работы.....	9
Глава 2. Обзор научной литературы.....	10
§2.1 Объёмное титрование.....	10
§2.2 Потенциометрическое титрование .....	11
§2.3 Спектрофотометрические методики.....	11
§2.4 ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием .....	13
§2.5 Мёссбауэровская спектроскопия .....	13
§2.6 Капиллярный электрофорез .....	13
Глава 3. Экспериментальная часть .....	15
§3.1 Установка для электрохимического синтеза феррата (VI).....	15
§3.2 Спектрофотометрия.....	16
§3.3 Потенциометрическое титрование .....	19
§3.4 Прямая потенциометрия.....	21
§3.5 Молекулярная фотометрия в проточном фотометре .....	23
Глава 4. Результаты и их обсуждение.....	27
§4.1 Фотометрия.....	27
§4.2 Автоматическое потенциометрическое титрование .....	28
§4.2 Прямая потенциометрия для контроля содержания феррата (VI) в процессе его электрохимического производства.....	33
§4.3 Проточная фотометрическая ячейка.....	35
Выводы.....	35
Список использованных источников.....	37

## **Введение**

В настоящее время в мире и в России, в частности, для очистки и обеззараживания применяются реагенты-окислители – хлор, хлорсодержащие реагенты, а также озон – в комбинации с УФ-облучением, технологией анаэробного сбраживания, грубым и тонким фильтрованием, применением коагулянтов. Однако, при использовании данных реагентов обнаруживается ряд весомых недостатков. Так, для хлора и его производных характерно образование токсичных продуктов окисления органических загрязнителей, необходимость дополнительного введения коагулянтов, слабовыраженные бактерицидные свойства, кроме того, эти вещества требуют особых условий хранения и транспортировки, что значительно удорожает их применение. Использование технологии озонирования – не только весьма дорогостоящий процесс, но еще и взрывоопасный.

В то же время, использование феррата (VI) в сухом виде не лишено недостатков, выражающихся в высокой стоимости и взрывоопасности при хранении и производстве. Однако, данных недостатков лишён электрохимический метод производства раствора феррата (VI).

Данная работа посвящена разработке аналитических методик количественного определения феррата (VI) в водных средах в качестве системы контроля эффективности электрохимического производства в мобильной установке для очистки воды.

## Глава 1. Обоснование актуальности работы

### §1.1 Что такое ферраты?

Ферраты – это соли, содержащие железо в степени окисления больше +3. Феррат (VI) – это соль железной кислоты, содержащая анион  $\text{FeO}_4^{2-}$ , в котором железо проявляет степень окисления +6. Растворы этих солей имеют характерную красно-фиолетовую окраску. Феррат (VI) обладает высокой растворимостью в воде (приблизительно 15 г/л), а также высоким окислительным потенциалом (+2,20 В в кислой среде, +0,72 В в нейтральной и щелочной средах). Кроме того, во время процессов окисления и обеззараживания, это соединение превращается в трехвалентное железо или гидроксид железа (III), который является сильным коагулянтom:



### §1.2 Применение феррата (VI) для очистки и обеззараживания воды

Использование феррата (VI) в качестве многофункционального реагента дает несколько преимуществ, а именно: снижение затрат на обработку воды, поскольку он действует как окислитель и коагулянт, и отсутствие побочных токсичных продуктов окисления.

Различные исследования демонстрируют способность феррата (VI) устранять широкий спектр органических и неорганических соединений-загрязнителей из воды и сточных вод.

Среди наиболее токсичных органических соединений, с удалением которых эффективно справляется феррат (VI), стоит отметить этанол<sup>1,2</sup>, попадающий в водоемы со сточными водами химической промышленности. Технология анаэробного сбраживания сточных вод, при которой образуется сероводород<sup>3</sup>, являющийся токсичным веществом второго класса опасности, может быть заменена обработкой ферратом (VI). Фосфорорганические соединения<sup>4-6</sup>, являющиеся причиной активного цветения сине-зелёных водорослей (цианобактерий), также эффективно нейтрализуются ферратом (VI). Высокая эффективность феррата (VI) как реагента для очистки вод наблюдалась при обработке растворов, содержащих карбоновые кислоты<sup>7</sup>, алифатические и ароматические соединения (аминокислоты, фенол, 1,2-диола)<sup>8</sup>,

формальдегид<sup>9</sup>, азот-<sup>10</sup> и серосодержащие алифатические соединения<sup>11</sup>, нитрозамины<sup>12</sup> и прочие. Также, феррат (VI) можно использовать для очистки сточных вод предприятий фармацевтической промышленности, т.к. использование микроорганизмов для удаления, например, антибиотиков<sup>13-15</sup> не представляется возможным.

Феррат (VI) показал свою эффективность также при очистке от таких неорганических загрязнителей, как цианид<sup>16</sup> и аммиак<sup>17</sup>. При использовании высоких концентраций феррата (VI) от 10,0 до 100,0 мг/л удалось в высокой степени снизить мутность воды, а также существенно снизить содержание ионов Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup><sup>18</sup>, а кроме того, нескольких тяжелых металлов: Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и Hg<sup>2+</sup><sup>19</sup>.

Кроме очевидных преимуществ использования феррата (VI) в качестве окислителя для удаления органических и неорганических загрязнителей, он так же является альтернативным реагентом для дезинфекции воды. Выявлено два механизма воздействия на патогенные микроорганизмы<sup>20</sup>:

- a. окисление клеточной стенки, протоплазмы и, наконец, ДНК, что приводит к немедленной гибели клетки;
- b. коагуляция микроорганизмов и последующее удаление из воды.

Так, например, присутствие феррата (VI) в воде в концентрации 6 мг/л приводит к гибели кишечной палочки (99%) за 7 минут<sup>21</sup>. 99,9% вирусов колифагов f2 погибают при воздействии феррата (VI) в воде в концентрации 10 мг/л в течение 30 минут при рН, равном 7,8<sup>22</sup>. Эти, а также ряд других исследований говорят о более высокой дезинфицирующей способности феррата (VI) в сравнении с хлором и бромом.

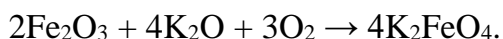
Вследствие восстановления до состояния Fe (III) феррат (VI) является мощным коагулянтом, который позволяет осажать окисленные органические загрязнители и живые организмы. Преимуществом также является значительно меньшая масса коагулята, образующегося в результате использования сульфата железа (II), сульфата алюминия или хлорида железа (III)<sup>23</sup>. Очевидным преимуществом является скорость осаждения взвешенных коллоидных частиц: 1 минута вместо 30 минут для классических коагулянтов<sup>23</sup>.

Таким образом, путем введения феррата (VI) можно достичь следующих трех целей:

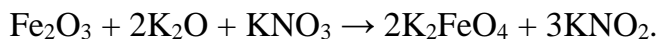
1. окисление загрязняющих веществ в воде;
2. обеззараживание воды;
3. удаление взвешенных и коллоидных частиц.

### §1.3 Способы синтеза феррата (VI)

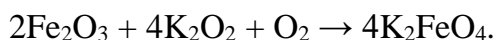
Существует множество способов получения солей феррата (VI). Эти способы условно можно разделить на «сухие», «мокрые» и электрохимические. «Сухие» подразумевают получение феррата (VI) щелочных и щелочноземельных металлов в кристаллической форме при высоких температурах. Так, Фреми (Fremy) в 1840 году удалось получить феррат (VI) калия в результате взаимодействия оксида калия с оксидом железа (III) при доступе кислорода:



Кроме того, ему удалось увеличить выход феррата (VI), используя нитрат калия в качестве источника кислорода:



Однако, использование пероксида калия и чистого кислорода позволило Фреми наилучшим образом стабилизировать протекание реакции:

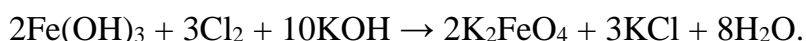


В методе сухого окисления оксид железа нагревают в присутствии кислорода для получения  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Поскольку этот процесс протекает при высокой температуре ( $350^\circ\text{C}$ ), существует риск взрыва. Данный факт считается недостатком с точки зрения безопасности.

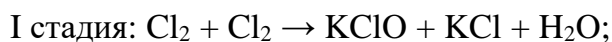
Было предпринято множество попыток найти более безопасные методы получения феррата (VI). В результате Руш (Rush) с коллегами<sup>24</sup> удалось разработать новую «сухую» методику, которая заключалась в том, что при нагревании смеси супероксидов цезия и калия, а также оксидов двух- и трехвалентного железа до  $200^\circ\text{C}$

на протяжении более 10 часов. В результате удалось получить ферраты (VI) калия и цезия. Данный процесс обладал искомым преимуществом – безопасностью, однако был недостаточно экономичным и быстрым для масштабирования производства.

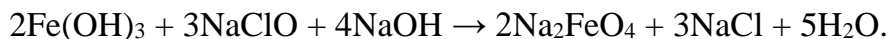
«Мокрый» способ получения феррата (VI) предполагает низкотемпературный режим окисления железа до шестивалентного состояния. Первый «мокрый» способ получения феррата (VI) был также предложен Фреми. Методика<sup>25</sup> заключалась в пропускании газообразного хлора через суспензию гидроксида железа (III) в концентрированном растворе гидроксида калия:



Авторы идеи выдвинули предположение о том, что процесс протекает за счет образования гипохлорита калия в реакционной среде в следующей последовательности:



Однако, приведенный вариант синтеза феррата (VI) по-прежнему оставался лишь лабораторным в силу низкого выхода и отсутствия экологичности. Впрочем, Хростовски (Hrostowski)<sup>26</sup> удалось реализовать методику, позволяющую получать феррат (VI) в промышленных масштабах. К раствору гипохлорита натрия в щелочной среде добавляли гидроксид железа (III) в виде суспензии, полученной при взаимодействии хлорида железа (III) и раствора гидроксида натрия при 50–55°C:



Выход продукта был выше, чем при сухом окислении и составил около 15%. Позднее удалось модифицировать<sup>27</sup> исходную методику и повысить выход феррата (VI) до 76%. В данном варианте нитрат железа (III) приводили в контакт с щелочным раствором гипохлорита натрия при 25-30°C. Таким образом, данная методика легла в основу первого промышленного производства феррата (VI) калия и натрия.

Тем не менее, Поггендорф (Poggendorff)<sup>28</sup> в 1841 году реализовал наиболее предпочтительный вариант синтеза феррата (VI) – электрохимическое окисление. В

финальном варианте наиболее успешная схема гальванической цепи включала в себя платиновый катод в виде пластины, погруженной в раствор азотной кислоты, и чугунный или стальной анод (различного состава), погруженный в раствор щелочи. В результате электролиза наблюдалось образование красно-малинового раствора в анодном пространстве, а также выделение кислорода.

Главными преимуществами такого способа производства феррата (VI) оказались высокая чистота продукта, простота реализации и экологическая безопасность. Таким образом, проведенный анализ научной литературы позволяет утверждать, что электрохимический метод является предпочтительным способом промышленного производства феррата с точки зрения экологической безопасности, рентабельности, а также простоты реализации. Кроме того, данный способ синтеза легко автоматизируется.



