



UDK:661.491.14

Mohichehra XAKNAZAROVA,
Toshkent kimyo-texnologiya instituti Shahrisabz filiali katta o'qituvchisi
E-mail: mohichehra.92@mail.ru)
Orifjon KODIROV,
O'zbekiston Milliy universiteti doktoranti (DSc)
E-mail: oqsh@bk.ru
TKTI professori, t.f.d. N.E Kadirov taqrizi asosida

CHEMICAL ANALYSIS OF THE OXIDATIVE PROPERTIES OF SODIUM PERCARBONATE AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

The purpose of the study is to study the physicochemical properties of sodium percarbonate obtained by the wet method. The oxidizing abilities of aqueous solutions of sodium percarbonate obtained on the basis of soda ash produced by JV LLC "Kungradsky soda plant" were studied. The conditions for the formation of superoxide in aqueous solutions of sodium percarbonate and the influencing factors on the process of decomposition of sodium percarbonate to superoxide have been studied.

Key words: sodium percarbonate, superoxide, TAED, radical anion, hydroxyl radical, peroxy-monocarbonate, peroxosolvate, bicarbonate-activated peroxide, chromatography, anisole, phenol.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРКАРБОНАТА НАТРИЯ

Аннотация

Цель исследования - изучение физико-химических свойств перкарбоната натрия полученным мокрым методом. Изучено в основном окислительные способности водных растворов перкарбоната натрия полученного на основе кальцинированной соды производства СП ООО «Кунградский содовый завод». Исследована условия образования супероксида в водных растворах перкарбоната натрия и влияющие факторы на процесс разложения перкарбоната натрия до супероксида.

Ключевые слова: перкарбонат натрия, супероксид, ТАЭД, анион-радикал, гидроксильный радикал, пероксимоникарбонат, пероксосолюват, активированный бикарбонатом пероксид, хроматография, анизол, фенол.

NATRIY PERKARBONAT SUVLI ERITMALARIDA OKSIDLOVCHILIK XOSSALARINI KIMYOVIY TAHLILI

Аннотация

Tadqiqotning maqsadi - nam usulda olingan natriy perkarbonatning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganishdir. "Qo'ng'iro't soda zavodi" MChJ QK tomonidan ishlab chiqarilgan soda asosida olingan natriy perkarbonatning asosan suvdagi eritmalarida oksidlovchilik xususiyati o'rganilgan. Natriy perkarbonatning suvli eritmalarida superoksid hosil bo'lish sharoitlari va natriy perkarbonatning superoksidga parchalanish jarayoniga ta'sir etuvchi omillar o'rganildi.

Kalit so'zlar: natriy perkarbonat, superoksid, TAED, radikal anion, gidroksil radikal, peroksimonokarbonat, peroksolovat, bikarbonat bilan faollashtirilgan peroksid, xromatografiya, anizol, fenol.

Kirish. Respublikamizda natriy karbonat peroksolovatini ishlab chiqarishni tashkil etish uchun "Qo'ng'iro't soda zavodi" MChJ QKda natriy perkarbonat ishlab chiqarishga yaroqli soda ishlab chiqariladi. Perokso birikmalari birikmaning molekulyar formulasiga mos keladigan haqiqiy birikmalar va vodorod periksnining molekulyar qo'shilish qo'shimchalari shaklida mavjud bo'lishi mumkin.

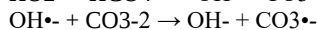
Ushbu ish natriy perkarbonatni nam usulda sintez qilish va uning suvli eritmalarida oksidlovchilik xususiyatlarini o'rganishga bag'ishlangan. Natriy karbonat perokso birikmasini olish usulining mohiyati natriy karbonatning suvli eritmalarini va vodorod periksnining suvli eritmalarining o'zaro ta'siridir.

