

МАТЕРИАЛЫ XX МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФОТОХИМИИ

(30 июля–4 августа 2001 г., Москва)

УДК 535.37

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ПРИ РАЗЛИЧНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

© 2002 г. И. В. Соколова*, О. Н. Чайковская*, В. А. Светличный*,
Р. Т. Кузнецова*, Т. Н. Копылова*, Г. В. Майер*, Э. А. Соснин**,
Е. А. Липатов**, В. Ф. Тарасенко**

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете
634050, Томск, пл. Ново-Соборная, 1

**Институт сильноточной электроники Сибирского отделения
Российской академии наук

634055, Томск, просп. Академический, 4

Поступила в редакцию 26.09.2001 г.

Исследован фотолиз водных растворов двух широко распространенных в окружающей среде органических экотоксикантов – фенола и *n*-хлорфенола при возбуждении УФ-излучением эксиплексного лазера на молекуле K₂Cr₂O₇ и высокочастотной эксилампы тлеющего разряда на этой же молекуле. Спектроскопическими методами исследованы облученные растворы. Проведено сравнение лампового и лазерного фотолиза.

Феноксильные и оксифенильные группы входят в молекулы многих органических соединений, фенол является промежуточным продуктом окисления большого числа ароматических соединений. Фенолы широко используются в промышленности и, как следствие, относятся к распространенным загрязнителям окружающей среды во всем мире. Воздействие УФ-излучением различной мощности – одна из важных современных технологий очистки воды от примесей органических молекул [1, 2]. Сложность физико-химических превращений, происходящих в водных средах, содержащих органические вещества, приводит к настоятельной необходимости исследований в этом направлении.

Для повышения эффективности фотолиза требуется исследование зависимости фоторазложения экотоксикантов от параметров возбуждающего излучения, изучение механизмов фотолиза. Для такого рода исследований подходят импульсные лазерные источники излучения, которые позволяют селективно возбуждать определенные электронные состояния изучаемых соединений, варьировать интенсивность возбуждающего излучения в широких пределах, изменять длительность импульса возбуждения, транспортировать излучение с минимальными потерями в нужную область реактора.

Ранее [3, 4] нами исследован фотолиз широко распространенных органических загрязнителей, поглощающих в УФ-области спектра, – фенола и *n*-хлорфенола при облучении излучением импульс-

ных лазеров с различной длиной волны (222, 266, 308 нм), длительностью импульса (7–200 нс) и плотностью мощности (0.4 кВт/см²–35 МВт/см²). Изучены спектрально люминесцентные свойства облученных растворов, предположены пути фотолиза и определены некоторые фотопродукты [5, 6]. Показано, что наиболее эффективный фотораспад изученных экотоксикантов идет при возбуждении излучением эксиплексного K₂Cr₂O₇-лазера с длиной волны 222 нм и плотностью мощности излучения менее 1 МВт/см².

Лазерные источники наряду с описанными выше преимуществами имеют недостатки, к которым следует отнести сложность лазерной техники, что приводит к большим эксплуатационным затратам и требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Как для научных исследований, так и для промышленного использования требуются простые и надежные источники облучения с большим ресурсом работы. К таким источникам относятся, в частности, эксилампы [7, 8], которые, имея узкий спектр излучения, так же как и эксиплексные лазеры позволяют селективно возбуждать молекулу.

В настоящей работе исследован фотолиз водных растворов фенола и параклорфенола при возбуждении излучением эксиплексного K₂Cr₂O₇-лазера и эксилампы. Проведено исследование эффективности фотопревращений и особенностей фотораспада по спектрально-люминесцентным характеристикам облученных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для облучения использовалось импульсное излучение эксиплексного электроразрядного КгСл-лазера "Фотон" со следующими параметрами: $\lambda_{ген} = 222$ нм, $\Delta\lambda < 1$ нм, пиковая мощность $W_{пик} = 2$ МВт/см², частота $f = 1$ Гц, длительность импульса 10 нс и эксилампы барьерного разряда U-типа с параметрами $\lambda_{изл} = 222$ нм, $\Delta\lambda = 5-10$ нм, $W_{пик} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс. Таким образом, пиковая мощность эксиплексного лазера в 10^8 раз превосходила пиковую мощность эксилампы, а длительность импульса излучения эксилампы была на два порядка больше длительности эксиплексного лазера. Средняя мощность УФ-излучения и пространственное распределение плотности мощности излучения контролировались с помощью фотокатода ФЭК-22СПУ или сенсора УФ 10 СФ. Фотокатод имеет максимальную чувствительность вблизи 300 нм и малочувствителен к излучению более 600 нм. Сенсор имеет максимальную чувствительность в области 270 нм и нечувствителен к длинам волн выше 450 нм. Кроме того, калиброванные световые фильтры, прозрачные только для УФ-излучения, помещаемые перед фотокатодом, были использованы для выделения УФ-радиации в излучении эксилампы.