## **Постановка цели и задач работы**

Целью настоящей работы являлась *разработка аналитических методик количественного определения феррата (VI) в водных средах в качестве системы контроля эффективности его электрохимического производства в мобильной установке для очистки воды.*

Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач:

- *обзор научных публикаций, посвященных способам определения феррата (VI);*
- *выбор аналитических методов для разработки методик количественного определения феррата (VI);*
- *составление плана проведения экспериментов;*
- *разработка методики количественного определения феррата (VI) для лабораторного анализа синтезированных растворов феррата (VI);*
- *разработка и создание системы для on line анализа непрерывно синтезируемого раствора феррата (VI) в проточном электролизере.*

## Глава 2. Обзор научной литературы

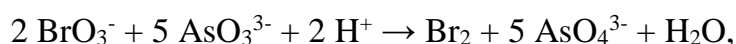
### §2.1 Объёмное титрование

Существует два основных способа объёмного титрования для количественного определения феррата (VI) – арсенитный метод и бихроматометрический метод.

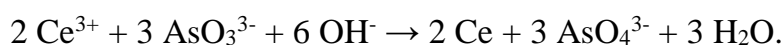
Арсенитный метод<sup>29</sup> – это метод обратного окислительно-восстановительного титрования. Сначала феррат (VI) в щелочной среде восстанавливается избытком стандартного раствора, содержащего арсенит-ионы:



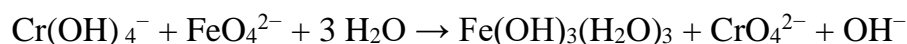
Затем непрореагировавший избыток арсенит-ионов оттитровывается либо стандартным раствором бромат-ионов в присутствии индикатора метилового оранжевого:



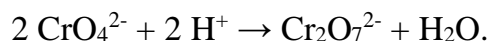
либо стандартным раствором церия (III) в присутствии индикатора ферроина:



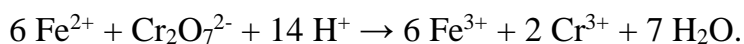
Бихроматометрический метод<sup>30</sup> – это метод окислительно-восстановительного титрования заместителя. Сначала хром в степени окисления +3 окисляется ферратом (VI) до хромата, в котором степень окисления хрома равна +6. Реакция протекает в сильно щелочной среде:



Затем раствор подкисляется, хромат переходит в форму дихромата:



Дихромат титруют стандартным раствором, содержащим ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , в присутствии индикатора – натриевой соли ДФА-4-сульфоислоты:



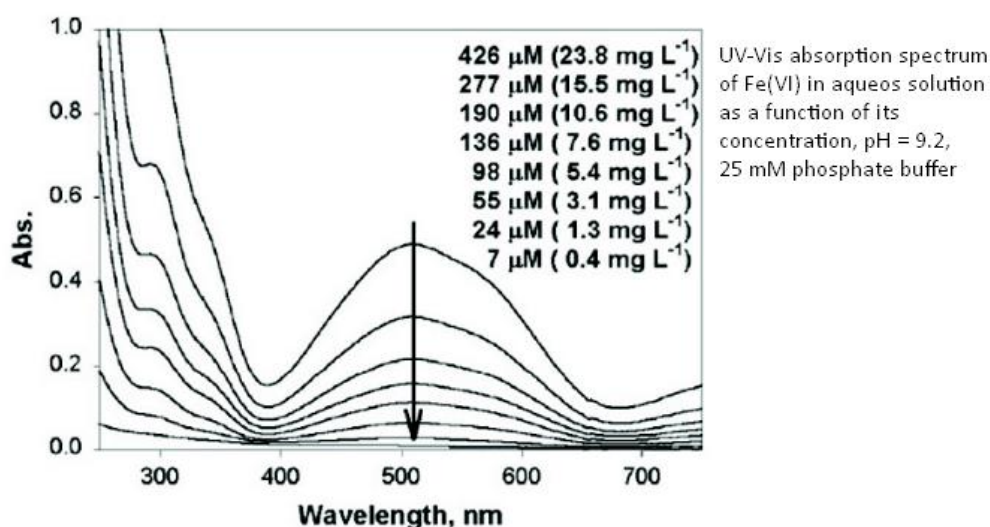
Оба описанных метода позволяют определять содержание Fe(VI) в диапазоне концентраций от субмолярных до молярных. Однако, недостатком вышеупомянутых методов является протекание побочных реакций арсенита и хромита с примесями, что может влиять на результаты анализа. Поэтому очевидна необходимость дополнительной очистки образца перед титрованием. Эти методы не являются экспрессными, они трудоёмки и требуют наличия индикаторов. И, как и все методы титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования, подвержены влиянию человеческого фактора, так как переход окраски раствора субъективно оценивается химиком-аналитиком.

## **§2.2 Потенциометрическое титрование**

Одним из электрохимических методов определения концентрации феррата (VI) является потенциометрическое титрование в щелочном растворе<sup>31</sup>. В качестве титранта используется раствор хромита. Роль электрода сравнения играет хлоридсеребряный электрод, индикаторного электрода – платиновая проволока. Преимуществом такого варианта титрования является более высокая точность, связанная с определением точки эквивалентности по изменению электрохимического потенциала, в отличие от колориметрического варианта. Кроме того, воспроизводимость потенциометрического титрования выше в 3-9 раз.

## **§2.3 Спектрофотометрические методики**

Существует несколько спектрофотометрических методик количественного определения феррата (VI). Благодаря наличию характерной окраски, щелочные растворы феррата (VI) способны поглощать пропускаемый поток света. Коэффициент молярного светопоглощения феррата (VI) при длине волны  $\lambda = 510$  нм составляет<sup>32</sup>  $(1150 \pm 25) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , что очень удобно для прямого количественного определения феррата (VI). На рисунке 1 представлены имеющиеся в литературе молекулярные спектры поглощения стандартных растворов феррата (VI).



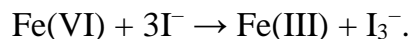
**Рисунок 1.** Спектр растворов с различным содержанием феррата (VI)

Тем не менее, данный метод, несмотря на свою простоту, имеет несколько недостатков. Интерференция мелкодисперсных частиц Fe(III), образующихся в результате самопроизвольного разложения  $\text{FeO}_4^{2-}$ , влияет на результаты измерений. Кроме того, растворы феррата (VI), полученные электрохимическим путем, насыщены мелкодисперсными пузырьками кислорода, образующегося в анодном пространстве при электролизе, которые также влияют на результаты измерений.

Устранение влияния разложения феррата (VI) в растворе с различными значениями  $\text{pH}^{24}$  на результаты прямой спектрофотометрии при низких концентрациях феррата (VI) возможно при стабилизации  $\text{FeO}_4^{2-}$  с помощью ABTS (2,2-азино-бис (3-этилбензотиазолин-6-сульфонат))<sup>33</sup>. При взаимодействии бесцветного ABTS с Fe(III) образуется окрашенный катион-радикал  $\text{ABTS}^{+\cdot}$ , который проявляет пик поглощения с максимумом при  $\lambda = 415$  нм. Молярный коэффициент экстинкции при данной длине волны составляет  $3,40 \pm 0,05 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Таким образом, высота пика при  $\lambda = 415$  нм для низких концентраций феррата (VI) (0.03 – 35  $\mu\text{M}$ ) с использованием ABTS будет больше, чем высота пика для таких же значений концентрации феррата (VI) при  $\lambda = 510$  нм для прямой спектрофотометрии. Очевидное преимущество использования ABTS – возможность изучать кинетику воздействия феррата (VI) на различные субстраты.

Однако, в результате некоторых взаимодействий образуются продукты, поглощающие на длинах волн, близких к  $\text{ABTS}^{+\cdot}$ , что приводит к наложению спектральных линий. В связи с этим, в отдельных случаях целесообразно прибегнуть к флуоресцентной спектрофотометрии<sup>34</sup>. Например, использование скополетина (7-

гидрокси-6-метокумарин) в качестве флуоресцентного вещества позволяет определять содержание феррата (VI) на уровне микромолей (4 – 80  $\mu\text{M}$ ) в кислых растворах<sup>35</sup>. Еще одна методика предполагает использование  $\text{I}^-$  для изменения окраски раствора с фиолетовой в желтую согласно схеме реакции<sup>36</sup>:



Преимущества использования иодид-ионов заключаются в высокой скорости превращения ( $6.51 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  при pH 9.0 и  $25^\circ\text{C}$ ), а также исключении необходимости использования токсичных органических реагентов. В связи с изменением окраски раствора максимум поглощения смещается от 510 нм к 351 нм с  $\epsilon_{351} = (2.58\text{--}2.70) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>37–39</sup>.

#### **§2.4 ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием**

Отдельно следует упомянуть также ИК-спектроскопию с Фурье-преобразованием (FTIR)<sup>40</sup>, которая применима для количественного определения феррата (VI). В данном методе необходимо наличие стандарта, приготовленного в виде таблеток KBr. Данное требование накладывает ограничения, если речь идет о растворенном  $\text{FeO}_4^{2-}$ , полученном, например, в результате электролиза.

#### **§2.5 Мёссбауэровская спектроскопия**

Для количественного определения феррата (VI) может быть применена Мёссбауэровская спектроскопия (ЯГР)<sup>41</sup>. Преимуществом данного метода является возможность определять содержание  $\text{Fe(VI)}$  в твердых смесях. Тем не менее, возможности метода практически невозможно реализовать, если речь идет об определении феррата (VI) в растворенной форме.

#### **§2.6 Капиллярный электрофорез**

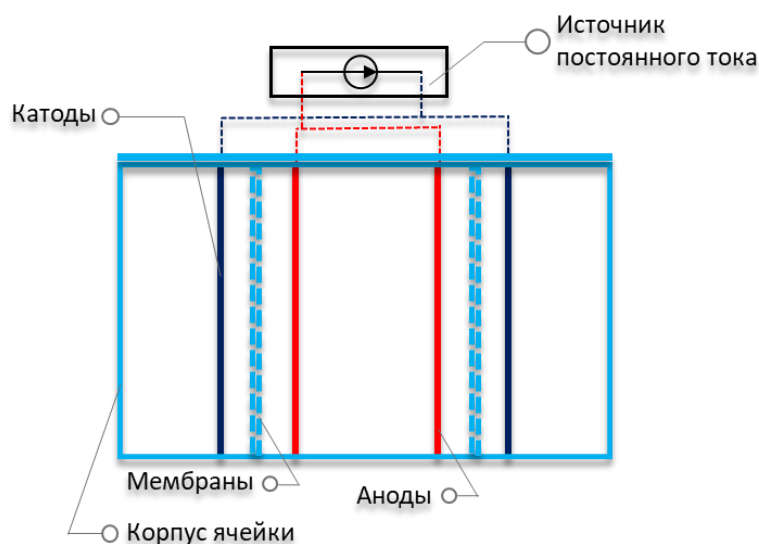
Определение феррата (VI) возможно также с помощью капиллярного электрофореза с хемилюминесцентным детектированием<sup>42</sup>. Данная методика была реализована для двух образцов феррата (VI) натрия, приготовленных электрохимическим способом. Один образец хранился при комнатной температуре, а второй – при  $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ . В качестве фонового электролита был выбран 0,3 М NaOH, напряжение составило 15,0 кВ, время разделения: 30 минут при pH 9,3. Система люминол-феррат (VI) обеспечила высокую воспроизводимость, селективность

разделения и низкие пределы обнаружения. Однако реализация данной методики требует наличия специального оборудования и реагентов.