Adabiyotlar sharhi. Natriy perkarbonatning katalitik parchalanishi superoksid ($O_2^{\bullet-}$) radikal anionini hosil qilishning arzon usulini ta'minlaydi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, $O_2^{\bullet-}$ vodorod peroksid va faollashtirilgan persulfatning katalitik parchalanishi kabi jarayonlarda hosil bo'ladi, ilgari bunday tizimlar asosan gidroksil radikalini ($HO^{\bullet}$) hosil qiladi, deb hisoblangan edi. Natriy perkarbonat vodorod peroksidning qattiq tashuvchisidir [1, 2]. Bu suvli H_2O_2 bilan solishtirganda nisbatan arzon, tashish uchun xavfsiz, engil vaznga ega va ko'plab yuvish vositalarida mavjud bo'lgan ekologik toza mahsulot hisoblanadi.

Oxirgi tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, bikarbonat bilan faollashtirilgan peroksid organik bo'yoqlar, xlorfenollar, alkenlar va aminlarni parchalashi mumkin [3-5]. Tadqiqotlarning aksariyati zaif oksidlovchi vosita bo'lgan peroksimonokarbonat (HCO_4^-) ning hosil bo'lishiga qaratilgan, chunki ifloslantiruvchi moddalarning parchalanishiga mas'ul bo'lgan modda [3,4,6,7] HCO_4^- va degradatsiyasini o'rganish uchun oltin nanozarrachalaridan foydalanib, singlet kislorod ($1O_2$) va superoksid asosiy parchalanish mahsulotlari ekanligini aniqladi.

Natriy perkarbonatning suvli eritmalarini polisiklik aromatik uglevodorodlar va zaharli moddalar parchalanishida samarali bo'ladi [2, 9-11]. Polisiklik aromatik uglevodorodlarga qo'shimcha ravishda, tadqiqotchilar [10] natriy perkarbonatning tetraatsetilendiamin (TAED) bilan birikmasi zaharli jangovar moddalarni (zoman, iprit va nerv paralitik moddalar) parchalashga qodir kuchli oksidlovchi vosita bo'lgan perasetik kislota hosil bo'lishiga olib kelishini aniqladilar.

Tadqiqotchilar [3,4] bikarbonat bilan faollashtirilgan peroksid eritmalarida HCO_4^- hosil bo'lishiga dalillar keltirdilar. Ularning tadqiqotlari asosida $\text{O}_2^{\bullet-}$, HCO_4^- va HO_2^- parchalanish mahsuloti sifatida, ayniqsa, pH 10,5 dan yuqori bo'lganida hosil bo'lishi keltirilgan. Natriy perkarbonatning parchalanishi uchun quyidagi mexanizm taklif qilingan: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_4^-$ (1)



Tadqiqot metodologiyasi. Spektrofotometrik tahlil 530 nm to'lqin uzunligida UV/VIS SPEKTROFOTOMETREDA o'tkazildi. PH nazorat qilish uchun METTLER TOLEDO FiveEasy pH/mV pH o'lchagich ishlatilgan. Agilent Technology GC/MS AT 5973N xromato-massa spektrometri yordamida 30 m × 0,25 mm o'lchamdagi kapillyar ustun yordamida 5% fenilmetilsiloksan injektor 80C haroratda olov ionizatsiyasi detektor yordamida tahlil qilindi.

Ishning maqsadi: Ushbu tadqiqotning maqsadi natriy perkarbonatning parchalanish reaksiyasi mexanizmini tushuntirish va superoksid hosil bo'lish imkoniyatini aniqlash. Oksidlanish namunasi sifatida fenoldan foydalangan holda tajribalar 0,25 mol/l natriy perkarbonat eritmasi va 0,5 mol/l fenol eritmasi solingan 1 litrli Pyrex kolbalarida o'tkazildi. 30 ml dan kam saqlash uchun 5 daqiqalik interval bilan olindi va pH ni pKa 9,5 dan pastga tushirish uchun 0,05 ml xlorid kislotadan foydalanildi.

Olingan natijalar va ularning tahlili. pH ning superoksid hosil bo'lishiga ta'siri ham oksidlovchilikni tavsiflash, ham gidroperoksid anioni (HO_2^-) ishtirokida pH 5 dan past bo'lgan muxitda $\text{O}_2^{\bullet-}$ hosil bo'lishini tasdiqlash uchun tekshirildi. Har xil konsentratsiyali mono, ikki va uch asosli natriy fosfat buferi va 0,05 mM nitrotetrazolium ko'k xloridli eritmalar shunday tayyorlanganki, bufer eritmasi 0,25 mol/l natriy perkarbonatga qo'shilgandan so'ng kerakli pH darajasiga erishiladi.

