

УДК 543.38.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ БОЛЬШИХ ПОГЛОЩЕННЫХ ДОЗАХ

У.А.Кулиева, М.А.Курбанов, О.М.Махмудов, Н.Н.Гаджиева

*Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
AZ1143, Баку, Б.Вахабзаде 9, e-mail: ulviyegulieva13@gmail.com*

Проведено радиолитическое разложение насыщенного кислородом и деаэрированного водных растворов фенола при больших поглощенных дозах. Установлено, что основными жидкими продуктами превращения фенола при гамма радиолизе его водных растворов в присутствии растворенного кислорода являются двухатомные фенолы, хиноны, альдегиды, кислоты и газообразные продукты CO_2 , CO и H_2 .

Ключевые слова: поглощенная доза, полоса поглощения, радиационное превращение, двухатомные фенолы, хиноны.

Фенол и его замещенные относятся к приоритетным загрязняющим веществам водной среды, наиболее распространеными во всем мире. В поверхностные воды они поступают в основном со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, лесохимической, фармацевтической промышленности [1].

В настоящее время проводятся разработки способов очистки промышленных сточных вод от химических загрязнителей. Применение источников ионизирующего излучения для очистки водных систем от фенола было исследовано в многих работах [2,3]. Но радиолитическая деградация фенола сопровождается образованием целых классов соединений и изменением pH-индикатора облученных систем.

Преимущество радиационного метода очистки воды заключается, прежде всего, в комплексном действии излучения. Одновременно с разложением основных загрязнителей происходит радиолиз всех сопутствующих соединений, ускоряются коагуляция и седиментация, устраняются цветность и запах, снижаются величины химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК), происходит дезинфекция воды. Конечными продуктами разложения загрязнений являются CO_2 , H_2O , H_2 и

другие простые, экологически безвредные соединения [4].

Степень превращения фенола зависит от поглощенной дозы. Имеется множество работ, где изучены продукты превращения в начальной части расходования фенола. При гамма радиолизе водных растворов фенола, насыщенных воздухом, образуются перекись водорода, гидрохинон, пирокатехин и резорцин. В отсутствие кислорода выходы двухатомных фенолов существенно ниже, чем в присутствии кислорода; перекись водорода не возникает [5]. В основном изучалось образование резорцина, пирокатехина, гидрохинона, но превращения фенола до конечных продуктов, а также промежуточные продукты слабо изучены.

Целью данной работы является выяснение закономерностей образования молекулярных промежуточных и конечных продуктов радиолиза фенола в его водных растворах в присутствии растворенного кислорода и без него.

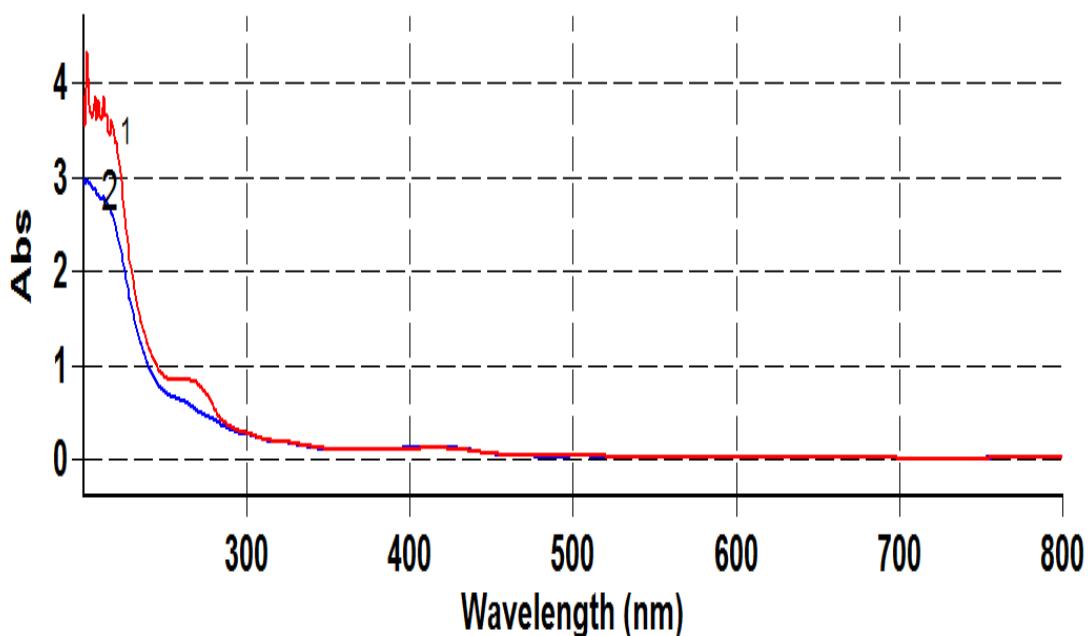
Облучение водных растворов фенола ($10^{-2}M$) проводилось в статических условиях при комнатной температуре под действием гамма лучей от Co^{60} , мощность поглощенной дозы, определенной методом ферросулфатной дозиметрии, составляла 0.3 Гр/час.

