

Д.В. Гиренко, Н.В. Николенко, А.Б. Величенко

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ NaCl В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ДИАФРАГМОЙ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Изучено влияние добавки гидрокарбоната натрия в интервале концентраций 0,001–0,4 М на кинетические закономерности синтеза гипохлорита натрия в электролизере с разделенным электродным пространством. Весь рассмотренный диапазон концентраций добавки можно разделить на две области. Область низких концентраций, где NaHCO_3 не обладает достаточной буферной емкостью, что приводит к смещению рН в кислую область, накоплению молекулярного хлора, насыщению раствора углекислым газом и, как следствие, существенному росту содержания хлората. Область высоких концентраций, где гидрокарбонат натрия стабилизирует рН анолита в процессе электролиза на уровне 5,5–8,0. Однако повышение концентрации добавки приводит к уменьшению выхода целевого продукта, что обусловлено, вероятно, образованием на аноде пероксикарбоната, который выступает в качестве восстановителя кислородных соединений хлора +1. Оптимальная концентрация добавки NaHCO_3 находится в начале второй области, а ее величина будет определяться конкретными условиями проведения электролиза.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, хлорат натрия, гидрокарбонат натрия, кинетика, электролиз, синтез.

В современной медицинской практике низкоконтентрированные растворы гипохлорита натрия (ГХН), дополнительно содержащие 9 г/л хлорида натрия, находят широкое применение в качестве антисептических и дезинфицирующих средств широкого спектра действия для обработки кожи, слизистых оболочек, ожогов, ран и инструментов [1–3]. В растворах ГХН активный хлор присутствует в виде гипохлорит иона и хлорноватистой кислоты, причем, при рН=6,5–8,0 формы ClO^- и HClO находятся в соотношении близком к эквимолярному. Такие растворы проявляют максимальную биологическую активность [4]. Кроме того, в растворах ГХН всегда присутствует в качестве примеси хлорат натрия, который является сопутствующим продуктом при получении ГХН, а также накапливается при хранении. Содержание хлоратов в антисептических и дезинфицирующих растворах ГХН не нормировано, однако, оно должно быть минимально возможным.

Получение высокочистых растворов гипохлорита натрия является достаточно сложной задачей, которая может быть решена электрохимическим методом при использовании электролизеров с разделенными или неразделенными

электродными пространствами. Преимущества и недостатки двух подходов к синтезу растворов гипохлорита натрия были рассмотрены ранее [5]. Отметим, что наличие мембраны дает возможность синтезировать растворы с максимальной теоретически возможной концентрацией ГХН. Однако подкисление при этом анолита в процессе электролиза приводит к образованию молекулярного хлора. Такие кислые и насыщенные хлором растворы не пригодны для использования в медицине и ветеринарии. Задача поддержания рН анолита на уровне, исключающем образование молекулярного хлора, может быть решена несколькими способами:

- путем дозирования раствора щелочи в анодное пространство;
- за счет применения ионообменных мембран [6];
- путем введения буферных добавок в исходный раствор NaCl.

Применение растворов гипохлорита натрия в медицине и ветеринарии ограничивает выбор буферных добавок. Они должны быть биологически безопасными и не взаимодействовать с компонентами раствора. В качестве одной из возможных буферных добавок может выступать

гидрокарбонат натрия, который используется в медицинской практике как внутривенно, так и ректально. В данной статье мы рассмотрим закономерности получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия в присутствии буферной добавки NaHCO₃.

Методика эксперимента

Все эксперименты проводили в ячейке с разделенными электродными пространствами, изготовленной из полиметилметакрилата толщиной 8 мм. Электродные пространства отделены друг от друга диффузионной полиэтиленовой диафрагмой Daramic HP 200 площадью 20 см² с пористостью 60% и удельным сопротивлением 55·10⁻³ Ом·см². Объем электролита в анодном пространстве составлял 200 см³. Анодом служила платина площадью 4,4 см². Электроды поляризовали с помощью источника постоянного тока Б5-43. Перемешивание осуществляли с помощью компактной электрической мешалки, рН растворов контролировали иономером универсальным ЭВ-74. Температуру анолита поддерживали на уровне 20⁰С.