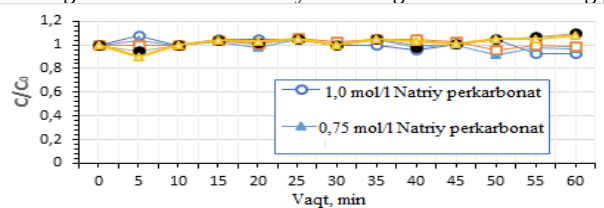
Superoksid indikator sifatida nitrotetrazolium xlorid ko'k ishlatilgan va $\text{O}_2^{\bullet-}$ hosil bo'lishi spektrning 530 nm da ko'rinadigan hududida spektrofotometriya yo'li bilan tahlil qilingan [13]. Reaksiyalar 100 ml Pyrex flakonlarida o'tkazildi. 0,30 mM va 0,05 mM nitrotetrazolium ko'k xloridni o'z ichiga olgan eritmalar optik zichlikni 1,00 dan kam saqlash uchun mos ravishda bidistillangan suv bilan 1:3 va 1:2 nisbatda suyultirildi. Superoksidning molyarligini aniqlash uchun standart [14-15] ga muvofiq tayyorlangan. Standart eritmalar 0,30 mM va 0,05 mM nitrotetrazolium ko'k xlorid yordamida tayyorlangan va spektrofotometrik tahlil uchun DMSO bilan suyultirilgan.

0,25 mol/l natriy perkarbonat va 0,05 mM nitrotetrazolium ko'k xlorid eritmaları tayyorlandi va reaksiyalar 20°C, 30°C, 40°C va 50°C haroratda to'rt marta o'tkazildi. 16 daqiqa davomida har 2 daqiqada bir millilitr namunalari olindi va superoksid borligi uchun tahlil qilindi. Reaksiyalar 0,25 mol/l natriy perkarbonat eritmasidan foydalangan holda 100 ml Pyrex kolbalarida olib borildi. Olingan H_2O_2 TiSO_4 reaktiv yordamida kolorimetrik tahlil orqali aniqlandi [16].

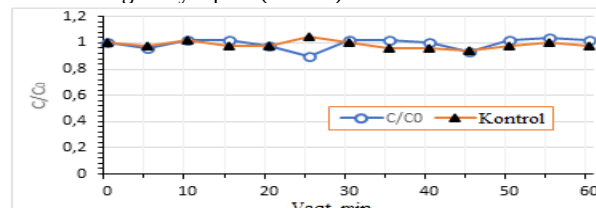
0,25 mol/l natriy perkarbonat eritmasida vodorod peroksidning barqarorligi 5 kun davomida o'rganildi. Oltita tajriba o'tkazildi va 450 nm da kolorimetrik rivojlanish va ko'rinadigan spektrofotometriya orqali vodorod peroksidni tahlil qilish uchun har 12 soatda alikvotlar olindi. 0,25 mol/l, 0,5 mol/l va 1 mol/l natriy perkarbonat konsentratsiyalari H_2O_2 hosil bo'lishi uchun tahlil qilindi. 1 ml hajmdagi alikvotlar 5 daqiqalik interval bilan 60 daqiqa davomida yig'ildi va alikvotlar kolorimetrik rivojlanish yo'li bilan vodorod peroksid uchun tahlil qilindi va spektrning ko'rinadigan hududida 450 nm da spektrofotometriya bilan tahlil qilindi.

Suvli 0,25 mol/l natriy perkarbonat eritmasida (pH 10,6) radikal mavjudligini aniqlash uchun elektron spin rezonans (EPR) usuli ishlatilgan. EPR Bruker 6/1 spektrometrida o'tkazildi. Dastur [17] da tasvirlanganiga mos keldi. Radikal aniqlash 5,5-dimetil-1-pirrolin N-oksidi (DMPO) ning spin tuzog'i yordamida amalga oshirildi. Natriy perkarbonatga 3 ml 0,18 mol/l DMPO eritmasi qo'shildi va pH 10,6 da 1 daqiqa reaksiyaga kirishishi uchun qoldirildi. WinSim 2002 EPR spektrlarini simulyatsiya qilish uchun ishlatilgan.

