

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЕСТРУКЦИИ 4-ЦИАНОФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЛИЗА И АКТИВИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

А. А. Федорова, И. В. Соколова*

УДК 539.194:535.34

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия; e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

(Поступила 4 января 2023)

Рассмотрена деструкция 4-цианофенола с использованием фотолиза и активированных окислительных процессов в водных растворах. Изучено влияние УФ-излучения эксциламп KrCl и XeBr на его спектры поглощения. Показано, что для получения эффективной фотодеградации необходимо прямой фотолиз дополнить с помощью KrCl-эксциламп добавлением в водный раствор 4-цианофенола перекиси водорода для включения механизма с участием гидроксильных радикалов.

Ключевые слова: фенолы, 4-цианофенол, УФ-излучение, эксцилампа, спектр поглощения, перекись водорода.

The destruction of 4-cyanophenol is considered using photolysis and activated oxidative processes in aqueous solutions. The effect of UV radiation of two KrCl and XeBr excilamps on its absorption spectra has been studied. It is shown that for obtaining an effective photodegradation, it is necessary to supplement the direct photolysis using KrCl excilamp with adding hydrogen peroxide to an aqueous solution of 4-cyanophenol in order to turn on the mechanism with the participation of hydroxyl radicals.

Keywords: phenols, 4-cyanophenol, UV radiation, excilamp, absorption spectra, hydrogen peroxide.

Введение. Изучение фото процессов, происходящих в окружающей среде, приобретает в настоящее время все большее значение. Влияние излучения оптического диапазона (прежде всего ультрафиолетовой (УФ) и видимой областей спектра) на биосферу чрезвычайно велико. Природные фотофизические и фотохимические явления воздействуют на эволюцию жизни на Земле. УФ-излучение, при котором энергия кванта сопоставима с энергией химической связи, — уникальный инструмент для инициирования либо проведения многих физико-химических процессов на поверхности и в объеме различных сред [1], применяется уже более 100 лет. Оптическое излучение УФ-диапазона широко используется для решения проблем, связанных с охраной окружающей среды, как для разложения экотоксикантов, так и для их обнаружения [2, 3]. При выборе источника оптического излучения необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность [4]. Для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы в соответствии с природой используемого в них излучения [5]. Актуально исследование эффективности источников УФ-излучения, позволяющих оказывать влияние на различные электронно-возбужденные состояния органических молекул. Источниками являются эксциплексные лампы, которые находят все более широкое применение в области фотолиза токсикантов [6]. Физическими и техническими предпосылками для таких применений являются следующие свойства эксциламп: узкополосный спектр излучения; высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные

DEVELOPMENT OF A 4-CYANOPHENOL DESTRUCTION METHOD USING PHOTOLYSIS AND ACTIVATED OXIDATIVE PROCESSES

A. A. Fedorova, I. V. Sokolova* (National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia; e-mail: sokolova@phys.tsu.ru)

источники излучения других типов; отсутствие ртути в составе газовой смеси; широкие возможности в конструктивном исполнении; энергии фотонов от 3 до 10.5 эВ, достаточные для применения во всех известных фотопроцессах, в которых необходимо УФ или вакуумное УФ (ВУФ) излучение; значительные полезные сроки службы (1000—10000 ч). Актуальность исследования воздействия световых излучений на различные загрязнители, связанные главным образом с промышленными отходами, определяется тем, что химические агенты часто устойчивы к биоразложению и могут накапливаться в природных водах и почвах, вызывая риск для здоровья человека. УФ-излучение — важный способ разрушения устойчивых химических соединений, и эксилампы на различных эксимерных и эксиплексных молекулах позволяют использовать источники излучения с различными спектральными характеристиками [6].