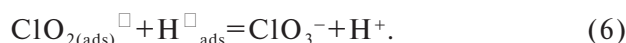
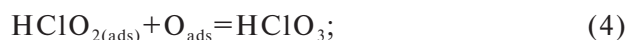
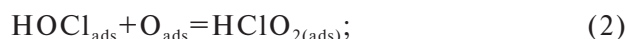
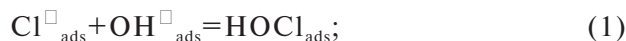
Все исходные растворы готовили на бидистиллированной воде из хлорида и гидрокарбоната натрия марки «х.ч.».

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [7].

Для удобства анализа результатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит иона (активный хлор) приведена в пересчете на гипохлорит натрия.

Результаты и обсуждение

При электролизе раствора 9 г/л NaCl в ячейке с разделенными электродными пространствами рН анолита в течение первых 5 мин скачкообразно уменьшается с 5,6 до 3,0 и далее до 1,7–1,4 (рис. 1, кривая 1). Подкисление анолита обусловлено протеканием реакции выделения кислорода, а также процессами образования кислородсодержащих соединений хлора [8]. Динамика уменьшения и минимальное значение рН анолита зависит от анодной и объемной плотностей тока, концентрации NaCl, материала анода и температуры [8]. При рН<4,0 основным продуктом окисления хлорид ионов является молекулярный хлор и хлорноватистая кислота. Уже при рН=1–2 хлорсодержащие соединения в объеме на 80–90% представлены Cl₂, а в приэлектродном пространстве (рН_с<1) доля молекулярного хлора близка к 100%. Кроме того, с первых минут электролиза в объеме анолита наблюдается накопление хлората [5]. Образование хлората становится возможным благодаря протеканию анодных реакций с участием адсорбированных частиц радикального типа:



Введение в исходный электролит добавки гидрокарбоната натрия существенно замедляет динамику уменьшения рН анолита (рис. 1), что обусловлено ее буферирующим действием. При начальной концентрации NaHCO₃ менее 0,01–0,02 М анолит не обладает достаточной буферной емкостью и его рН быстро смещается в кислую область. Гидрокарбонат в исходных концентрациях более 0,05 М позволяет поддерживать рН анолита в области 6,0–7,5 в течение всего электролиза, что предотвращает появление молекулярного хлора в растворе.

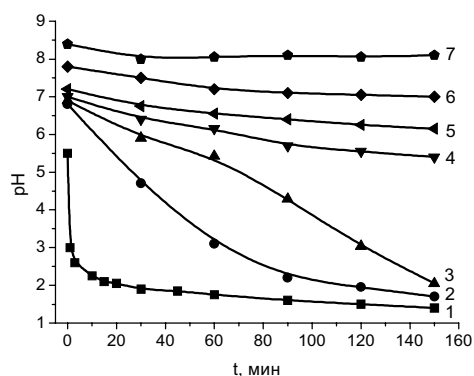


Рис. 1. Изменение рН анолита в процессе электролиза раствора 9 г/л NaCl (1)+X NaHCO₃, где X: 2 – 0,01 М; 3 – 0,02 М; 4 – 0,05 М; 5 – 0,1 М; 6 – 0,4 М; 7 – принудительное поддержание рН=8,2. Анодная плотность тока 40 мА/см²

При электролизе раствора NaCl в электролизере с диафрагмой выход активного хлора (АХ) существенно уменьшается во времени (рис. 2, кривая 1), а выход хлората остается постоянным (рис. 3, кривая 1). Уменьшение скорости накопления АХ связано с насыщением раствора молекулярным хлором и его десорбцией из раствора [8]. При проведении процесса в условиях принудительного поддержания рН на уровне 8,2 (путем дозирования в анолит с заданной объемной скоростью раствора 2 М NaOH) скорость накопления активного хлора становится практически постоянной во времени (рис. 2, кривая 2), а выход ClO₃⁻ начинает увеличивать-