Nitrobenzol (1 mM) 0,25 mol/l, 0,5 mol/l, 0,75 mol/l va 1,0 mol/l natriy perkarbonat ishtirokida gidroksil radikal prob sifatida ishlatilgan. Ushbu konsentratsiyalar oralig'ida nitrobenzolning parchalanish belgilari yo'q edi (1-rasm).



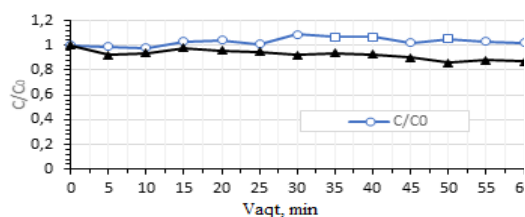
1-rasm. Natriy perkarbonatning 0,25 mol/l, 0,5 mol/l, 0,75 mol/l va 1,0 mol/l suvli eritmalarida 1 mM nitrobenzolning parchalanishi.



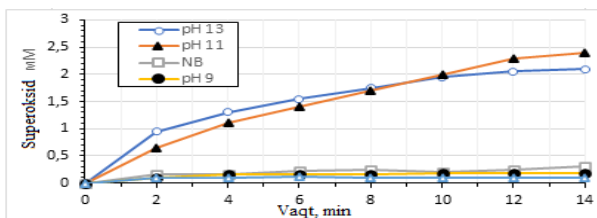
2-rasm. 0,25 mol/l natriy perkarbonat suvli eritmasida 1 mM anizolning parchalanishi.

Qo'shimcha tajribalar 0,25 M natriy perkarbonat va zaif oksidlovchi namunalari anizol (1 mM) va fenol (0,5 mM) yordamida amalga oshirildi. 2-rasmda ko'rsatilgan anizol bo'yicha eksperimental natijalar namunaviy birikmaning buzilish belgilarini ko'rsatmaydi.

Natijalar shuni ko'rsatadiki, suvli natriy perkarbonatda gidroksil radikali yoki peroksimonokarbonat kabi boshqa oksidlovchi moddalarning aktivligi kam. Sinov birikmalari nitrobenzol va anizol bilan solishtirganda karbonatning ikkinchi darajali tezlik konstantasining pastligiga qaramay ($k_{\text{HO}^\bullet} = 3,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), gidroksid radikali $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (3-tenglama) tomonidan qabul qilinishi kutilgan edi. $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ning sezilarli darajada yuqori konsentratsiyasi tufayli. Ikki kuchli halqa faollashtiruvchisi bilan fenol osongina oksidlanadi; ammo natriy perkarbonat ishtirokida u oksidlanmagan (3-rasm), bu natriy perkarbonatning suvli eritmasida hatto kuchsiz oksidlovchi moddalar ham yo'qligini ko'rsatadi.

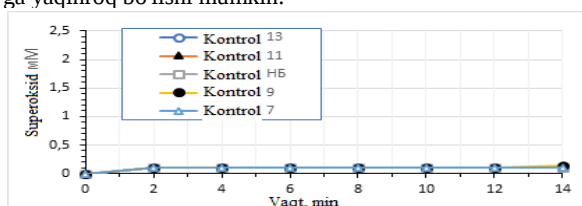


3-rasm. 0,5 mM fenolning 0,25 M natriy perkarbonat suvli eritmasida parchalanishi.