## Глава 3. Экспериментальная часть

### §3.1 Установка для электрохимического синтеза феррата (VI)

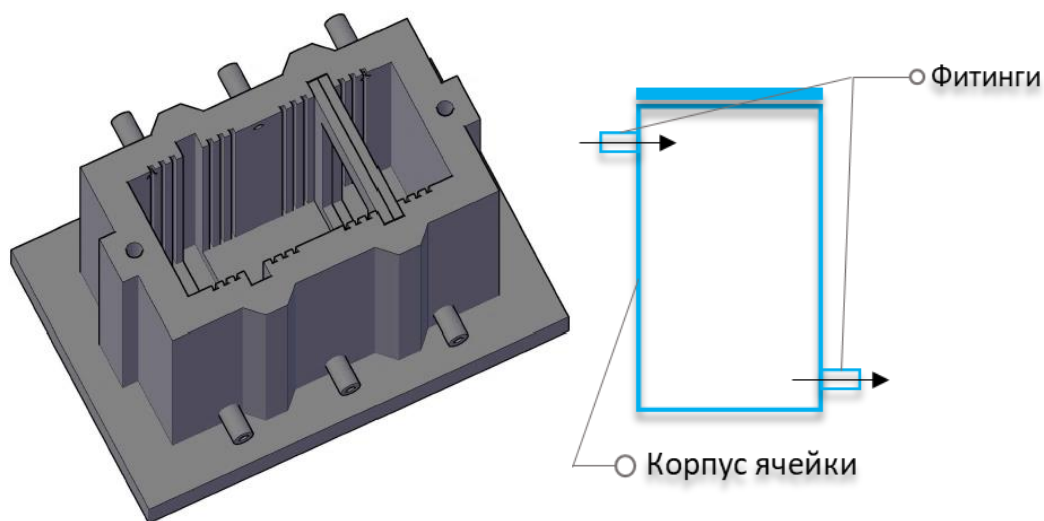
Установка для электрохимического получения феррата (VI) фактически является электролитической ячейкой и состоит из корпуса, выполненного из полипропилена с использованием технологии 3D-печати. Полость ячейки с помощью катионообменных мембран марки «Flemion», закрепленных зажимными рамками, физически разделена на три отсека: два катодных пространства и одно – анодное. В качестве анодов используются листы электротехнической стали с высоким содержанием кремния марки 1511. Все вышеперечисленные элементы надежно фиксируются во внутреннем пространстве в предусмотренных для этого пазах (рис. 2).



**Рисунок 2.** Схема установки для электрохимического синтеза феррата(VI)

Катоды вырезаны с помощью лазерной резки из листов нержавеющей стали. Площади электродов равны между собой и составляют  $64 \text{ см}^2$ . Каждая пара катодов и анодов параллельно подключена к лабораторному источнику питания (ПрофКиП Б5-71/5).

В конструкции установки предусмотрена возможность работы в проточном режиме. Данный режим подразумевает перманентное пропускание раствора электролита через катодные и анодное пространства с целью получения на выходе из установки непрерывного потока раствора феррата (VI) (рис. 3).



**Рисунок 3.** Рисунок и профильная проекция установки для электрохимического синтеза феррата (VI)

Циркуляция электролита осуществляется с помощью четырех перистальтических насосов, работающих синхронно.

Для проведения экспериментов по разработке аналитических методик использовался раствор феррата (VI), получаемый посредством электролиза 250,0 мл 6 М раствора NaOH в течение 15 минут при напряжении  $U$  равном 6,21 В, силе тока  $I$  равной 2,97-3,1 А. По причине несовершенства конструкции, связанной с отсутствием полной изоляции анодного пространства от катодных, в качестве пробы для дальнейших исследований отбирался весь объем электролита ячейки (~250 мл).

### §3.2 Спектрофотометрия

Спектрофотометрические и фотометрические измерения на заданной длине волны проводили с использованием спектрофотометра СФ-102 (НПО «Интерфотофизика»), работающего в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Проба помещалась в кювету, выполненную из кварцевого стекла, с длиной оптического пути  $l$  равной  $(1 \pm 0,03)$  см.

Для внесения пробы в кювету использовался механический пипет-дозатор «Ленпипет ЛАЙТ» объемом 100-1000 мкл.

Настройка прибора, мониторинг процесса измерения и регистрация результатов измерений осуществлялась с помощью специализированного программного обеспечения «UVWin». Обработка полученных экспериментальных данных производилась с использованием программного обеспечения «Origin 8.5».



Для последующей обработки принимались во внимание результаты трех параллельных измерений.

*Методика проведения измерений:*

1. Перед началом измерений включался спектрофотометр и переводился в режим измерения с выводом измеряемых значений на компьютер. Спустя 10 минут после прогрева дейтериевой и галогеновой ламп запускалась программа «UVWin». После автоматической процедуры проверки корректности работы прибора и связи с компьютером в настройках прибора устанавливались необходимые для измерений параметры (количество повторных измерений: 2; шаг регистрации: 2,0 нм, длина оптического пути кюветы: 1,0 см,).
2. Непосредственно перед измерениями пробы кювета промывалась дистиллированной водой, для удаления жирных следов использовался 95%-й раствор этилового спирта, после чего влага изнутри и снаружи кюветы удалялась фильтровальной бумагой.
3. Далее, кювета промывалась 6 М раствором NaOH.
4. После промывания щелочью кювета заполнялась раствором щелочи с помощью механического пипет-дозатора до уровня  $\frac{3}{4}$  от высоты кюветы (3,6 мл), после чего кювета помещалась в держатель внутри спектрофотометра. Проводились съемка спектра или измерение оптической плотности на фиксированной длине волны до получения трех результатов с наименьшей дисперсией.
5. Раствор щелочи является «матричным» для растворов, полученных в результате электролиза, поэтому результаты измерений оптической плотности принимались равными нулю, а по спектру раствора щелочи производилась коррекция базовой линии для измерения спектров проб, содержащих феррат (VI).
6. Для измерения оптической плотности и/или для получения спектра непосредственно растворов пробы феррата (VI) процедура измерений аналогична приведенной в пунктах 1–4.

*Эксперимент №1. Спектрофотометрия растворов феррата (VI) натрия с целью установления их концентрации.*

Для подтверждения наличия феррата (VI) натрия в растворе электролита, полученного в результате электролиза, проводили съемку спектра в последовательности, указанный выше. Исходный свежеприготовленный раствор феррата (VI) натрия при попытке измерения без предварительного разбавления полностью поглощает видимое излучение при 510 нм. Поэтому определение концентрации в исходном растворе невозможно. В результате подбора степени разбавления феррата опытным путем, было установлено, что для электролита, полученного после электролиза в течение 15 минут, необходимо разбавлять исходный раствор минимум в 10 раз. Таким образом, были получены спектры растворов феррата (VI) натрия при разбавлении в 10 раз. Согласно литературным данным, коэффициент экстинкции феррата (VI) натрия при длине волны 510 нм равен  $\lambda_{510} = (1150 \pm 25) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

*Эксперимент №2. Измерение оптической плотности серии растворов феррата (VI) для построения графика зависимости изменения оптической плотности от концентрации.*

Из раствора феррата (VI), полученного по методике, приведенной в §3.1, была приготовлена серия из шести растворов.

*Методика приготовления растворов:*

1. В мерную колбу вместимостью 25,0 мл 2 кл. (ГОСТ 10394-74) с помощью пипет-дозатора вносился предварительно рассчитанный объем исходного раствора феррата (VI) (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Расчетные объемы добавок феррата (VI) для приготовления серии растворов в мерной колбе на 25 мл

№	Объем добавок исходного раствора Fe (VI), мл
1	0,080
2	0,155
3	0,315
4	0,625
5	1,250
6	2,500

2. Помещенный в колбу раствор феррата (VI) разбавлялся небольшим количеством раствора щелочи с концентрацией 6,0 М.
3. Содержимое колбы доводилось до метки раствором щелочи.
4. Колба герметично закрывалась пластиковой полипропиленовой пробкой, содержимое колбы перемешивалось.

Для каждого из растворов проводилось 3 параллельных измерения оптической плотности по методике, указанной в §3.2.

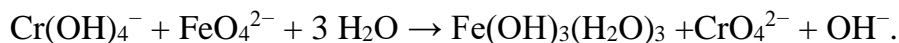
### §3.3 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование проводили с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (НПКФ «Аквилон») с поршневой бюреткой объёмом 20 мл. В качестве индикаторного электрода использовался платиновый электрод «ЭПЛ-2», а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод «ЭСр-10101», надлежащим образом подключенные к титратору. Для перемешивания использовалась магнитная мешалка, встроенная в титратор, а также магнитный якорь, помещаемый непосредственно в титруемый раствор.

Для отбора аликвот использовались градуированные пипетки объемами: 1,00 мл, 2,00 мл, 5,00 мл, 10,00 мл, 15,00 мл, 20,00 мл, 25,00 мл и 50,00 мл 2 кл. (ГОСТ 20292-74). В зависимости от объема, отобранные аликвоты помещались в мерные стаканы для титрования объемами 20,0 мл, 50,0 мл и 100,0 мл.

Выбор параметров работы титратора, мониторинг процесса титрования и регистрация выходных данных производилась с применением программного обеспечения «Titrate-5.0 Base».

Титрование феррата (VI) натрия проводилось с помощью раствора хромита, , приготовленного растворением навесок  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, «Вектон») в 20%-м растворе  $\text{NaOH}$  (ХЧ, «Вектон»), по схеме реакции:



В ходе титрования наблюдался нечеткий переход окраски, а также «скачок» потенциала при достижении точки эквивалентности.

*Методика проведения титрования:*

1. Перед титрованием запускался автотитратор переключением тумблера на задней панели в режим «Вкл.».
2. Производился запуск программы «Titrate-5.0 Base» и устанавливались основные параметры хода титрования.
3. Запускалась автоматическая промывка бюретки дистиллированной водой в объеме 100,0 мл.
4. После промывания водой бюретка промывалась раствором титранта в объеме 60,0 мл.
5. После промывания раствором титранта бюретка заполнялась раствором титранта в объеме 20,0 мл.
6. В стакан для титрования вносилась аликвота заранее определенного объема.
7. В стакан с раствором помещался магнитный «якорь», после чего стакан устанавливался на магнитную мешалку, включалось перемешивание.
8. В раствор феррата (VI) погружались измерительные электроды, закрепленные на штативе.
9. С помощью программы производился запуск процесса титрования.
10. По окончании титрования, работа автотитратора приостанавливалась, электроды промывались, содержимое стакана для титрования выливалось, стакан и магнитный «якорь» промывались дистиллированной водой, полученные результаты измерения сохранялись в памяти компьютера. Происходило автоматическое перезаполнение бюретки раствором титранта.
11. Для повторного титрования повторялись действия, указанные в пунктах 6-10 настоящей методики.

Для последующей обработки принимались во внимание результаты трех параллельных измерений.

*Эксперимент №3. Определение оптимальных параметров титрования.*

Для оптимизации и адаптации методики потенциометрического титрования в автоматическом варианте необходимо было определить наличие и степень влияния таких параметров титрования как:

- a. объем капли титранта;
- b. максимальное время ожидания стабилизации потенциала;
- c. концентрация титранта;
- d. объем аликвоты.

### **§3.4 Прямая потенциметрия**

Измерения с помощью метода прямой потенциметрии проводились как для градуировочных растворов феррата (VI), полученных по методике, приведенной в §3.2, так и непосредственно в анодном пространстве электролизера.

*Эксперимент №4. Градуировка для определения концентрации феррата (VI) методом прямой потенциметрии.*

Для измерений была использована двухэлектродная схема. В качестве индикаторного электрода использовался платиновый электрод «ЭПЛ-2», а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод «ЭСр-10101» ( $E = (0,203 \pm 0,001 \text{ В})$ ), надлежащим образом подключенные к иономеру И-510 (НПКФ «Аквилон»), работающему в режиме вольтметра.