Фенолы относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды во всем мире и оказывают неблагоприятное воздействие на живые организмы, хотя многие организмы содержат и полезные вещества фенольной природы. Характерными особенностями фенольных соединений являются их повсеместная распространенность, химическое разнообразие и активное участие в процессах, происходящих в окружающей среде [7]. В современных условиях в биосферных превращениях веществ существенную роль играют и фенолы техногенного происхождения, так как во многих странах существуют их многотоннажные производства для различных целей и на стадиях получения и использования фенолы попадают в окружающую среду. Они встречаются в сточных водах производств переработки древесины, сланцев, торфа, бурых и каменных углей, нефтеперерабатывающих и химических предприятий (красители, лесохимия, агрохимия) [8], что обуславливает необходимость удаления загрязнителей из окружающей среды [9, 10].

Цель данной работы — разработка метода деструкции представителя замещенных фенолов — 4-цианофенола, с использованием техник фотолиза и активированных окислительных процессов.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования служил 4-цианофенол (хим. чистота 98 %) (Aldrich, США), использующийся в химической промышленности в качестве различных добавок при производстве пластмасс, сложном органическом синтезе и др. Спектры поглощения водных растворов 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6}$ М) зарегистрированы на спектрофлуориметре CM2203 (“Солар”, Беларусь), в котором предусмотрена возможность измерения спектров флуоресценции и поглощения. Длина оптического пути кварцевой кюветы 10 мм. Спектры поглощения зарегистрированы в интервале 200—400 нм. В качестве источников УФ-излучения использованы импульсные эксилампы на рабочих молекулах KrCl (222 нм) и XeBr (282 нм) с параметрами $\Delta\lambda = 5\text{—}10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительностью импульса 1 мкс, разработанные в Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) под руководством проф. В. Ф. Тарасенко [6]. Облучение водных растворов исследуемого соединения проводилось в стационарном режиме. Время облучения 1—160 мин.

Результаты и их обсуждение. Общий вид электронных спектров поглощения 4-цианофенола в воде (рис. 1) согласуется с данными [11]. Соединение имеет спектр поглощения с одним максимумом на $\lambda = 245$ нм, с увеличением длины волны поглощение плавно убывает. Интенсивность максимума полосы поглощения снижается незначительно (<10 %) даже при облучении в течение 100 мин при использовании эксилампы на рабочих молекулах KrCl (222 нм) и XeBr (282 нм). Это связано с тем, что излучение KrCl-эксилампы попадает на коротковолновый край полосы поглощения 4-цианофенола, а XeBr-эксилампы — на ее длинноволновый край далеко от максимума полосы. Из-за этого практически отсутствует разрушение 4-цианофенола. Это подтверждается спектрами флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}} = 310$ нм). Незначительное изменение длинноволнового края полосы поглощения свидетельствует о появлении продуктов распада в интервале 270—300 нм. По данным [12], возможно карбоксилирование 4-цианофенола. В [13, 14] показано, что фотодеградация эффективна в случае совпадения длин волн излучения KrCl-эксилампы (222 нм) и одного из максимумов поглощения исследуемого вещества. При рассмотрении фотолиза 2,6-ди(гидроксиметил)-4-метилфенола с использованием эксиламп KrCl (222 нм), XeBr (283 нм) и XeCl (308 нм) получена наиболее эффективная фотодеградация для KrCl-лампы по той же причине [15]. В случае 4-цианофенола имеем одну интенсивную полосу поглощения, природа которой определяется значительным переносом заряда между электронодонорной ОН-группой и электроноакцепторной CN-группой [16—18].

Эксилампы с приведенными выше длинами волн не позволили осуществить заметный прямой фотолиз исследуемого соединения (рис. 1). Поэтому целесообразно дополнительно воспользоваться так называемыми “усовершенствованными/расширенными процессами окисления”, или активированными окислительными процессами (АОП), а иногда фотоактивированными окислительными про-

цессами (ФАОП) для достижения более заметного фоторазложения исследуемого соединения [1]. Такие процессы разрушения органического вещества под воздействием активных частиц могут быть организованы при влиянии, например, УФ-излучения. В этих методах происходит наработка гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ с окислительным потенциалом выше, чем у озона и хлора [1]. Возможны различные способы получения гидроксильных радикалов, чем обусловлена универсальность методов АОП. В связи с тем что $\cdot\text{OH}$ -радикалы являются нестабильными и химически активными, они должны постоянно пополняться посредством фотохимических или химических реакций. В нашем случае добавление в водный раствор 4-цианофенола перекиси водорода концентрации $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ M} = 1:0.5$ приводит к увеличению скорости распада почти в 2 раза даже без облучения, об этом свидетельствует значительное уменьшение интенсивности максимума полосы поглощения замещенного фенола с 1.6 до 0.75 (рис. 2) под влиянием H_2O_2 , а использование эксилампы XeBr (282 нм) еще больше снижает интенсивность спектра поглощения исследуемого фенола (облучение продолжительностью до 160 мин).