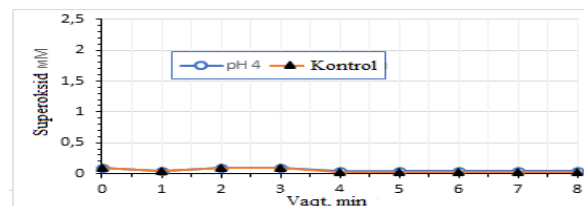


4-rasm. 0,25 mol/l natriy perkarbonat suvli eritmasida superoksid hosil bo'lishiga pH ning ta'siri: pH 13, 11, 10,6 (bufersiz), 9 va 7.

pH ning superoksid hosil bo'lishiga ta'siri shuni ko'rsatadiki, superoksid konsentratsiyasi natriy perkarbonatning pKa dan (pH 10,6) sezilarli darajada oshadi, lekin pKa dan past nazoratga qaraganda minimal darajada ko'proq va pH 5 dan pastroq (4,5 va 6-rasm). HO₂-ning vodorod peroksidga nisbati pH ortishi bilan konsentratsiyada ortadi va pH 5 dan past bo'lsa ham ahamiyatsiz bo'lib, 2- tenglamada taklif qilingan mexanizmi qo'llab-quvvatlaydi, bunda superoksid HO₂- oksidlanish mahsulotidir. Kovalent va ion kuchining yuqori konsentratsiyasi muvozanat konstantalarini kamaytirishi mumkin [18]. Shuning uchun gidroperoksidning samarali pKa 11,8 dan farq qilishi mumkin va suvli natriy perkarbonatning yuqori ion kuchi tufayli 10,6 ga yaqinroq bo'lishi mumkin.

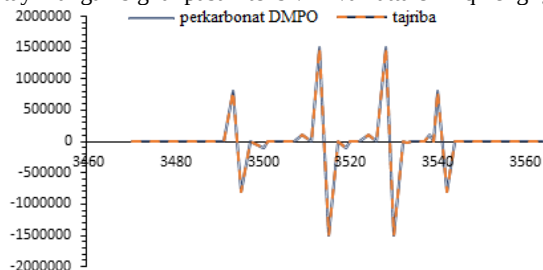


5-rasm. pH ning superoksid hosil bo'lishiga ta'sirini kuzatish: pH 13, 11, 10,6 (bufersiz), 9 va 7.

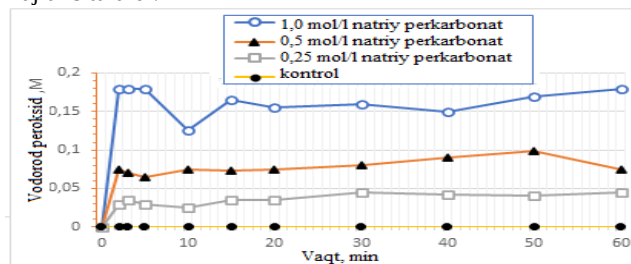


6-rasm. pH 4 da 0,25 mol/l suvli natriy perkarbonatda superoksid hosil bo'lishiga pH ta'siri.

Natriy perkarbonat va DMPO o'z ichiga olgan reaksiya tizimida ikkita radikal topildi. Birinchi radikal AN=14,9 G va AN=14,8 G bo'lgan yuqori nozik bo'linish konstantalariga ega DMPO-OH sifatida aniqlandi (7-rasm). Ikkinchi radikalga tayinlangan signal past intensivlik va katta chiziqli kengligi bilan ajralib turardi.



7-rasm. EPR spektrlari: eksperimental va simulyatsiya qilingan natijalar.

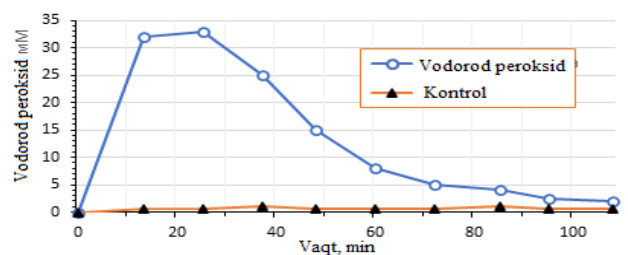


8-rasm. 60 daqiqalik vaqt oralig'ida vodorod peroksidni hosil qilish (0,25 mol/l, 0,5 mol/l, 1,0 mol/l natriy perkarbonat va nazorat).