ся (рис. 3, кривая 2). Рост выхода хлората во времени указывает на два возможных направления его образования: путем непрерывного преобразования адсорбированных на поверхности электрода хлорсодержащих частиц по реакциям (1)–(6) и путем анодного окисления гипохлорита и хлорноватистой кислоты из объема. При росте концентрации АХ в объеме анолита становится заметным вклад второй составляющей в накопление хлората, что и обуславливает рост его выхода во времени при проведении электролиза в условиях поддержания рН. Таким образом, буферизация анодного пространства в условиях продолжительного электролиза должна приводить к увеличению концентрации гипохлорита и хлората натрия в анолите.

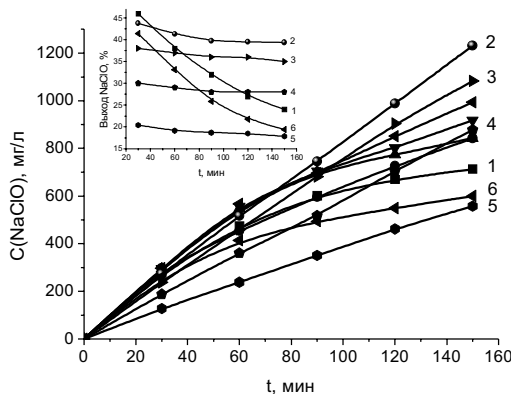


Рис. 2. Зависимость концентрации и выхода по току NaClO во времени при электролизе раствора 9 г/л NaCl (кривая 1) в ячейке с разделенным пространством в присутствии NaHCO₃: кривая 3 – 0,05 М; 4 – 0,2М; 5 – 0,4М; 6 – продувка CO₂. Кривая 2 – 9 г/л NaCl с поддержанием рН=8,2. Анодная плотность тока 40 мА/см²

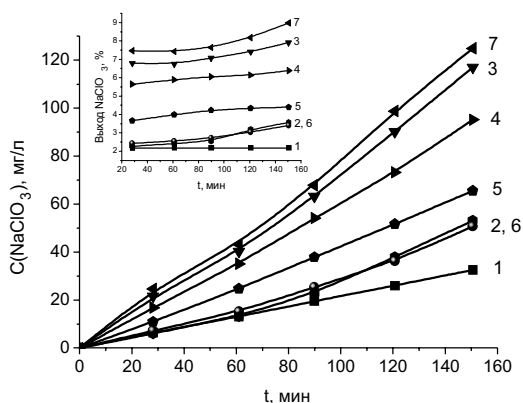


Рис. 3. Зависимость концентрации NaClO₃ во времени при электролизе раствора 9 г/л NaCl (кривая 1) в ячейке с разделенным пространством в присутствии NaHCO₃: кривая 3 – 0,01 М; 4 – 0,05 М; 5 – 0,2 М; 6 – 0,4М; 7 – продувка CO₂. Кривая 2 – 9 г/л NaCl с поддержанием рН=8,2. Анодная плотность тока 40 мА/см²

При введении в базовый раствор 9 г/л NaCl гидрокарбоната натрия в интервале концентраций 0,001–0,020 М наблюдается незначительный рост концентрации активного хлора. На рис. 4 приведена зависимость концентрации АХ от содержания гидрокарбоната натрия после первых 30 мин электролиза, когда еще не наблюдается существенное уменьшение скорости накопления АХ вследствие десорбции молекулярного хлора и хлорноватистой кислоты из анолита. Дальнейшее увеличение концентрации добавки (более 0,05 М) приводит к существенному уменьшению концентрации гипохлорита натрия в объеме раствора. При этом скорость накопления и выход активного хлора перестают существенно изменяться во времени (рис. 2), что обусловлено буферирующим действием NaHCO₃. Гидрокарбонат натрия концентрацией 0,02 М, обладая меньшей буферной емкостью, действует на кинетику образования гипохлорита натрия подобно принудительному поддержанию рН=8,2 раствора только в течение первых 50–60 мин электролиза, затем происходит уменьшение скорости накопления АХ. Анализ влияния добавки NaHCO₃ (в области концентраций 0,001–0,050 М) на скорость накопления АХ в начальные периоды электролиза показал, что высокий выход АХ наблюдается до тех пор, пока рН анолита не снизится до 5,4–5,6. Чем меньше начальная концентрация NaHCO₃, тем в течение меньшего времени с начала электролиза будут наблюдаться высокие выходы активного хлора. Таким образом, введение добавки NaHCO₃, с одной стороны, предотвращает образование молекулярного хлора, а, с другой стороны, приводит к существенному росту концентрации хлората.