Облучались нейтральные водные растворы фенола и *n*-хлорфенола при концентрации 10^{-3} моль/л. Исследуемые соединения помещались в прямоугольную кварцевую кювету. Для предотвращения нагрева раствора при облучении эксилампой и стабильной работы последней осуществлялось воздушное охлаждение установки при помощи вентилятора. Время облучения составляло 1-13 мин.

За это время в раствор вводилась энергия до 0.1 Дж/см³. При лазерном облучении такая доза энергии вводилась в раствор за 15-20 импульсов.

Спектрально-люминесцентные характеристики исходных и облученных растворов исследовались стандартными методами на спектрофотометре "Specord M40" и "Hitachi 850".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения исследуемых растворов до и после облучения. Сравним кривые поглощения растворов фенола (рис. 1) после облучения лазером (кривая 4) и эксилампой (кривая 2). Видно, что спектр поглощения раствора, облученного лампой, претерпел изменения по сравнению с исходным соединением. Особенно значительные изменения наблюдаются для *p*-хлорфенола (рис. 2, кривые 2, 4). Спектры поглощения образующихся фотопродуктов перекрываются со спектрами поглощения фенола и *n*-хлорфенола, что делает невозможным количественную оценку квантового выхода фотопревращений по поглощению, однако качественно можно сказать, что эффективность фотоллиза при облучении эксилампой более чем на порядок выше, чем при облучении лазером. Природа полученных продуктов обсуждается в работах [5, 6].

В спектре флуоресценции облученных растворов фенола зафиксированы следующие изменения: интенсивность основной полосы флуоресценции в области 296 нм падает с увеличением энергии облучения (рис. 3); с ростом энергии облучения увеличивается интенсивность полосы флуоресценции в области 350 и 390 нм. Эти изме-

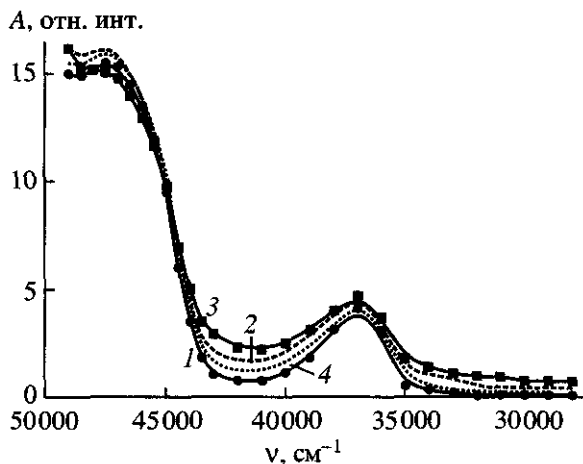


Рис. 1. Спектры поглощения фенола в воде до (1) и после облучения лампой (2, 3) и лазером (4). Подводимая энергия возбуждения 0.1 (2, 4) и 0.01 Дж/см² (3).

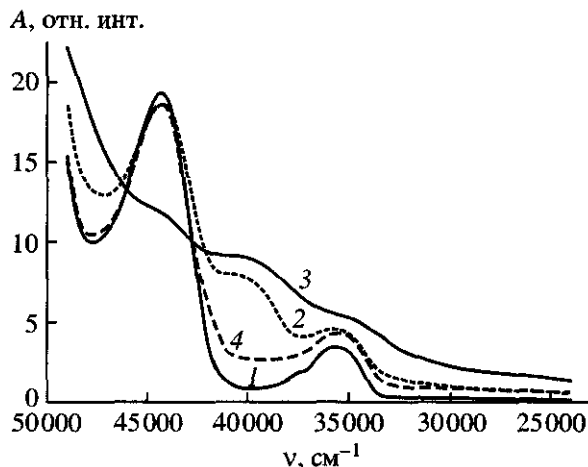


Рис. 2. Спектры поглощения 4-хлорфенола в воде до (1) и после облучения лампой (2, 3) и лазером (4). Подводимая энергия возбуждения 0.1 (2, 4) и 0.01 Дж/см² (3).