Organilayotgan reaksiyada DMPO-OH va DMPO-OOH yoki DMPO-OH va DMPO-OCO₂ qo'shimchalari mavjudligi taklif qilindi. Eksperimental spektrlarga eng mos keladigan simulyatsiya qilingan EPR spektrlari simulyatsiya qilingan o'ta nozik bo'linish konstantalariga asoslangan DMPO-OH va DMPO-OCO₂ qo'shimchalarini o'z ichiga oladi (AN=14,32G, Aβ-H=10,68 G va Aγ-H=1,37 G) [19] va Spirmen korrelyatsiya koeffitsienti (R=0,99) (7-rasm). Ba'zi tadqiqotlar perkarbonat-H₂O₂ tizimlarida karbonat radikalining mavjudligini kuzatgan, ammo DMPO-OCO₂ qo'shimchasini aniqlash muammodir [19]. DMPO-OOH va DMPO-OCO₂ qo'shimchalari suvli eritmalarda beqaror ekanligi va DMPO-OH ga parchalanishi aniqlandi. DMPO va superoksid o'rtasidagi reaksiya tezligi karbonat radikali va DMPO (2,5×10⁶ M⁻¹s⁻¹) yoki gidroksil radikali o'rtasidagi reaksiya tezligidan bir necha daraja pastroqdir (10 M⁻¹s⁻¹) va DMPO (3,4×10⁹ M⁻¹s⁻¹), bu DMPO-OH reaksiya tizimida DMPO-OOH qo'shimchasi (6,6×10³ M⁻¹s⁻¹) yo'qligini tushuntirishi mumkin, ko'pchilik DMPO ning bir elektronli oksidlanishi va/yoki DMPO-OCO₂ gidrolizlanishi natijasida DMPO-OCO₂ parchalanish mahsuloti bo'lishi mumkin. Nitrobenzol va gidroksil radikali o'rtasida reaksiya yo'qligi sababli gidroksil radikallari karbonatning yuqori konsentratsiyasi mavjudligida so'riladi va tizimda karbonat radikallarini hosil qilishi avval tasdiqlangan (3-tenglama). 7-rasmdagi natijalar shuni ko'rsatadiki, aniqlangan DMPO-OH qo'shimchasi, DMPO-OCO₂ va DMPO-OOH parchalanish mahsuloti, CO₃₂-ning yuqori konsentratsiyasi mavjud bo'lganda DMPO ga to'g'ridan-to'g'ri gidroksil radikal qo'shilishini hosil qilmaydi.

Oldingi tajribalar shuni ko'rsatadiki, H₂O₂ CO₃₂- bilan HCO₄- hosil qiladi va HCO₂-ning HCO₄- bilan parchalanishi natijasida superoksid hosil bo'ladi, bu 1 va 2 tenglamalarni tasdiqlaydi. Bundan tashqari, H₂O₂ ishlab chiqarish bir soat davomida doimiy bo'lib qoladi va 0,6 mol/l tezlikda oshadi. Natriy perkarbonat (R₂ = 0,99) (8-rasm) va superoksid hosil bo'lishi vodorod peroksid hosil bo'lishidan keyin va bir soat davomida doimiy bo'lib qoladi.

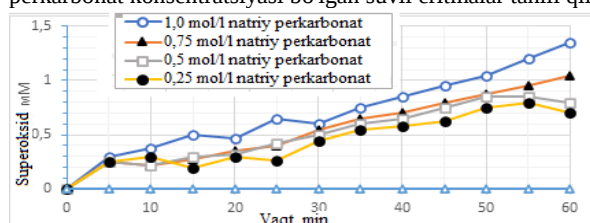
Natriy perkarbonatning 0,25 mol/l suvli eritmasi 5 kun ichida H₂O₂ hosil bo'lishi bilan nazorat qilindi (9-rasm).



9-rasm. Natriy perkarbonatning 0,25 mol/l suvli eritmasida 5 kun davomida vodorod peroksid hosil bo'lishi.

Vodorod peroksid konsentratsiyasi dastlabki 12 soat ichida tez o'sib bordi va 24 soatdan keyin 33 mM cho'qqi konsentratsiyasiga erishdi va keyin 1 dan 2,5 kungacha barqaror ravishda pasaydi. Vodorod peroksid konsentratsiyasi kun davomida nisbatan o'zgaras bo'lib qoldi va 8-rasmdan deyarli eng yuqori konsentratsiyaga aralashtirilgandan keyin bir necha daqiqada erishilgan va birinchi kun davomida doimiy bo'lgan deb taxmin qilish mumkin.