*Методика проведения измерений:*

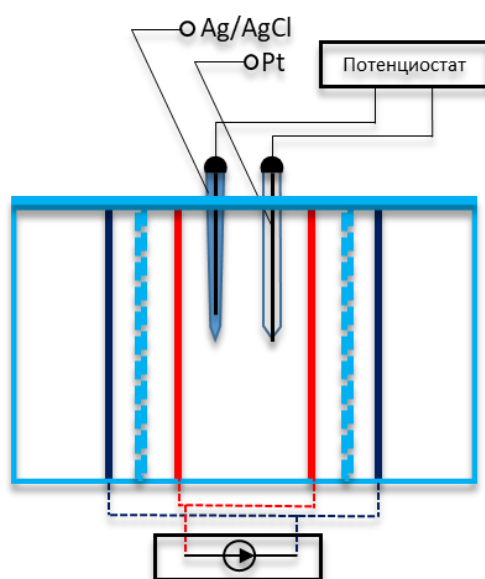
1. Раствор феррата (VI), приготовленный по методике, приведенной в §3.2, в объеме 25,0 мл переносился в стакан объемом 50,0 мл.
2. В стакан с раствором помещался магнитный «якорь», после чего стакан устанавливался на магнитную мешалку, включалось перемешивание.
3. В раствор феррата (VI) погружались измерительные электроды, закрепленные на штативе.
4. На ЖК-дисплей иономера выводились значения окислительно-восстановительного потенциала раствора.

*Эксперимент №5. Измерение потенциала для определения концентрации феррата (VI) в процессе его непрерывного производства.*

Для измерений в ходе электролиза была использована двухэлектродная схема. В качестве индикаторного электрода использовался платиновый электрод «ЭПЛ-2», а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод «ЭСр-10101», надлежащим образом подключенные к потенциостату Р-30J (ООО «Элинс»), работающему в режиме вольтметра. Регистрация значений потенциала в зависимости от времени электролиза производилась с помощью программы «PS Pack 2.0».

*Методика проведения измерений:*

1. Через специальные технологические отверстия в крышке электролизера надежно закреплялись индикаторный электрод и электрод сравнения (рис. 4).



**Рисунок 4.** Схема расположения пары измерительных электродов в конструкции электролизера

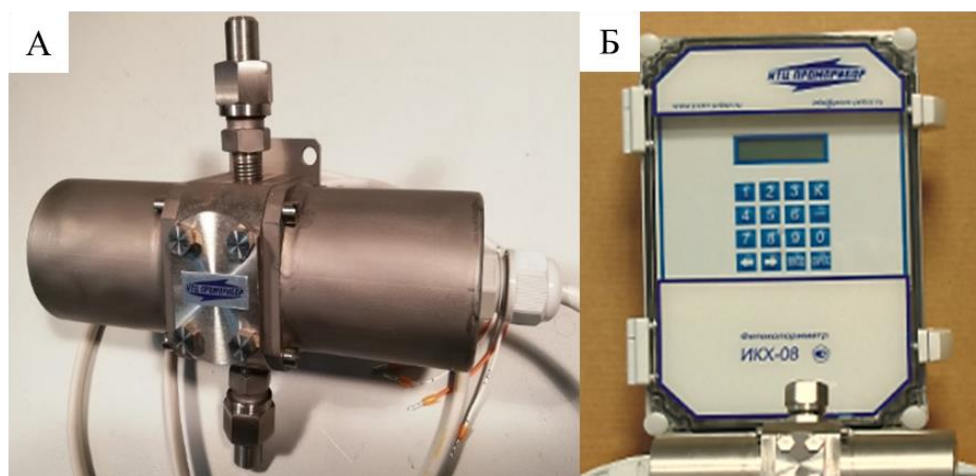
2. Непосредственно перед началом электролиза измерительные электроды погружались в анодное пространство на уровне середины высоты электролитической ячейки и подключались к потенциостату.
3. Потенциостат включался в сеть, после чего с помощью программного обеспечения переводился в режим вольтметра.
4. За 5 минут до старта процесса электролиза производился запуск потенциостата. После стабилизации значений потенциала, отображаемых в виде графика зависимости потенциала от времени на мониторе компьютера, производили пуск процесса электролиза включением источника тока.
5. По прошествии 15 минут процесс электролиза останавливался.

- б. После завершения электролиза регистрация сигнала приостанавливалась, полученные данные об изменении потенциала сохранялись в памяти компьютера.

### §3.5 Молекулярная фотометрия в проточном фотометре

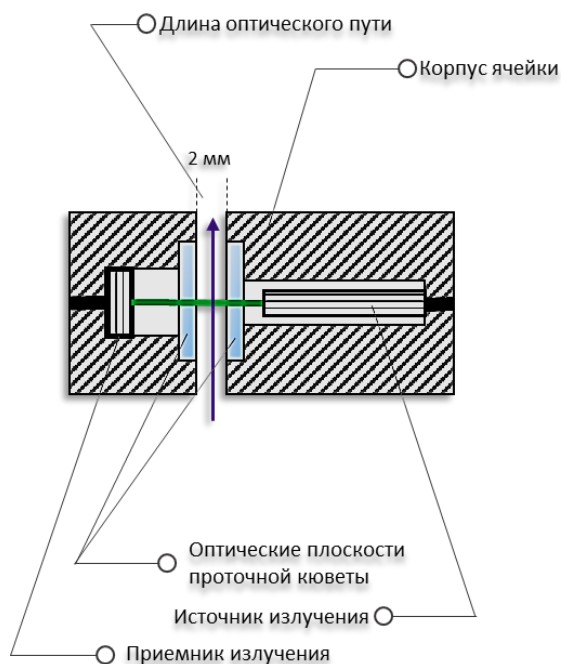
Молекулярная фотометрия проводилась с использованием проточного фотометра непосредственно в процессе непрерывного электрохимического синтеза феррата (VI). Фотометрическая ячейка представляет собой прибор, позволяющий измерять концентрацию феррата (VI) в растворе, вводимом в проточную кювету прибора. Конструкция проточного фотометра реализована согласно сформулированному нами техническому заданию. Техническое задание составлено в соответствии с требованиями обеспечения необходимых аналитических характеристик, требованиями техники безопасности, а также конструктивными особенностям и специфике применения установки для очистки воды.

Прибор состоит из измерительного и вычислительного блоков (рис. 5).



**Рисунок 5.** Внешний вид измерительного блока (А) и вычислительного блока (Б)

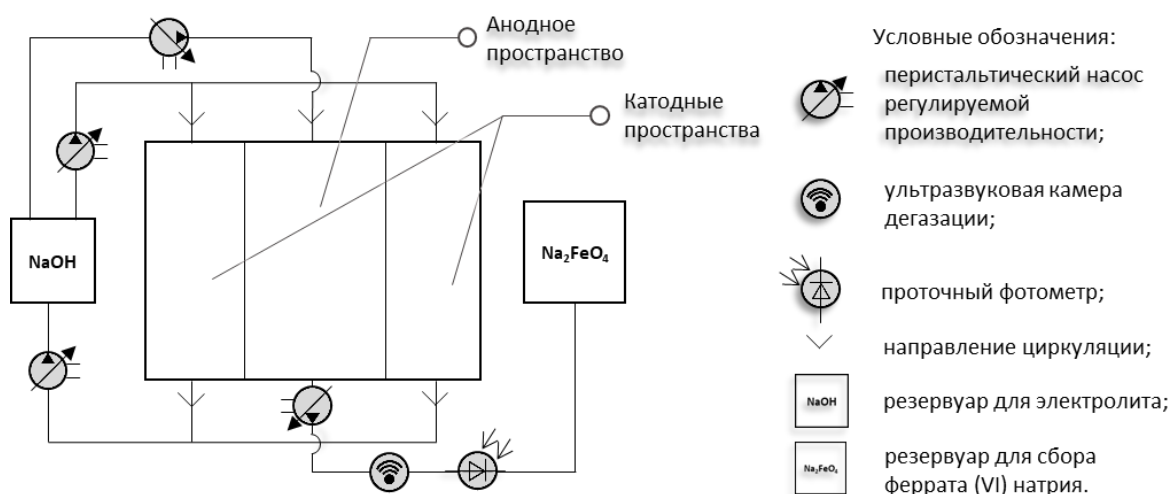
Измерительный блок, в свою очередь, состоит из цилиндрического корпуса, внутри которого расположены элементы оптической схемы: источник излучения (светодиод, генерирующий световой поток на длине волны 510 нм), коллиматор, а также приемник излучения (фотодиод) (рис. 6).



**Рисунок 6.** Схема внутреннего устройства измерительного блока проточного фотометра

Кювета выполнена из двух взаимно параллельно расположенных кварцевых стекол на расстоянии 2,0 мм друг от друга (длина оптического пути  $l=2,0$  мм). Вычислительный блок представлен коммерчески доступным устройством «Промприбор ИКХ-08», позволяющим проводить градуировку прибора и вычислять концентрацию феррата (VI) в пропускаемом через проточную кювету растворе.

Измерительный блок с проточной кюветой встраивался в гидравлическую схему установки для электрохимического синтеза феррата (VI) (рис. 7).



**Рисунок 7.** Гидравлическая схема устройства для электрохимического синтеза феррата (VI)



В процессе электролиза наблюдалось интенсивное выделение кислорода в анодном пространстве. Процесс газообразования влиял на результаты измерения оптической плотности, так как мелкодисперсные пузырьки газа приводили к рассеиванию потока излучения от источника излучения. Для устранения данного эффекта непосредственно перед измерительным блоком проточного фотометра в гидравлическую схему встраивался блок дегазации – ультразвуковая камера.

*Эксперимент №6. Градуировка проточного фотометра.*

Градуировка проточного фотометра производилась с использованием серии градуировочных растворов, приготовленных по методике, приведенной в §3.2. Концентрация феррата (VI) в каждом из растворов определялась по методике, приведенной в §3.2.

*Методика градуировки проточного фотометра:*

1. Измерительный блок проточного фотометра включался переключением тумблера «Сеть» в положение «Вкл.».
2. Проточная кювета промывалась 150,0 мл деионизованной воды в три приема.
3. Через проточную кювету с помощью перистальтического насоса пропускался раствор феррата (VI) с минимальным значением концентрации в объеме 25,0 мл.
4. Для данного раствора производится измерение оптической плотности. Полученному значению с помощью элементов управления прибора присваивается значение концентрации (г/л).

Приведенная выше процедура градуировки повторяется для каждого из градуировочных растворов. Введенные значения концентраций каждого из градуировочных растворов сохраняются в памяти вычислительного блока проточного фотометра и используются для последующих измерений.

*Эксперимент №7. Измерение концентрации феррата (VI) в процессе его непрерывного электрохимического производства.*

Измерение концентрации с помощью проточной фотометрии в процессе производства феррата (VI) производились на выходе из электролизера. Раствор феррата (VI), генерируемый в анодном пространстве, с помощью насоса прокачивался через ультразвуковую камеру дегазации и поступал в проточную кювету

измерительного блока. Результаты измерения регистрировались и обрабатывались в вычислительном блоке, после чего значения концентрации отображались на ЖК-дисплее.

## Глава 4. Результаты и их обсуждение

В результате обзора научной литературы стало ясно, что на сегодняшний день известно большое количество способов определения концентрации феррата (VI). Однако, многие из методов имеют ряд ограничений применительно к решению поставленных задач. Поэтому критерии выбора методов были сформулированы следующим образом:

- возможность непрерывного мониторинга изменения концентрации феррата (VI) в процессе электролиза;
- возможность определения концентрации феррата (VI) исключительно в жидкой фазе;
- отсутствие необходимости использования стандартных образцов;
- техническая простота автоматизации метода.