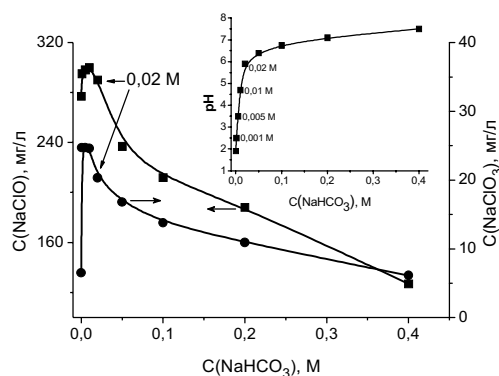


Рис. 4. Зависимость содержания гипохлорита, хлората натрия в анолите и рН от начальной концентрации NaHCO₃ после первых 30 мин электролиза раствора 9 г/л NaCl. Анодная плотность тока 40 мА/см²

Наиболее значительное влияние на скорость накопления хлората оказывают низкие

концентрации гидрокарбоната натрия. Введение в электролит NaHCO_3 концентрацией 0,001–0,010 М приводит к четырехкратному увеличению концентрации хлората в анолите (рис. 3, кривая 3). В данной области концентраций добавки, содержание хлората в анолите при электролизе остается постоянным (рис. 4).

Подобно влиянию низких концентраций NaHCO_3 действует продувка раствора углекислым газом. При этом наблюдается наибольший выход хлората (рис. 3, кривая 7). Необходимо отметить, что продувка CO_2 не оказывает заметного буферизирующего действия, и зависимость рН во времени совпадает с кривой 1 на рис. 1. Скорость накопления АХ становится ниже, чем в случае электролиза без продувки, что обусловлено дополнительной отдувкой хлора и хлорноватистой кислоты из раствора углекислым газом (рис. 2 кривая 6). Аналогия в действии гидрокарбоната натрия и растворенного CO_2 связана с тем, что NaHCO_3 при низких начальных концентрациях не может поддерживать уровень кислотности анолита близкий к нейтральному, и в области $\text{pH} < 4,3$ весь гидрокарбонат превращается в угольную кислоту, насыщая анолит углекислым газом.

При начальной концентрации гидрокарбоната натрия более 0,05 М происходит снижение скорости накопления хлората на фоне стабилизации рН анолита (рис. 4). При концентрации 0,4 М гидрокарбонат поддерживает рН на уровне 7,5–8,0 в течение всего электролиза и динамика накопления хлората практически совпадает с электролизом в условиях поддержания рН на уровне 8,2 (рис. 3, кривые 2 и 6). Наблюдаемое уменьшение выхода хлората с ростом концентрации гидрокарбоната может быть объяснено его буферизирующим действием с одновременным ростом рН. Подобная зависимость наблюдается при электролизе без добавки NaHCO_3 в условиях принудительного поддержания рН в области 1,5–11,0 (рис. 5). Однако повышение концентрации гидрокарбоната натрия (более 0,05 М) приводит к уменьшению скорости накопления АХ и при концентрации 0,4 М выход гипохлорита натрия становятся минимальными (рис. 2, кривая 5). Такое поведение добавки в области концентраций 0,05–0,40 М может быть объяснено тем, что в присутствии гидрокарбоната натрия в достаточной высокой концентрации происходит анодный синтез восстановителя, который взаимодействует с гипохлоритом, снижая его концентрацию в растворе. Как известно [9,10], карбонаты и гидрокарбонаты способны окисляться в области высоких анодных потенциалов с образованием соединений пероксидной природы – пероксикарбонатов. Считается [9], что образование пероксикарбонатов на