Облучению подвергались 2 образца водного раствора фенола: с растворенным кислородом ($2.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [6] и деаэрированный. Содержание фенола определяли по стандартной методике [7] с применением 4-аминоантитирина в присутствии гексацианоферрата (III) при $\text{pH}=10.0 \pm 0.2$ на основе образования окрашенных соединений фенола на спектрофотометре UV-Visible Spectrophotometre Cary-50 в диапазоне $\lambda=200-800$ нм.

Жидкие продукты определяли спектрофотометрическим методом на том же спектрофотометре в диапазоне $\lambda=200-800$ нм. Газообразные продукты определяли на хроматографе Газохром 3101 (колонка - активированный уголь АГ-3, газ-носитель - воздух) и на хроматографе ЦВЕТ-102 (колонка-активированный уголь АГ-3, газ-носитель - гелий). pH показатель измеряли на приборе pH-meter PHS-25.

ХПК измеряли по стандартной методике бихроматным арбитражным методом [8]. Сульфат серебра – катализатор окисления - добавляли в анализируемый раствор для ускорения реакции и глубокого окисления органических веществ. Избыток бихромата оттитровали раствором соли Мора. В качестве индикатора использовали ферроин. Когда окраска раствора отчетливо изменяется от синевато-зеленой до красно-коричневой, это указывает момент окончания титрования. Была снята калибровочная кривая для определения концентрация фенола, измерялись pH -показатели и химическое потребление кислорода (ХПК).

На рис. 1 представлены УФ спектры поглощения продуктов превращения фенола при облученной дозе $D_{\gamma}=165$ кГр в присутствии растворенного кислорода (1) и без (2).



УФ спектры облученных образцов водных растворов фенола (10^{-2} М), $D_{\gamma}=165$ кГр (1-в присутствии растворенного кислорода, 2-без растворенного кислорода).

Спектральные параметры - максимум поглощения облученных образцов (λ_{max}) и интенсивность (A), полосы представлены в таблице 1.

Табл. 1. Максимум (λ_{\max}) и интенсивность (A), полос поглощения облученных водных растворов фенола

Образец	Максимум п.п. (λ_{\max}), нм	Интенсивность п.п. (A)
1. После облучения (в присутствии растворенного кислорода)	202	4.34
	207	3.86
	209	3.82
	212	3.87
	214	3.67
	217	3.61
	220	3.38
	262	0.86
	268	0.83
	277	0.67
	305	0.25
2. После облучения (без растворенного кислорода)	418	0.12
	202	2.98
	207	2.89
	212	2.8
	214	2.75
	262	0.62
	264	0.59
	305	0.25
	418	0.12

Следует отметить, что при перекрывании полос поглощения в областях $\lambda=200-250$ нм и $\lambda=250-300$ нм машинное разложение суммарного контура проведено по методике, описанной в [9].

При идентификации полос поглощения фенола и его продуктов превращения мы основывались на литературные данные [10]. Гамма облучение водных растворов фенола с растворенным кислородом приводит к образованию полос поглощения $\lambda_{\max}=209, 214, 217, 220, 262, 268, 277, 305, 418$ нм. При облучении деаэрированных водных растворов фенола в спектре появляются новые полосы поглощения $\lambda_{\max}=214, 262, 264, 304, 418$ нм. Наблюдаемые новые полосы поглощения, по-видимому, связаны с образованием продуктов превращения фенола при радиолизе. Согласно [10] эти полосы относятся к пирокатехину ($\lambda=214-276$ нм), резорцину ($\lambda=216-273$ нм), и гидрохинону ($\lambda=225-295$ нм). Возможно, что часть из этих полос связана также с образованием альдегидов ($\lambda=210-290$ нм) и хинонов ($\lambda=400-500$ нм) [10].

В облученных образцах центр тяжести полос поглощения в области $\lambda=200-250$ нм смещается на $\Delta\lambda=15-25$ нм относительно необлученных. При этом после гамма облучения деаэрированных растворов интенсивность (A) полос поглощения в этой области увеличивается в $\sim 1.5-2$ раза; т.е. наблюдается гиперхромный эффект, что еще раз указывает на образование фенолоподобных продуктов превращения.

Анализ УФ-спектров поглощения водных растворов фенола в присутствии растворенного кислорода (1) и без кислорода (2) дает основание предполагать, что основными жидкими продуктами превращения фенола при γ -радиолизе его водных растворов являются альдегиды, хиноны и органические кислоты.