### §4.1 Фотометрия

Для подтверждения наличия и определения содержания феррата (VI) в растворе, полученном в результате электролиза, использовался метод спектрофотометрии (см. эксперимент №1 в §3.2). Спектральные данные для серии растворов (рис. 8), полученные по методике, приведенной в §3.2, аналогичны изображениям спектров для серии растворов с различным содержанием феррата (VI) (см. рис. 1), приготовленных растворением сухого кристаллического феррата (VI) натрия.

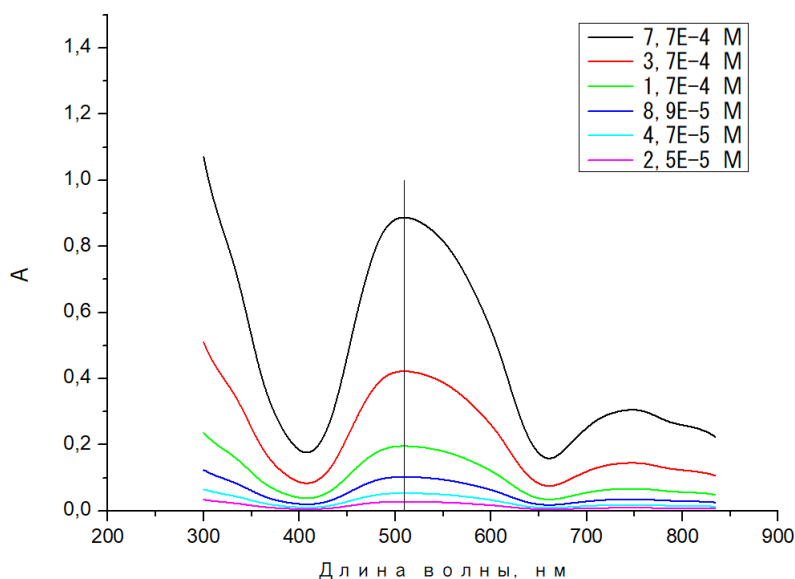


Рисунок 8. Спектры растворов феррата (VI), полученные экспериментально

На длине волны 510 нм идентифицируется пик поглощения, характерный для растворов феррата (VI). Значения концентрации рассчитаны по формуле:

$$C \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right] = \frac{A}{\varepsilon [\text{М}^{-1} \times \text{СМ}^{-1}] \cdot l [\text{СМ}]}$$

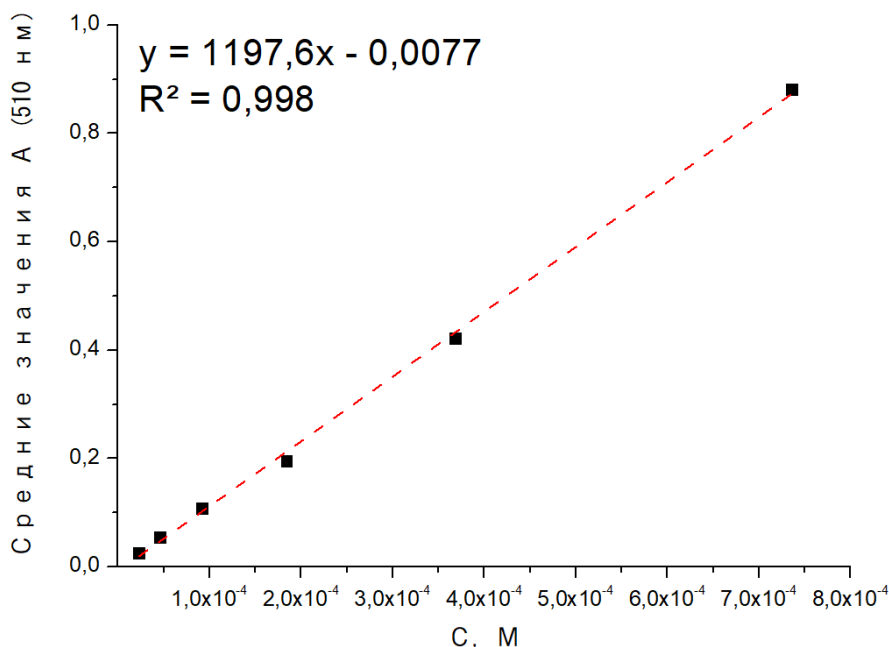
где

$\varepsilon$  – коэффициент молярного светопоглощения<sup>32</sup>  $\varepsilon_{510\text{нм}} = (1150 \pm 25) \text{ М}^{-1} \times \text{СМ}^{-1}$ ,

$l$  – длина оптического пути  $l = 1 [\text{СМ}]$ ,

$A$  – величина светопоглощения.

Полученные значения оптической плотности для градуировочных растворов позволили построить градуировочный график, приведённый на рис. 9 (см. описание эксперимента №2 в §3.2).



**Рисунок 9.** Градуировочный график

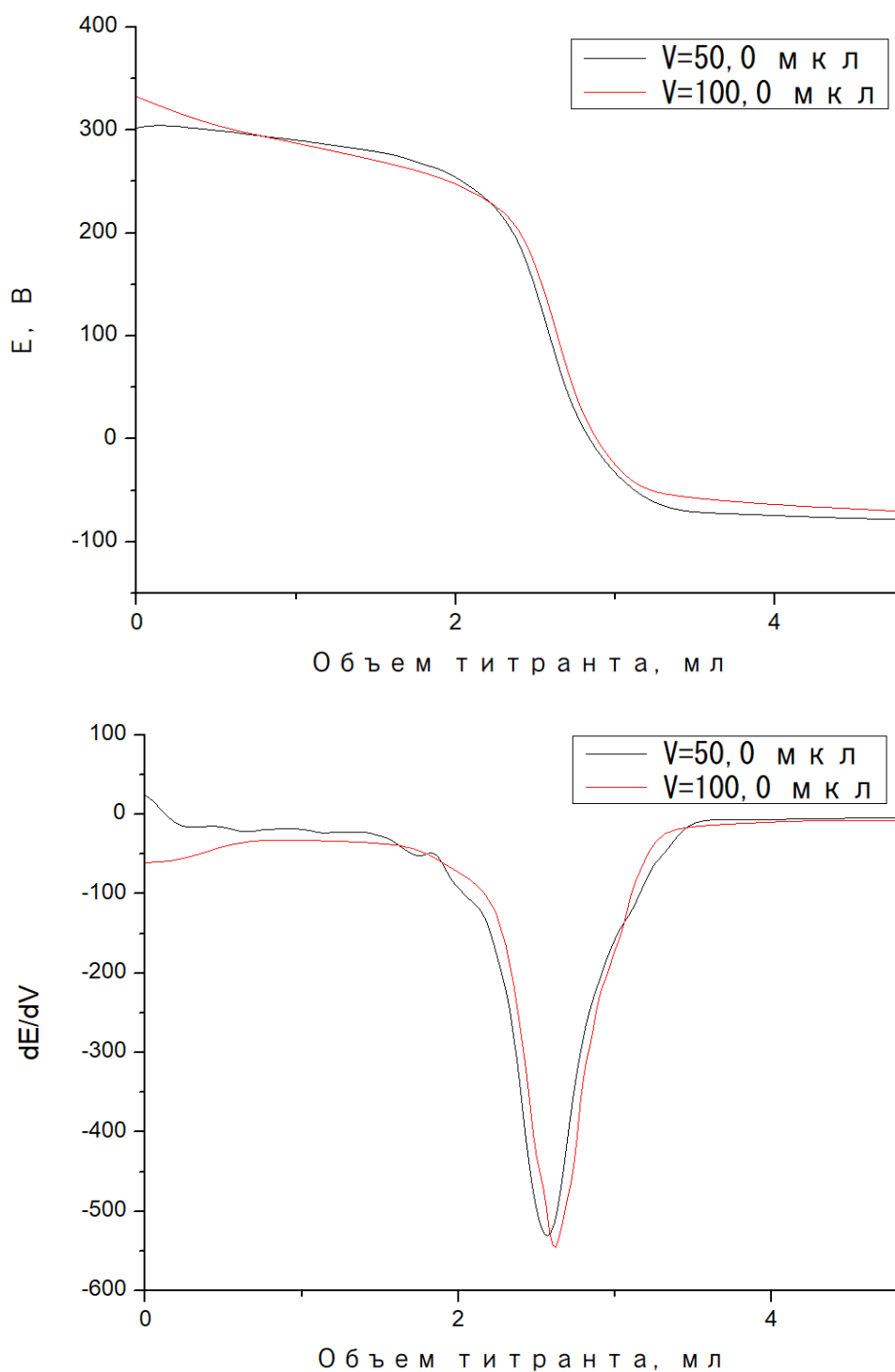
#### §4.2 Автоматическое потенциметрическое титрование

Для определения влияния параметров титрования (см. эксперимент №3 в §3.3) проводились эксперименты с варьированием значений следующих параметров:

- объем капли титранта;
- максимальное время ожидания стабилизации потенциала.

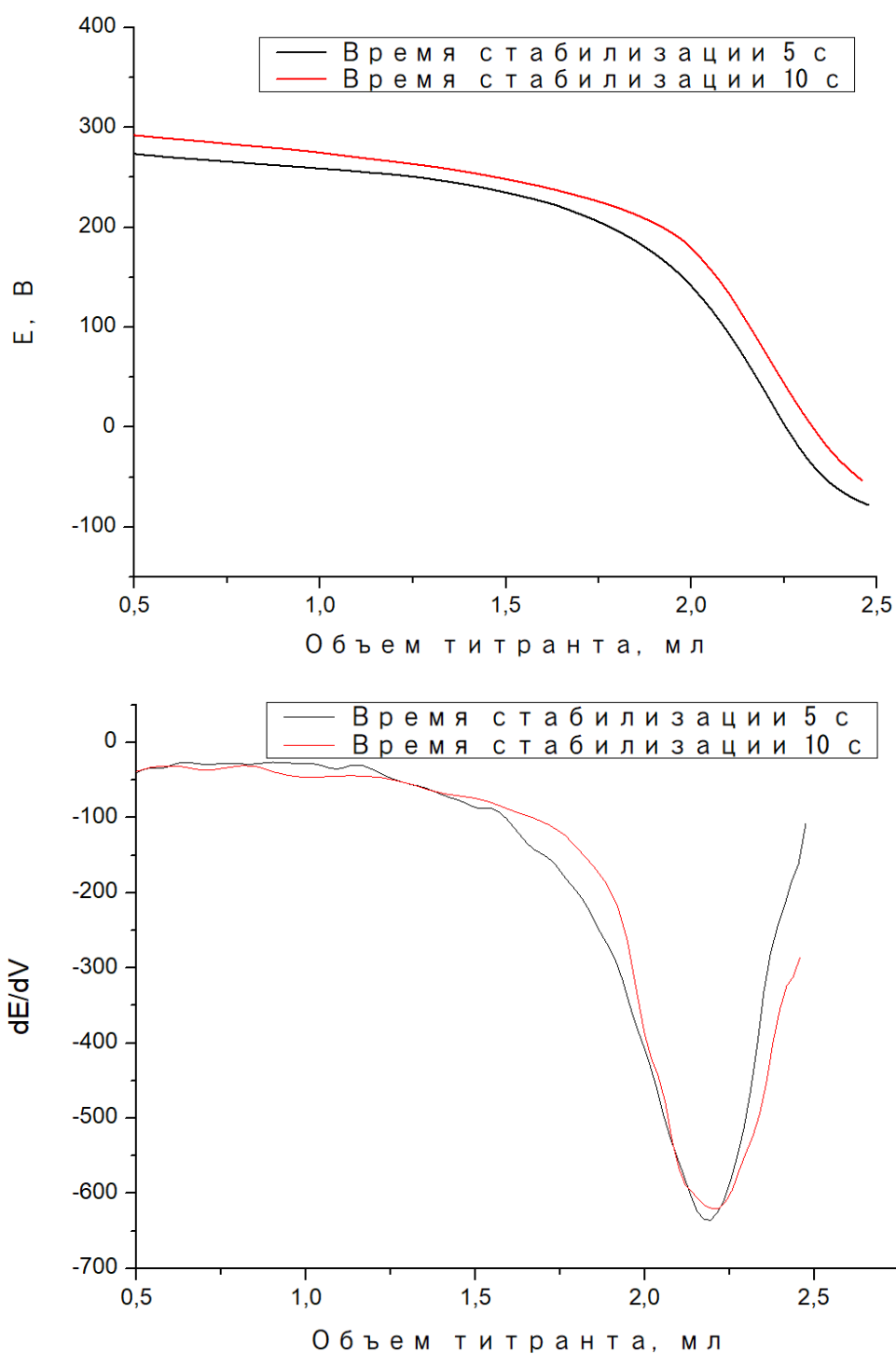
Для титрования были выбраны концентрация титранта –  $0,01 \text{ М}$  хромита и объем аликвоты –  $10,0 \text{ мл}$ . Проводилось титрование растворов феррата (VI) с объемами капли

титранта 50,0 мкл и 100,0 мкл. На рисунке 10 представлены кривые титрования в координатах «потенциал – объём титранта» и производные этих кривых титрования, позволяющие точнее определять точку конца титрования.