Использование KгCl-эксилампы (222 нм) приводит к исчезновению спектра поглощения 4-цианофенола через 40 мин облучения исследуемого раствора (рис. 3). Полагаем, что более эффективная деградация замещенного фенола в этом случае связана с тем, что более коротковолновое излучение KгCl-эксилампы приводит к большей наработке гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ (см. кривые 5 на рис. 2 и 3). Излучение KгCl-эксилампы гораздо ближе к спектру поглощения H_2O_2 , полоса 4-цианофенола постепенно исчезает в ходе облучения.

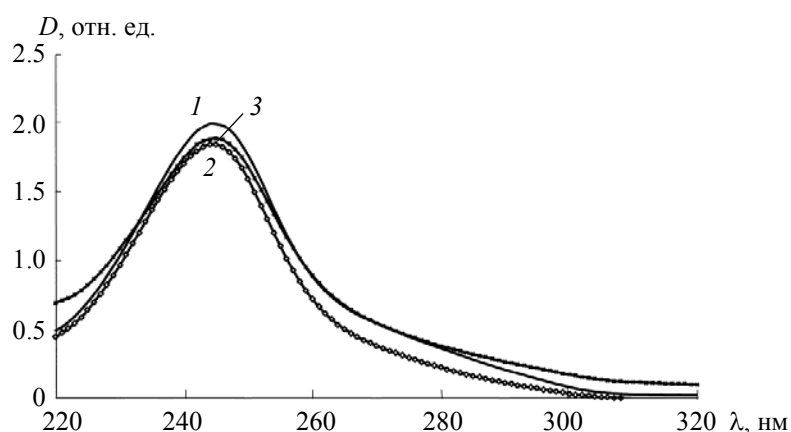


Рис. 1. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) в воде без облучения (1), после облучения XeBr-эксилампой (282 нм) в течение 100 мин (2); после облучения KгCl-эксилампой (222 нм) в течение 100 мин (3) в стационарном режиме

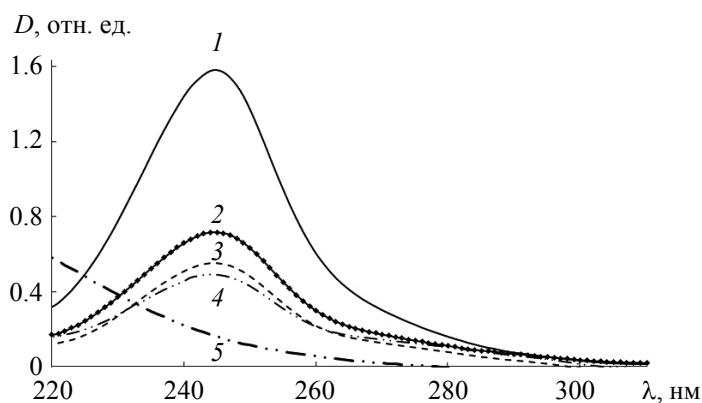


Рис. 2. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) в воде без облучения (1), с добавкой H_2O_2 ($2.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) без облучения (2), после облучения XeBr-эксилампой (282 нм) в течение 80 (3) и 160 мин (4); 5 — спектр поглощения H_2O_2 в стационарном режиме