аноде протекает с участием адсорбированных кислородсодержащих частиц радикального типа:

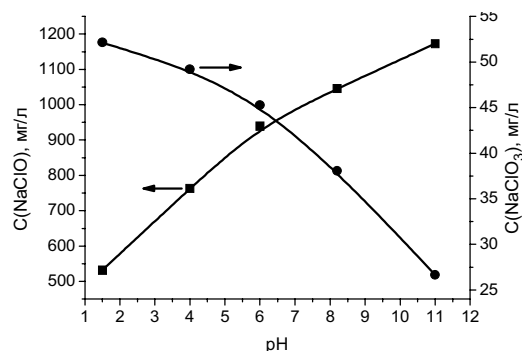
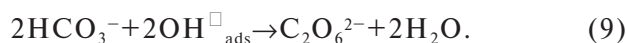
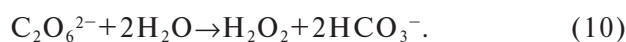
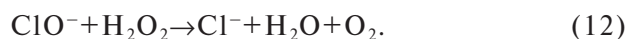
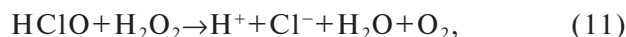


Рис. 5. Зависимость концентрации гипохлорита и хлората натрия в анолите после 120 мин электролиза в условиях принудительного поддержания рН

С ростом концентрации гидрокарбоната выход преоксикарбоната увеличивается [9]. В объеме раствора, пероксикарбонат подвергается гидролизу и является источником пероксида водорода [10]:



В области $\text{pH} > 6,0$ гипохлорит и хлорноватистая кислота восстанавливаются пероксидом водорода с образованием молекулярного кислорода, что приводит к уменьшению выхода активного хлора [11]:



Если рассмотреть возможность пероксикарбоната выступать в качестве окислителя гипохлорита, то такая реакция должна приводить к росту концентрации хлората с ростом содержания гидрокарбоната в растворе. Однако, на практике не наблюдается увеличения выхода хлората, что указывает на восстановительные свойства продуктов окисления карбоната на аноде в области $\text{pH} = 7,0-8,5$.

В области низких концентраций гидрокарбоната (0,001–0,010 М) и в условиях продувки анолита углекислым газом наблюдается практически четырехкратный рост выхода хлората, величина которого практически не зависит от начальной концентрации NaHCO_3 . Частично отнести такой всплеск концентрации хлоратов в присутствие минимальных количеств гидрокарбоната можно на счет уменьшения рН при снижении содержания NaHCO_3 . Как следует из

рис. 5, при уменьшении рН концентрация хлората увеличивается, однако, этот эффект не столь существенный — при изменении объемного рН с 8,0 до 1,5 концентрация хлората увеличивается всего с 38 до 52 мг/л. При этом рост содержания хлората наблюдается и по сравнению с фоновым раствором, при электролизе которого происходит самое сильное смещение рН в кислую область. Таким образом, основную роль в наблюдаемом эффекте, скорее всего, играет растворенный диоксид углерода.

Можно предположить, что на аноде протекает окисление CO_2 с образованием частицы радикального типа, которая в объеме окисляет АХ до хлората. Такой частицей может быть катион-радикал CO_2^+ , однако, потенциал ионизации молекулы CO_2 составляет 14 эВ, что делает маловероятным возможность её появления на аноде. Более вероятным является участие молекулы диоксида углерода в стабилизации частиц $\text{OH}^{\square}_{\text{алс}}$ за счет образования кластерных радикальных частиц $\text{CO}_2\text{OH}^{\square}$ или HCO_3^{\square} , которые способны десорбироваться с поверхности анода, и отводиться в объем электролита. Конфигурация частицы HCO_3^{\square} может геометрически соответствовать иону HCO_3^- , что делает вероятным её существование. Перемещение неспаренного электрона между орбиталями такого соединения способствует снижению его энергии, и стабилизации подобной частицы. При этом может качественно изменяться конфигурация граничных орбиталей и, соответственно, реакционная способность радикального кластера. Таким образом, растворенный в растворе диоксид углерода может выступать в роли стабилизатора кислородсодержащих радикалов, увеличивая время их жизни и перенося частично реакции окисления (2)–(6) с поверхности анода в объем раствора, что способствует увеличению выходов кислородных соединений хлора в степенях окисления +1, +2, +3.