**Рисунок 10.** Усредненные графики кривых титрования с различными объемами капли титранта

Проводилось титрование при максимальными временами ожидания стабилизации потенциала 5 с, 10 с (рис. 11).

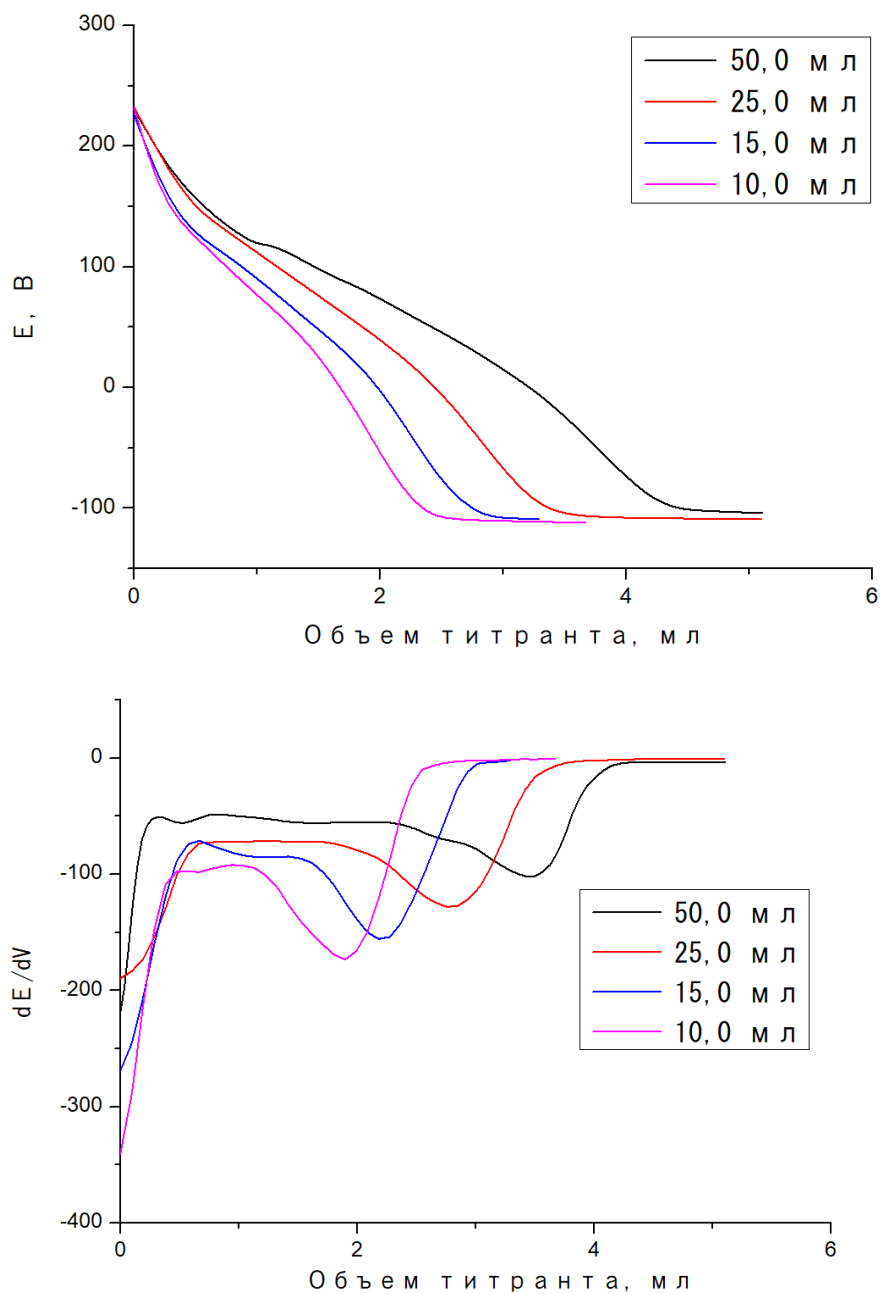


**Рисунок 11.** Усредненные графики кривых титрования с различными временами стабилизации потенциала

Было установлено, что варьирование объема капли титранта, вносимой в аликвоту, а также время ожидания стабилизации потенциала существенного влияния на характер кривых титрования и на момент достижения конечной точки титрования не оказывали. Для проведения дальнейших экспериментов в целях создания более экспрессной методики использовали следующие параметры:

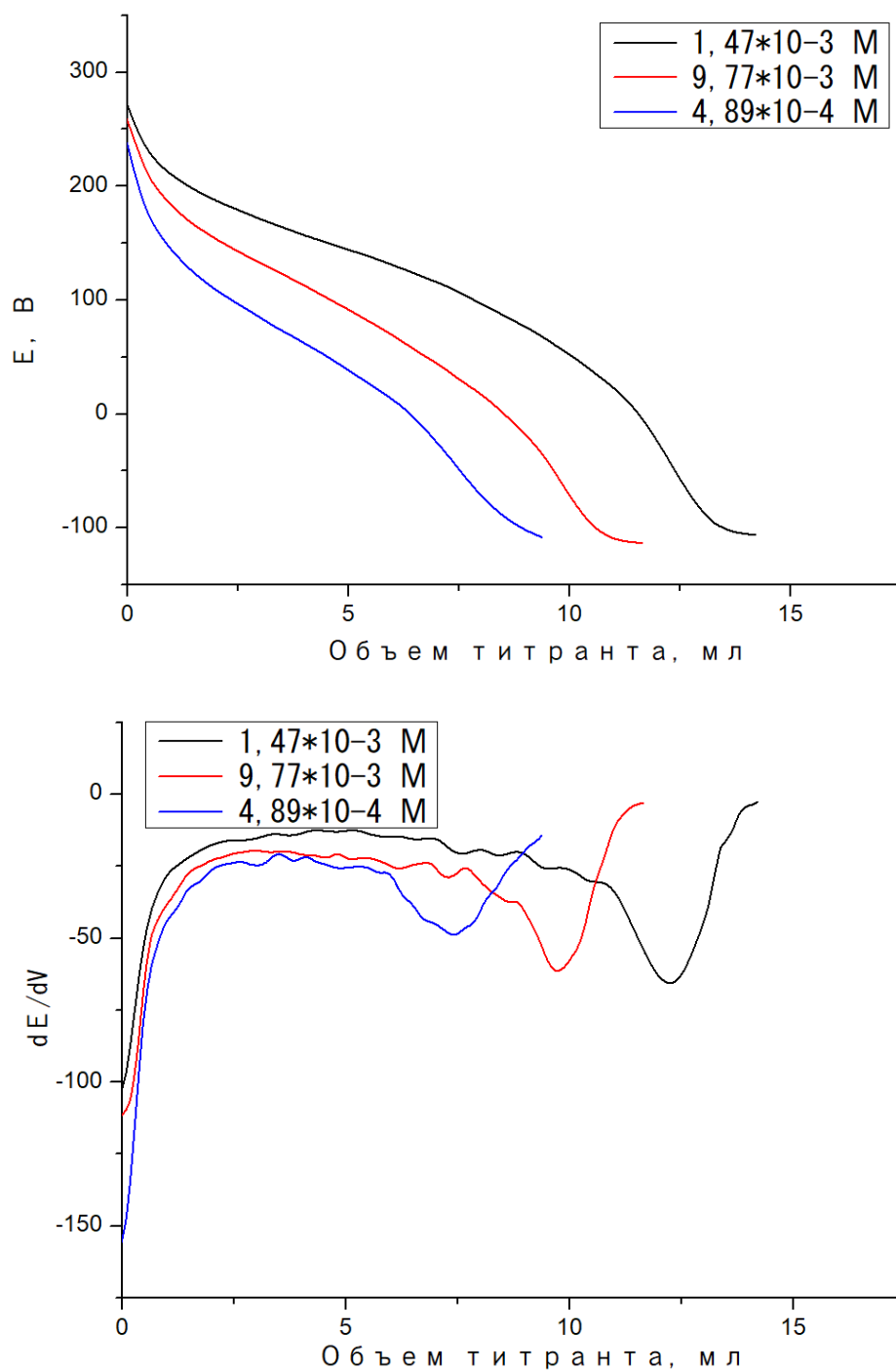
- объем капли титранта: 100,0 мкл;
- максимальное время ожидания стабилизации потенциала: 5,0 с.

Проводилось титрование с различными объемами аликвоты (рис. 12):



**Рисунок 12.** Усредненные графики кривых титрования с различными объемами аликвоты

Для проверки методики проводилось титрование растворов с различным содержанием феррата (VI) (рис. 13):



**Рисунок 13.** Усредненные графики кривых титрования с различными концентрациями феррата (VI)

Минимальная определяемая концентрация феррата (VI) по предложенной методике автоматического потенциометрического титрования составила  $4,89 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Спектрофотометрическая методика, приведенная в §3.2, является референтной по отношению к методике потенциометрического титрования. При сравнении результатов спектрофотометрии и потенциометрического титрования наблюдается удовлетворительное согласование (табл. 2).