Для полного исследования процесса радиационного превращения фенола в растворах нами определены газообразные продукты, pH раствора и ХПК (химическое потребление кислорода). Результаты представлены в таблице 2.

Табл. 2.Степень превращения фенола и образования продуктов при радиолизе водных растворов фенола (10^{-2} М)

Образец	Степень превращения C_6H_5OH , %	Газовые продукты %	Жидкие продукты %	pH при $t=25.1^0$ С	(ХПК) мг/л
1.До облучения (исходный раствор)	0	-	-	6.9	1460
2.После облучения (без растворенного кислорода)	23	2.1	97.9	3.7	800
3. После облучения (с растворенным кислородом)	19	13.3	86.7	3.2	620

Как видно из данных таблицы 2, при облучении дозой 165 кГр превращение фенола составляет 23% и 19% для деаэрированных и аэрированных растворов соответственно, причём в случае деаэрированных растворов газообразные продукты (H_2 , CO_2) составляет 2.1%, а жидкие продукты превращения 97.9%, а в случае аэрированных растворов газооб-

разные продукты (H_2 , CO , CO_2) составляет 13.3%, а жидкие продукты 86.7 %.

Облучение образцов приводит к уменьшению pH раствора, который уменьшается от 6.9 до 3.2-3.7. Наблюдается также уменьшение ХПК до 800 мг/мл и 620 мг/мл соответственно в случае облучения образцов с удалением растворенного кислорода и в его присутствии.

ВЫВОДЫ

1.Анализ УФ-спектров поглощения водных растворов фенола в присутствии растворенного кислорода и без кислорода показывает, что основными жидкими продуктами превращения при γ -радиолизе являются альдегиды, хиноны, органические

кислоты, газообразные продукты CO_2 , CO и H_2 .

2.Облучение образцов приводит к уменьшению pH и ХПК раствора, причем эти показатели меньше при радиолизе аэрированных растворов фенола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кущевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования. //Химия и Технология Воды. 2007. Т.29. №4. С.370.
2. Пикаев А.К. Современное состояние применений ионизирующего излучения для охраны окружающей среды. I. Источники ионизирующего излучения. Очистка природной и питьевой воды (Обзор). // Химия высоких энергий. 2000. т. 34. № 1. С.3-15.
3. Пикаев А.К. Новые экологические применения радиационной технологии. //Химия высоких энергий. 2001.т. 35. №3. С.175-187.
4. Подзорова Е.А. Комбинированные радиационные методы очистки воды и сточных вод. Дисс... д.х.н. Москва. 2001. 299с.
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Москва. 1986. С.226.
6. Там же. С.128.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производст-

венных сточных вод. Москва. 1966. С.259, 74-77.

8. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. Москва. 1989. С.374-375.

9. Miyata N., Fujii H., Juni S., Kubokarva Y. // Appl. Spectroscopy. 40.1986. p. 1177.

10. www.chem.asu.ru. Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия. Спектры поглощения основных классов органических соединений. С.31.

FENOLUN SULU MƏHLULLARININ YÜKSƏK UDULMA DOZALARINDA RADİOLİTİK PARÇALANMASINA HƏLL OLMUŞ OKSİGENİN TƏSİRİ

Ü.A.Quliyeva, M.Ə.Qurbanov, H.M.Mahmudov, N.N.Hacıyeva

Fenolun sulu məhlulunun həll olmuş oksigenin iştirakı və iştirakı olmadan qamma şüalanması tədqiq edilmişdir. Fenolun çevrilmə prosesi, qaz və maye məhsulların əmələ gəlməsi öyrənilmiş və aydın olmuşdur ki, fenolun sulu məhlulunun həll olmuş oksigenin iştirakı ilə qamma radiolizi zamanı çevrilmə məhsulları ikiatomlu fenollar, aldehidlər, xinonlar, turşular və qaz məhsulları - CO_2 , CO və H_2 -dir.

Açar sözlər: udulan doza, udulma zolağı, radiolitik çevrilmə, ikiatomlu fenollar, xinonlar.

INFLUENCE OF DISSOLVED OXYGEN ON RADIOLYTIC DECOMPOSITION OF PHENOL IN AQUEOUS SOLUTIONS AT HIGH ABSORBED DOSES

U.A.Kuliyeva, M.A.Kurbanov, H.M.Mahmudov, N.N.Hajieva

Radiolytic decomposition of oxygen-saturated and deaerated aqueous phenol solution at high adsorbed doses has been carried out. It revealed that diatomic phenols, aldehydes, quinones, acids and gaseous products - CO_2 , CO and H_2 are main liquid products of transformation of phenol at gamma irradiation of its aqueous solutions in the presence of dissolved oxygen.

Keywords: adsorbed dose, adsorption band, radiolytic transformation, diatomic phenols, quinones.

Поступила в редакцию 28.05.2013.