Выводы

Впервые изучено влияния добавки гидрокарбоната натрия на закономерности синтеза гипохлорита натрия в электролизере с разделенным электродным пространством. Показано, что в области низких концентраций NaHCO_3 (0,001–0,010 М) происходит накопление молекулярного хлора на фоне четырехкратного роста концентрации хлората натрия в растворе. Введение добавки NaHCO_3 в диапазоне концентраций 0,05–0,40 М приводит к буферизации анодного пространства на уровне рН=6,0–8,0. При этом, по мере повышения концентрации NaHCO_3 , происходит одновременное снижение выходов, как хлората, так и активного хлора.

Таким образом, гидрокарбонат натрия может выступать в качестве буферизирующей добав-

ки при синтезе растворов ГХН в электролизере с разделенными электродными пространствами. Начальная концентрация добавки гидрокарбоната натрия должна быть минимально достаточной для поддержания рН анолита на уровне 6,5–7,0 и подобрана исходя из конкретных условий электролиза, а именно: концентрации хлорида натрия, объемной и анодной плотности тока, материала анода, температуры. Для условий получения раствора ГХН, приведенных в данной статье, оптимальной концентрацией добавки NaHCO_3 является 0,05 М. При этом за 60 мин электролиза раствора 9 г/л NaCl с анодной и объемной плотностью тока соответственно 40 мА/см² и 900 мА/л можно получить раствор, содержащий 480–500 мг/л активного хлора (в пересчете на ГХН) и 34–38 мг/л хлората натрия. Такие растворы будут характеризоваться сильными дезинфицирующими и антисептическими свойствами и могут применяться в медицине и ветеринарии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии // Вестник АМН СССР. — 1988. — № 1. — С.14–28.
2. Гостищев В.К., Федоровский Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. — 1994. — № 4. — С.48–50.
3. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. — 1996. — № 4. — С.28–31.
4. Effects of a Low Concentration Hypochlorous Acid Nasal Irrigation Solution on Bacteria, Fungi, and Virus / Hyun Jik Kim, Jeung-Gweon Lee, Ju Wan Kang, Hyung-Ju Cho, Hyun Su Kim, Hyung Kwon Byeon, Joo-Heon Yoon // The Laryngoscope. — 2008. — Vol.118. — Issue 10. — P.1862–1867.
5. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Влияние условий получения на образование гипохлорита и хлората при электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. — 2014. — № 1. — С.138–144.
6. Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane // Journal of Applied Electrochemistry. — 1991. — Vol.21. — №7. — P.637–641.
7. Величенко А.Б., Плаксиенко И.Л., Лукьяненко Т.В. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I,III,V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 6. — С.14–18.
8. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенным электродным пространством

// Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С.121-127.

9. Madhu Sudan Saha, Tsuneto Furuta, Yoshinori Nishiki. Conversion of carbon dioxide to peroxycarbonate at boron-doped diamond electrode // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – Vol.6. – P.201-204.

10. Zhang J., Oloman C.W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode // *J. Appl. Electrochem.* – 2005. – Vol.35. – P.945-953.

11. Maetzke A., Jensen S.J.K. Reaction paths for production of singlet oxygen from hydrogen peroxide and hypochlorite // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – Vol.425. – P.40-43.