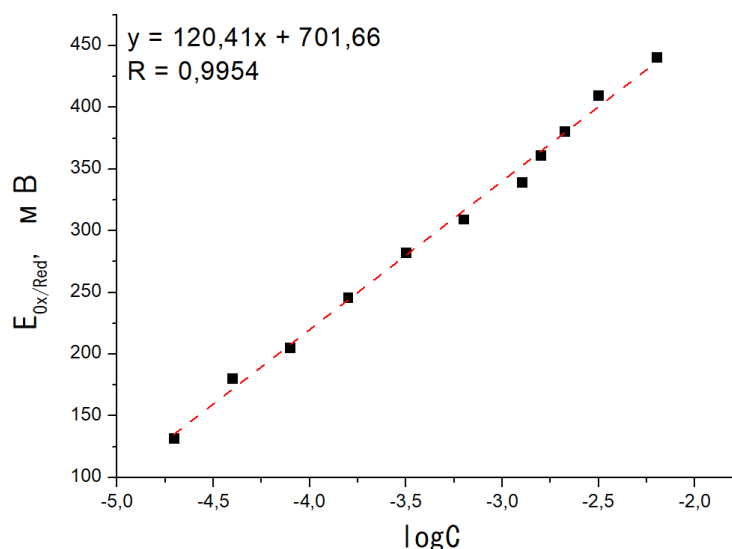


**Таблица 2.** Расчет отклонения определяемых значений концентрации, полученных титриметрически, от референтной фотометрической методики. ( $P = 0,95$ ;  $n = 3$ )

№ пробы	Средние значения концентрации, определенные с помощью фотометрии, г/л	Средние значения концентрации, определенные потенциометрическим титрованием, г/л	Процент отклонения, %
1	$1,27 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,05$	7,8
2	$1,08 \pm 0,04$	$1,12 \pm 0,07$	3,6
3	$0,98 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$	3,1

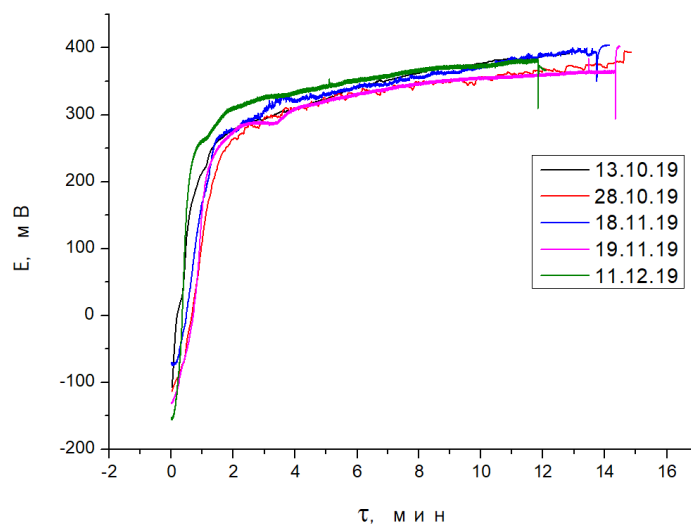
#### §4.2 Прямая потенциометрия для контроля содержания феррата (VI) в процессе его электрохимического производства

Для определения динамики изменения концентрации феррата (VI) в процессе его непрерывного производства была произведена градуировка пары электродов (см. эксперимент №4 в §3.4). Для построения градуировочного графика были измерены окислительно-восстановительные потенциалы градуировочных растворов по методике, приведенной в §3.4. Была получена градуировочная зависимость (рис. 14).



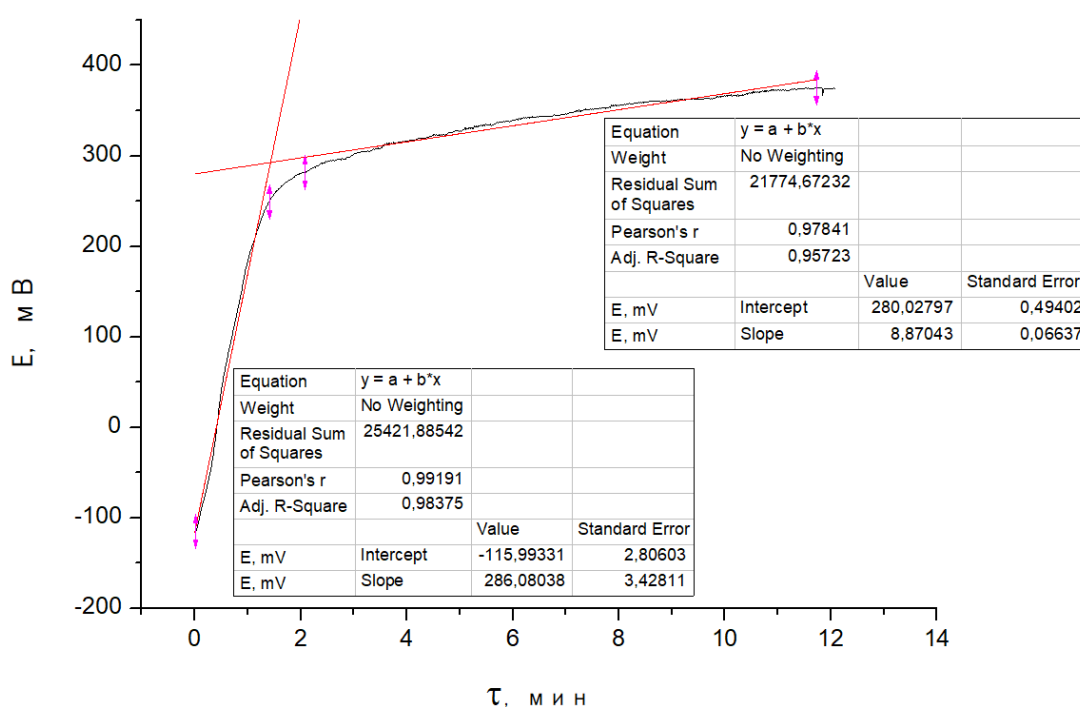
**Рисунок 14.** Градуировочный график для методики прямой потенциометрии

В результате измерения окислительно-восстановительного потенциала в процессе электрохимического производства феррата (VI) в разные дни были получены зависимости потенциала от времени электролиза, представленные на рис. 15.



**Рисунок 15.** График изменения  $E_{Ox/Red}$  в процессе электролиза

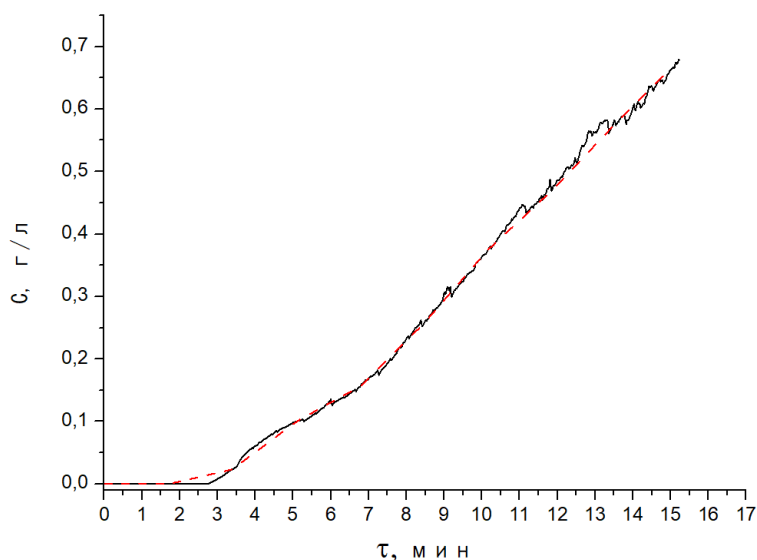
При рассмотрении полученных графиков становится ясно, что, вероятнее всего, выход на «плато» связан с пассивацией анода в процессе электролиза. Данное обстоятельство также рассматривается в научных публикациях.<sup>43</sup> На графике, изображённом на рис. 16, приведены аппроксимирующие прямые, точка пересечения которых указывает на момент замедления роста потенциала (~2 минута).



**Рисунок 16.** График изменения концентрации феррата (VI) (анализ)

Градуировочная зависимость, изображённая на рис. 14, была применена для расчёта концентрации феррата (VI) из значений окислительно-восстановительного потенциала графика, приведённого на рис. 16. В результате был построен график

зависимости изменения концентрации феррата (VI) в процессе его непрерывного электрохимического производства (см. рис. 17).

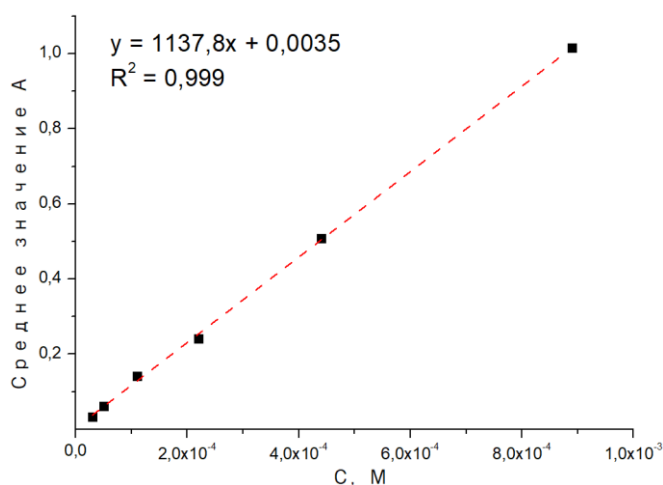


**Рисунок 17.** График изменения концентрации феррата (VI) в процессе электролиза

Ход кривой, изображённой на рис. 17, свидетельствует о непрерывном росте концентрации феррата (VI) в процессе его синтеза в течение первых 15 минут электролиза.

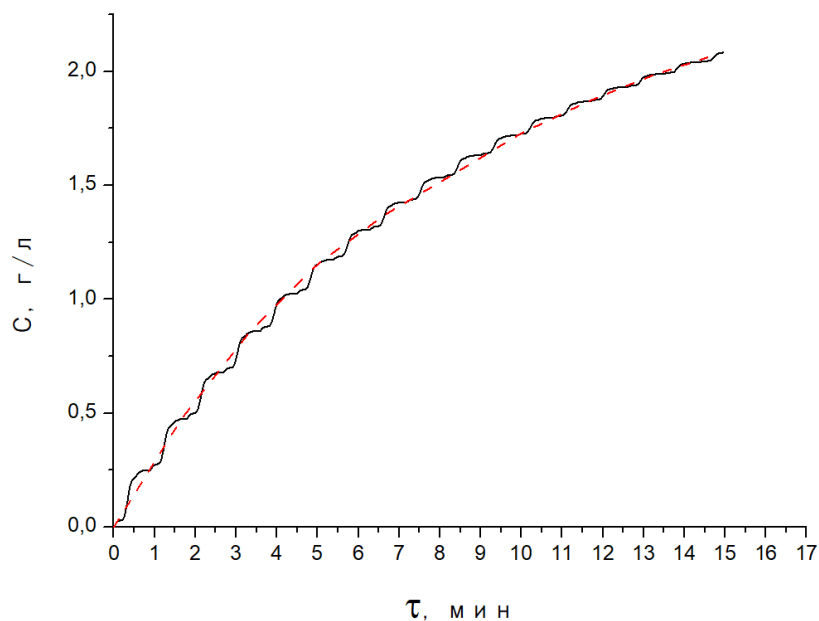
### §4.3 Проточная фотометрическая ячейка

Для градуировки проточной фотометрической ячейки был использован метод градуировочного графика. Значения оптической плотности градуировочных растворов, получены по методике, приведенной в §3.2. График градуировочной зависимости линеен во всём изученном интервале концентраций феррата (VI) и приведён на рис. 18.



**Рисунок 18.** Градуировочный график для проточной фотометрической ячейки

После внесения значений концентрации, определенных с помощью спектрофотометрии, в память вычислительного блока проточного фотометра по методике, приведенной в §3.5, удалось получить график (см. рис. 19) изменения концентрации феррата (VI) в процессе электролиза (см. описание эксперимента №7 в §3.5).



**Рисунок 19.** График изменения концентрации феррата (VI) в процессе электролиза

Ступенчатое изменение концентрации феррата (VI) в процессе электролиза связано с интервалом включения системы синхронных перистальтических насосов, равным 1 минуте (см. рис. 7). Аппроксимирующая кривая позволяет более наглядно продемонстрировать перманентный рост концентрации феррата (VI) в процессе его непрерывного электрохимического производства.