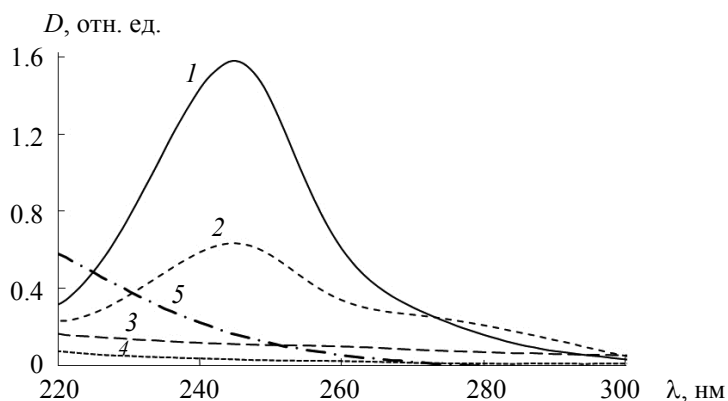


Рис. 3. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6}$ М) в воде без облучения (1), с добавкой H_2O_2 ($2.5 \cdot 10^{-6}$ М) без облучения (2), после облучения КгСl-эксилампой (222 нм) в течение 20 (3) и 40 мин (4); 5 — спектр поглощения H_2O_2 в стационарном режиме

Фотодеградация исследуемого соединения связана прежде всего с добавлением в раствор перекиси водорода. Прямой фотолиз в нашем случае незначителен, так как интенсивность в максимуме полосы поглощения 4-цианофенола снижается в результате облучения эксилампами менее чем на 10 % (рис. 1). Следовательно, существуют два механизма фотодеградации: окисление гидроксильными радикалами, появление которых индуцировано фотолизом перекиси водорода [1, 19], и прямой фотолиз, дающий малый вклад в наш случай. При этом первый процесс является неселективным, второй — селективным. Таким образом, комбинация методов УФ/ H_2O_2 , известная для других соединений [20—22], может быть применена и для фотодеградации 4-цианофенола с помощью УФ-излучения эксиламп, но с явным преобладанием АОП.

Закключение. Использование эксиламп позволяет решать задачи фотодеградации экотоксикантов. Однако применение прямого фотолиза с использованием таких ламп не позволило добиться эффективной деструкции 4-цианофенола в водном растворе в отличие от изученного ранее замещенного фенола [15] из-за несовпадения максимума поглощения исследуемого соединения с длинами волн имеющихся источников излучения. Только дополнение прямого фотолиза одним из вариантов метода активированных окислительных процессов, а именно УФ/ H_2O_2 , привело к желаемому результату. Добавление в водный раствор 4-цианофенола перекиси водорода ($2.5 \cdot 10^{-6}$ М) позволило под действием эксилампы включить деструкцию с участием гидроксильных радикалов. На наш взгляд, наиболее перспективно сочетание техник фотолиза и активированных окислительных процессов, поскольку прямой фотолиз может работать только в случае удачного совпадения длин волн поглощения исследуемых веществ и длин волн излучения имеющихся источников. Кроме того, при различных структурах экотоксикантов возможно, что значительный вклад в фотодеградацию вносит и прямой фотолиз (поглощение возбуждения не в максимуме полосы, но с заметной эффективностью), и метод УФ/ H_2O_2 , а сочетание методов позволит получить наилучший результат. В данном варианте метода активированных окислительных процессов перекись водорода является “зеленым” окислителем [23], который желательно применять в рамках концепции “зеленой химии”. Как считают авторы [24], процессы, подобные УФ/ H_2O_2 , могут происходить и в окружающей природе.

Количество веществ, наносящих экологический вред, постоянно увеличивается. Необходимо изучать свойства каждого из таких веществ и разрабатывать подходы к их деградации, поскольку общих универсальных методик снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду не существует. Таким образом, УФ-излучение можно применять для деградации загрязнителей как самостоятельно, так и в комбинации с другими современными технологиями (методом активированных окислительных процессов), при этом имеется перспектива использования широкого набора эксиламп с различными спектральными характеристиками для решения природоохранных задач.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 0721-2020-0033).