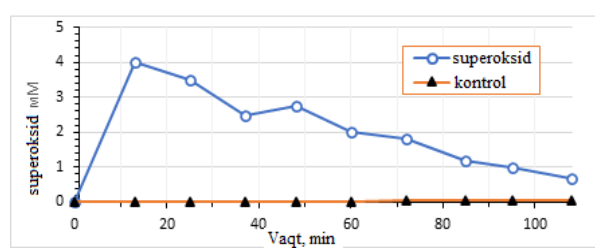
Superoksid hosil bo'lishi (10-rasm) shaklda keltirilgan H₂O₂ hosil bo'lishiga o'xshash edi 9-rasm. 3,9 mM maksimal qiymatga yarim kun ichida erishildi va birinchi kunga kelib faqat 0,4 mM ga kamaydi. Tezroq pasayishiga qaramay, deyarli chiziqli pasayish 24 soatdan keyin sodir bo'ldi. 2,5 kundan keyin H₂O₂ (9-rasm). Har soatda 0,25, 0,5, 0,75 va 1,0 M natriy perkarbonat konsentratsiyasi bo'lgan suvli eritmalar tahlil qilindi (11-rasm).



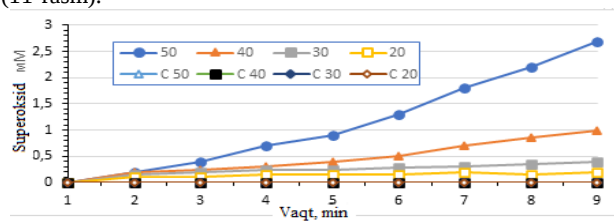
11-rasm. Bir soat ichida superoksid ishlab chiqarishga konsentratsiyaning ta'siri.

Natriy perkarbonat konsentratsiyasi ortishi bilan superoksidning chiqishi ortdi. 8-rasmda keltirilgan ma'lumotlarga asosan, natriy perkarbonat konsentratsiyasining ortishi bilan H₂O₂ konsentratsiyasi ham ortdi. 8-rasmda keltirilgan ma'lumotlarga va 9 va 10-rasmlar o'rtasidagi o'xshashlikka asosan, superoksid konsentratsiyasining oshishi H₂O₂ ortishi bilan bog'liq degan xulosaga kelish mumkin. Harorat 20°C dan 50°C gacha 10 darajaga o'zgartirildi (12-rasm).

Xulosa. Natriy perkarbonatning suvli eritmalarida reaktivlikning umumiy xususiyatlaridan tashqari, superoksid hosil bo'lish mexanizmi o'rganilgan. Nitrobenzol, anizol va fenolning o'rganilgan birikmalarining oksidlanishi topilmadi, bu tizimda reaktiv oksidlovchi moddalar yo'qligini ko'rsatadi. Tizimda reaktiv oksidlovchilarning yo'qligi va oldingi tadqiqotlarga asosan, DMPO-OH qo'shimchasi, ehtimol, DMPO-OCO₂ parchalanish mahsuloti bo'lgan va CO₃- so'rilishi tufayli DMPO qo'shilishidan oldin tizimda yo'q edi. Superoksid hosil bo'lish jarayonida pH tahlilidan ma'lum bo'ldiki, O₂•⁻ konsentratsiyasi pH ortishi bilan ortib boradi, ayniqsa natriy perkarbonatning pK_a dan yuqori (pH 10,6) va pH 5 dan past bo'lmagan. Ushbu maqolada keltirilgan tadqiqot 1-3 tenglamalarda taklif qilingan mexanizm uchun muhim dalillarni taqdim etadi.



10-rasm. 0,25 mol/l natriy perkarbonat yordamida 5 kun davomida superoksid hosil bo'lishi.



12-rasm. 0,25 mol/l natriy perkarbonat eritmasida haroratning superoksid hosil bo'lishiga ta'siri.