## Выводы

1. Разработана методика автоматического потенциометрического титрования количественного определения феррата (VI) для лабораторного анализа синтезированных растворов феррата (VI).
2. Создана система контроля эффективности непрерывного электрохимического производства феррата (VI), состоящая из двух референтных по отношению друг к другу способов анализа. А именно:
  - a) Разработан и технически реализован способ *on line* анализа синтезируемого раствора феррата (VI) на основе метода прямой потенциометрии.
  - b) Разработан и технически реализован способ *on line* анализа синтезируемого раствора феррата (VI) на основе метода молекулярной фотометрии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- (1) Allen, L. A. THE EFFECT OF NITRO-COMPOUNDS AND SOME OTHER SUBSTANCES ON PRODUCTION OF HYDROGEN SULPHIDE BY SULPHATE-REDUCING BACTERIA IN SEWAGE. *Proc. Soc. Appl. Bacteriol.* **1949**.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1949.tb03875.x>.
- (2) Chen, G. H.; Leung, D. H. W. Utilization of Oxygen in a Sanitary Gravity Sewer. *Water Res.* **2000**. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00143-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00143-3).
- (3) Padival, N. A.; Weiss, J. S.; Arnold, R. G. Control of Thiobacillus by Means of Microbial Competition: Implications for Corrosion of Concrete Sewers . *Water Environ. Res.* **1995**.  
<https://doi.org/10.2175/106143095x131358>.
- (4) Jameel, P. The Use of Ferrous Chloride to Control Dissolved Sulfides in Interceptor Sewers. *J. Water Pollut. Control Fed.* **1989**.
- (5) Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes. *Choice Rev. Online* **1996**.  
<https://doi.org/10.5860/choice.33-4531>.
- (6) Araújo, A. L. C.; De Oliveira, R.; Mara, D. D.; Pearson, H. W.; Silva, S. A. Sulphur and Phosphorus Transformations in Wastewater Storage and Treatment Reservoirs in Northeast Brazil. *Water Sci. Technol.* **2000**. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0643>.
- (7) Poduska, R. A.; Anderson, B. D. Successful Storage Lagoon Odor Control. *J. Water Pollut. Control Fed.* **1981**.
- (8) Talaiekhosani, A.; Bagheri, M.; Goli, A.; Talaei Khoozani, M. R. An Overview of Principles of Odor Production, Emission, and Control Methods in Wastewater Collection and Treatment Systems. *Journal of Environmental Management.* 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.
- (9) Talaiekhosani, A.; Salari, M.; Talaei, M. R.; Bagheri, M.; Eskandari, Z. Formaldehyde Removal from Wastewater and Air by Using UV, Ferrate(VI) and UV/Ferrate(VI). *J. Environ. Manage.* **2016**, 184, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.084>.
- (10) Sharma, V. K. Oxidation of Nitrogen-Containing Pollutants by Novel Ferrate(VI) Technology: A Review. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.* 2010.  
<https://doi.org/10.1080/10934521003648784>.

- (11) Sharma, V. K.; Luther, G. W.; Millero, F. J. Mechanisms of Oxidation of Organosulfur Compounds by Ferrate(VI). *Chemosphere* **2011**.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.053>.
- (12) Myhr, S.; Lillebø, B. L.; Sunde, E.; Beeder, J.; Torsvik, T. Inhibition of Microbial H<sub>2</sub>S Production in an Oil Reservoir Model Column by Nitrate Injection. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0881-8>.
- (13) Sharma, □; Author, E.; Liu, F.; Kim, H. *Oxidation of β-Lactam Antibiotics by Ferrate(VI) View Correspondence (Jump Link)*; 2013; Vol. 221.
- (14) Karlesa, A.; De Vera, G. A. D.; Dodd, M. C.; Park, J.; Espino, M. P. B.; Lee, Y. Ferrate(VI) Oxidation of β-Lactam Antibiotics: Reaction Kinetics, Antibacterial Activity Changes, and Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* **2014**. <https://doi.org/10.1021/es5028426>.
- (15) Zhang, K.; Luo, Z.; Zhang, T.; Gao, N.; Ma, Y. Degradation Effect of Sulfa Antibiotics by Potassium Ferrate Combined with Ultrasound (Fe(VI)-US). *Biomed Res. Int.* **2015**.  
<https://doi.org/10.1155/2015/169215>.
- (16) Kajitvichyanukul, P.; Suntronvipart, N. Evaluation of Biodegradability and Oxidation Degree of Hospital Wastewater Using Photo-Fenton Process as the Pretreatment Method. *J. Hazard. Mater.* **2006**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.064>.
- (17) Rodríguez-Gómez, L. E.; Delgado, S.; Álvarez, M.; Elmaleh, S. Inhibition of Sulfide Generation in a Reclaimed Wastewater Pipe by Nitrate Dosage and Denitrification Kinetics. *Water Environ. Res.* **2005**. <https://doi.org/10.2175/106143005x41762>.
- (18) Chen, Y.; Xiong, Y.; Wang, Z.; Chen, Y.; Chen, G.; Liu, Z. UV/Ferrate(VI) Oxidation of Profenofos: Efficiency and Mechanism. *Desalin. Water Treat.* **2015**.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.917987>.
- (19) Jiang, J. Q.; Wang, S.; Panagouloupoulos, A. The Exploration of Potassium Ferrate(VI) as a Disinfectant/Coagulant in Water and Wastewater Treatment. *Chemosphere* **2006**.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.020>.
- (20) Talaiekhosani, A.; Talaei, M. R.; Rezaia, S. An Overview on Production and Application of Ferrate (VI) for Chemical Oxidation, Coagulation and Disinfection of Water and Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.025>.

- (21) Rezania, S.; Park, J.; Md Din, M. F.; Mat Taib, S.; Talaiekhosani, A.; Kumar Yadav, K.; Kamyab, H. Microplastics Pollution in Different Aquatic Environments and Biota: A Review of Recent Studies. *Marine Pollution Bulletin*. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.022>.
- (22) Mattice, J. S.; Zittel, H. E. Site Specific Evaluation of Power Plant Chlorination. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 1976.
- (23) McNerney, R. TB: The Return of the Phage. A Review of Fifty Years of Mycobacteriophage Research. *Int. J. Tuberc. Lung Dis.* **1999**, 3 (3), 179–184.
- (24) Rush, J. D.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. Reaction of Ferrate(VI)/Ferrate(V) with Hydrogen Peroxide and Superoxide Anion - A Stopped-Flow and Premix Pulse Radiolysis Study. *Free Radic. Res.* **1996**, 24 (3), 187–198. <https://doi.org/10.3109/10715769609088016>.
- (25) Maghraoui, A. El; Zerouale, A.; Ijjaali, M.; Sajieddine, M. Synthesis and Characterization of Ferrate(VI) Alkali Metal by Electrochemical Method. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2013**.  
<https://doi.org/10.4236/ampc.2013.31013>.
- (26) Hrostowski, H. J.; Scott, A. B. The Magnetic Susceptibility of Potassium Ferrate. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18 (1), 105–107. <https://doi.org/10.1063/1.1747423>.
- (27) Thompson, G. W.; Ockerman, L. T.; Schreyer, J. M. Preparation and Purification of Potassium Ferrate. VI. *Journal of the American Chemical Society*. 1951.  
<https://doi.org/10.1021/ja01147a536>.
- (28) Poggendorff, J. C. Ueber Elektrische Spitzenwirkung. *Ann. Phys.* **1870**.  
<https://doi.org/10.1002/andp.18702150214>.
- (29) Schreyer, J. M.; Thompson, G. W.; Ockerman, L. T. Ferrate Oxidimetry: Oxidation of Arsenite with Potassium Ferrate(VI). *Anal. Chem.* **1950**, 22 (5), 691–692.  
<https://doi.org/10.1021/ac60041a022>.
- (30) Schreyer, J. M.; Thompson, G. .; Ockerman, L. T. Oxidation of Chromium (III) with Potassium Ferrate (VI). *Anal. Chem.* **1950**, 22 (11), 1426–1427.
- (31) Golovko, D. A.; Sharma, V. K.; Suprunovich, V. I.; Pavlova, O. V.; Golovko, I. D.; Bouzek, K.; Zboril, R. A Simple Potentiometric Titration Method to Determine Concentration of Ferrate(VI) in Strong Alkaline Solutions. *Anal. Lett.* **2011**, 44 (7), 1333–1340.  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2010.511748>.



- (32) Bielski, B. H. J.; Thomas, M. J. Studies of Hypervalent Iron In Aqueous Solutions: 1: Radiation-Induced Reduction of Iron(vi) To Iron(v) By CO<sub>2</sub>'. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**. <https://doi.org/10.1021/ja00259a026>.
- (33) Lee, Y.; Yoon, J.; Von Gunten, U. Spectrophotometric Determination of Ferrate (Fe(VI)) in Water by ABTS. *Water Res.* **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.005>.
- (34) Rush, J. D.; Cyr, J. E.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. The Oxidation of Phenol by Ferrate(VI) Andferrate(v). A Pulse Radiolysis and Stopped-Flow Study. *Free Radic. Res.* **1995**. <https://doi.org/10.3109/10715769509145647>.
- (35) Noorhasan, N. N.; Sharma, V. K.; Baum, J. C. A Fluorescence Technique to Determine Low Concentrations of Ferrate(VI): Determination of Micromolar Fe(VI) Concentrations for Laboratory Investigations. In *ACS Symposium Series*; 2008. <https://doi.org/10.1021/bk-2008-0985.ch009>.
- (36) Lam, W. W. Y.; Man, W. L.; Wang, Y. N.; Lau, T. C. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Iodide and Bromide in Aqueous Solutions by a Trans-Dioxoruthenium(VI) Complex. *Inorg. Chem.* **2008**. <https://doi.org/10.1021/ic8003849>.
- (37) Buxton, G. V.; Sellers, R. M. Radiation-Induced Redox Reactions of Iodine Species in Aqueous Solution. Formation and Characterisation of III, IIV, IVI and IVIII, the Stability of Hypoiodous Acid and the Chemistry of the Interconversion of Iodide and Iodate. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1985**. <https://doi.org/10.1039/F19858100449>.
- (38) Klassen, N. V.; Marchington, D.; McGowan, H. C. E. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Determination by the I<sub>3</sub><sup>-</sup> Method and by KMnO<sub>4</sub> Titration. *Anal. Chem.* **1994**. <https://doi.org/10.1021/ac00090a020>.
- (39) Yoon, K. B.; Kochi, J. K. Ferric Iodide as a Nonexistent Compound. *Inorg. Chem.* **1990**. <https://doi.org/10.1021/ic00329a058>.
- (40) Licht, S.; Naschitz, V.; Halperin, L.; Halperin, N.; Lin, L.; Chen, J.; Ghosh, S.; Liu, B. Analysis of Ferrate(VI) Compounds and Super-Iron Fe(VI) Battery Cathodes: FTIR, ICP, Titrimetric, XRD, UV/VIS, and Electrochemical Characterization. *J. Power Sources* **2001**, *101* (2), 167–176. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00786-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00786-8).
- (41) Perfiliev, Y. D.; Sharma, V. K. Higher Oxidation States of Iron in Solid State: Synthesis and Their Mossbauer Characterization. In *ACS Symposium Series*; 2008.

<https://doi.org/10.1021/bk-2008-0985.ch007>.

- (42) Zhang, H.; Hu, Y.; Wang, Y.; Zhang, P.; Zhang, J. Electrogenation of Ferrate(VI) in Low-Concentration NaOH Solution for Capillary Electrophoresis–Chemiluminescence Detection. *Chem. Lett.* **2009**, 38 (12), 1140–1141. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.1140>.
- (43) Talaiekhosani, A.; Talaei, M. R.; Rezaia, S. An Overview on Production and Application of Ferrate (VI) for Chemical Oxidation, Coagulation and Disinfection of Water and Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.025>.