- [1] Ультрафиолетовые технологии в современном мире: Коллективная монография, под ред. Ф. В. Кармазина, С. В. Костюченко, Н. Н. Кудрявцева, С. В. Храменкова, Долгопрудный, Интеллект (2012) 10—12, 286—301
- [2] **И. В. Соколова, О. Н. Чайковская.** Фотохимические методы для решения природоохранных задач, Томск, ТГУ (2016) 32—41
- [3] **И. В. Соколова, О. Н. Чайковская, Н. Б. Сульимова.** Опт. атм. и океана, **13**, № 3 (2000) 292—296
- [4] **Т. И. Гришаева.** Методы люминесцентного анализа, СПб, Химиздат (2003) 146—153
- [5] **Я. Рабек.** Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике, **1**, Москва, Мир (1985) 40—153
- [6] **А. М. Бойченко, М. И. Ломаев, А. Н. Панченко, Э. А. Соснин, В. Ф. Тарасенко.** Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения, Томск, STT (2011) 153—295
- [7] **Е. С. Елин.** Фенольные соединения в биосфере, Новосибирск, СО РАН (2001) 192—328
- [8] **Е. С. Бобкова, Е. С. Иванова, Р. А. Неведомый, А. В. Сунгурова.** ХВЭ, **48**, № 5 (2014) 397—401
- [9] **Н. Kusic, N. Koprivanac, S. Papic, A. Loncaric Bozic.** J. Photochem. Photobiol. A, **242** (2012) 1—12
- [10] **I. V. Sokolova, O. N. Tchaikovskaya.** Photodegradation: Mechanisms and Applications, Ed. Frank Soto, New York, Nova Science Publishers, Inc. (2019) 193—212
- [11] **S. Kaneko, S. Yotoriyama, H. Koda, S. Tobita.** J. Phys. Chem. A, **113**, N 13 (2009) 3021—3028
- [12] **N. Mikami, H. Ohkawa, J. Miyamoto.** J. Pesticide Sci., **1** (1976) 273—281
- [13] **Н. О. Вершинин, О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, Е. А. Каретникова.** Вода: химия и экология, № 4 (2013) 84—91
- [14] **Н. О. Вершинин, И. В. Соколова, О. Н. Чайковская, К. А. Неволлина.** Журн. прикл. спектр., **82**, № 5 (2015) 772—775 [JAS]
- [15] **А. А. Федорова, И. В. Соколова.** Изв. вузов. Физика, **64**, № 11 (2021) 145—150 [A. A. Fedorova, I. V. Sokolova. Russ. Phys. J., **64**, N 11 (2022) 2141—2146]
- [16] **N. Biswas, S. Wategaonkar, T. Watanabe, T. Ebata, M. Mikami.** Chem. Phys. Lett., **394** (2004) 61—67
- [17] **C. Li, M. Pradhan, W. B. Tzeng.** Chem. Phys. Lett., **411** (2005) 506—510
- [18] **K.-K. Lee, K.-H. Park, J.-H. Choi, J.-H. Ha, S.-J. Jeon, M. Cho.** J. Phys. Chem. A, **114**, N 8 (2010) 2757—2767
- [19] **Y.-L. Songa, C.-X. Cuia, Y.-J. Liu.** J. Photochem. Photobiol. A, **317** (2016) 68—71
- [20] **M. Ravera, D. Musso, F. Gosetti, C. Cassino, E. Gamalero, D. Osella.** Chemosphere, **79** (2010) 144—148
- [21] **E. Popov, M. Mametkuliyeu, D. Santoro, L. Liberti, J. Eloranta.** Environ. Sci. Technol., **44**, N 20 (2010) 7827—7832
- [22] **I. Kalinski, D. Juretic, H. Kusic, I. Peternel, A. L. Bozic.** J. Photochem. Photobiol. A, **293** (2014) 1—11
- [23] **О. А. Холдеева.** Сб. тез. науч. школы молодых ученых “Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики” [Эл. ресурс]: 9—10 сентября 2021 г., Россия, Томск, Нац. исслед. Томский гос. ун-т (2021) 16, URL: nccp.tsu.ru
- [24] **R. Alnaizy, A. Akgerman.** Adv. Environ. Res., **4** (2000) 233—244