Поступила в редакцию 10.03.2015

THE ELECTROLYSIS OF DILUTE NaCl SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF SODIUM HYDROCARBONATE IN AN ELECTROLYTIC CELL WITH A DIAPHRAGM

D.V. Girenko, N.V. Nikolenko, A.B. Velichenko
Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

The effect of the addition of sodium hydrocarbonate in the concentration range from 0.001 to 0.4 M on the kinetics of the sodium hypochlorite synthesis in an electrolytic cell with divided electrode spaces is studied. The above-mentioned range of the additive concentration can be divided into two areas. In the low-concentration area, NaHCO₃ does not have sufficient buffer capacity which leads to a pH shift to an acidic region, accumulation of molecular chlorine, saturation with carbon dioxide, and, as a consequence, a significant increase in the chlorate content. In the high-concentration area, sodium hydrocarbonate stabilizes a pH value of the anolyte during electrolysis at the level of 5.5 to 8.0. However, an increase in the additive concentration results in a decrease in the yield of desired product that is probably due to the formation of percarbonate on the anode which acts as a reductant of oxygen compounds of chlorine (+1). The optimal concentration of the NaHCO₃ additive is in the beginning of the second region; its value depending on the specific conditions of the electrolysis.

Keywords: sodium hypochlorite; sodium chlorate; sodium hydrocarbonate; kinetics; electrolysis; synthesis.

REFERENCES

1. Archakov A.I., Karuzina I.I. Okislenie chuzherodnykh soedinenii i problemy toksikologii [Oxidation of alien connections and toxicology problem]. *Vestnik AMN SSSR*, 1988, no. 1,

pp. 14-28. (in Russian).

2. Gostishhev V.K., Fedorovskii N.M. Nepryamaya elektrokhimicheskaia detoksikatsiya v kompleksnom lechenii gnojnykh zaboлевanii v khirurgii [Indirect electrochemical detoxication in complex treatment of purulent diseases in surgery]. *Khirurgiia*, 1994, no. 4, pp. 48-50. (in Russian).

3. Sergienko V.I. Primenenie natrija gipohlorita, poluchennogo jelektrohimicheski v kachestve antimikrobnogo i ranozazhivljajushhego sredstva [The use of sodium hypochlorite produced electrochemically as wound healing and antimicrobial agents]. *Efferentnaia terapiia*, 1996, no. 4, pp. 28-31. (in Russian).

4. Hyun Jik Kim, Jeung-Gweon Lee, Ju Wan Kang, Hyung-Ju Cho. Effects of a low concentration hypochlorous acid nasal irrigation solution on bacteria, fungi, and virus. *The Laryngoscope*, 2008, vol. 118, pp. 1862-1867.

5. Girenko D.V., Piletskaya A.A., Velichenko A.B. Vlijanie uslovij poluchenija na obrazovanie gipohlorita i hlorata pri jelektrolize nizek koncentrirovannykh rastvorov hlorida natrija [Influence of preparation conditions on the formation of hypochlorite and chlorate in electrolysis dilute sodium chloride solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2014, vol. 1, pp. 138-144. (in Russian).

6. Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, vol. 21, pp.637-641.

7. Velichenko A.B., Plaksienko I.L., Lukyanenko T.V. Opredelenie kislorodsoderzhaschih soedineniy hlorata (I,III,V) v preparatah veterinarnogo i meditsinskogo naznachenija na osnove gipohlorita natrija [Determination of chlorine oxygen compounds (I, III, V) in remedy based on sodium hypochlorite for veterinary and human medicine use]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2006, vol. 6, pp. 14-18. (in Russian).

8. Girenko D.V., Piletskaja A.A., Velichenko A.B. Eelektroliz nizek koncentrirovannykh rastvorov hlorida natrija v jelektrolizere s razdelennym jelektroodnym prostranstvom [Electrolysis of dilute solutions of sodium chloride in an electrolytic cell with a divided electrode space]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2013, vol. 2, pp. 121-127. (in Russian).

9. Saha M.S., Furuta T., Nishiki Y. Conversion of carbon dioxide to peroxycarbonate at boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications*, 2004, vol. 6, pp. 201-204.

10. Zhang J., Oloman C.W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, vol. 35, pp. 945-953.

11. Maetzke A., Jensen S.J.K. Reaction paths for production of singlet oxygen from hydrogen peroxide and hypochlorite. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 425, pp.40-43.