ADABIYOTLAR

1. N.Cookaby. Sodium Percarbonate: A versatile oxidizing agent. Blue Ribbon 19, 2010 pp. 2969 – 2970
2. R. G. de la Calle, O. Gimeno, and J. Rivas. Percarbonate as a carrier of hydrogen peroxide in soil restoration processes. Environment. English scientific 29(10), 2012. 951-956 p.
3. H. Yao and D. E. Richardson. Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. J. Am. chem. social 122(13), 2000. 3220-3221 pp.
4. B. Balagam and D. E. Richardson. Mechanism of catalysis by carbon dioxide in N-oxidation of amines by hydrogen peroxide. inorg. chem. 47(3), 2008 pp. 1173-1178.
5. A.Xu, X.Li, H.Xiong, G.Yin. Efficient decomposition of organic pollutants in an aqueous solution with hydrogen peroxide activated with bicarbonate. Chemosphere 82, 2011 pp. 1195.
6. E.V.Bakmutova-Albert, H.Yao, D.E.Denevan and D.E.Richardson. Kinetics and mechanism of formation of peroxydicarbonates. inorg. chem. 49(24), 2010 pp. 11296.
7. J. Lin and M. Liu. Singlet oxygen formed during the decomposition of peroxydicarbonate and its observation by chemiluminescence. Spectrochim. Acta-Part A. 72, 2009. 126–132 pp.
8. O. S. Furman, A. L. Teal, M. Ahmad, M. S. Merker, and R. J. Watts. Influence of basicity on the reactivity of persulfates. J. Environment. English 137, 2011 pp. 241-247.
9. P. Cajal-Marinoso, R. G. de la Calle, F. J. Rivas and T. Tuhkanen. Effect of in situ chemical oxidation (ISCO) operating parameters change on PAH removal from soil. J. Adv. Oxide. Technol. 15(2), 2012. 429-436 pp.
10. L. Qi, Z. Zou, Z. Cheng, L. Wang and K. Zhou. Treatment of chemical warfare agents with a combined solution of sodium percarbonate with tetraacetylenediamine. chem. English J. 229, 2013 197-205.
11. D. Zhao, X. Liao, X. Yang, S. G. Huling, T. Chaiya, and H. Tao. The effect and mechanism of persulfate activation by various methods for the removal of PAHs from soil. J. Azar. Mater. 2013 pp. 254-255, pp. 228-235.
12. G. W. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross. Critical review of the reaction rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals OH•/O•⁻ in aqueous solution. J. Fiz. chem. Reference Data, 17(2), 1988 513-886 pp.

13. R.H. Liu, X.Yu. Fu, H.Yu. Zhang, and L.A. Lucia General spectroscopic protocol for obtaining the concentration of superoxide. *Ind.Eng. chem. Res.* 48, 2009. 9334 pp.
14. H.Yu. Abul-Enein, A. Kladna, I. Kruk The ability of some compounds isolated from Piper Cubeba to scavenge free radicals. *J.Biolum Hemilum.* 26, 2011. 202-207 p.
15. J. S. Valentine, A. R. Mikshtal and D. T. Sawyer. Methods for studying the chemistry of superoxides in non-aqueous solutions. *Met. enzyme.* 105, 1984 71-80
16. I.R. Cohen and T.S. Purcell Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with 8-quinolinol. *Anal. chem.* 39(1), 1967. 131-132 pp.
17. O. Furman, D. F. Laine, A. Blumenfeld, A. L. Teal, K. Shimizu, I. F. Cheng, and R. J. Watts. Increased reactivity of superoxide in water-solid matrices. *Environment. scientific Technol.* 43(5), 2009. 1528-1533 pp.
18. K. Reichart. Solvents and their influence in organic chemistry. Publishing house VCh. New York 1988
19. F.A.Villamena, E.J.Lochinho, A. Rockenbauer, S. M. Hadad and J. L. Zweier Theoretical and experimental studies of the spin capture of inorganic radicals by 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide. Carbonate-anion-radical. *J. Fiz. chem. A.* 111, (2), 2007, pp. 391.