нения связаны с появлением флуоресцирующих фотопродуктов.

В спектре поглощения водного раствора 4-хлорфенола наблюдается такое же, как и в случае фенола увеличение интенсивности поглощения по всей области спектра (рис. 2), однако скорость роста поглощения на $\lambda_{\text{max}} = 245$ и 295 нм на порядок выше.

В спектре флуоресценции облученных растворов 4-хлорфенола зафиксированы следующие изменения:

1. После облучения лампой до 0.01 Дж/см³ в спектре флуоресценции вместо основной полосы 4-хлорфенола ($\lambda_{\text{max}} = 310$ нм) наблюдается полоса в области с максимумом 330 нм, которая принадлежит излучению гидрохинона. С увеличением энергии облучения интенсивность этой полосы падает и растет интенсивность флуоресценции в области с максимумом 380 нм.

2. Эффективность фотопревращений 4-хлорфенола после облучения лазером снижается по сравнению с облучением лампой. При энергии облучения 0.1 Дж/см³ в спектре флуоресценции еще наблюдается излучение гидрохинона, в то время как после облучения лампой этой полосы уже не наблюдается. С увеличением энергии облучения в спектрах растет интенсивность в области с максимумами 370 и 410 нм. Полоса флуоресценции в области $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм не зафиксирована после облучения лампой.

Обсудим возможные причины увеличения эффективности фотолиза. Рассмотрим схему энергетических уровней фенола (рис. 4 [4]). При возбуждении излучением с длиной волны 222 нм (45000 см⁻¹) молекула переходит в S_2 -состояние. Из него за время около 0.1 нс релаксирует на нижележащие синглетные и триплетные состояния с большим временем жизни. Таким образом, при возбуждении импульсом излучения большой длительности значительно увеличивается вероятность перепоглощения в канале возбужденных состояний и заселения высоколежащих фотодиссоциативных состояний. Так же велика вероятность инициирования радикальных механизмов фотолиза [9]. Эти процессы приводят к увеличению эффективности фотораспада фенола.

Аналогичная ситуация наблюдается и для молекулы *n*-хлорфенола. При возбуждении молекула переходит в S_3 -состояние и очень быстро релаксирует на уровни T_2 (фотодиссоциативное состояние) и T_1 . При увеличении длительности возбуждающего импульса увеличивается как вероятность заселения фотодиссоциативного состояния T_2 (соответствующего разрыву связи C-Cl), так и при перепоглощении высоколежащих фотодиссоциативных состояний, соответствующих разрыву связи O-H.

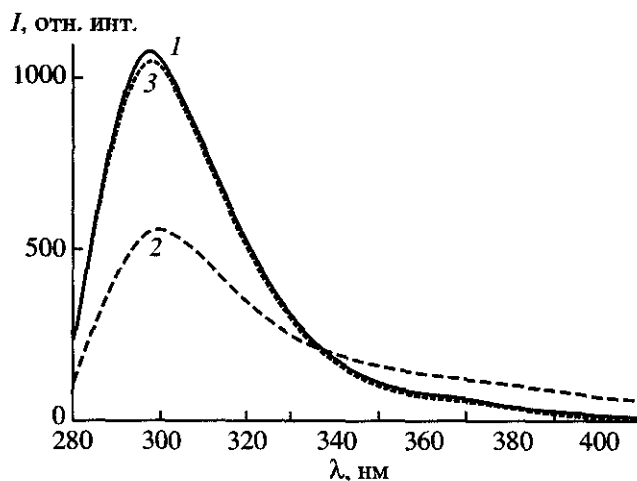


Рис. 3. Спектры флуоресценции фенола в воде до (1) и после облучения лампой (2) и лазером (3). Подводящая энергия возбуждения 0.1 Дж/см² (2, 3). Длина волны возбуждения флуоресценции ~ 270 нм.

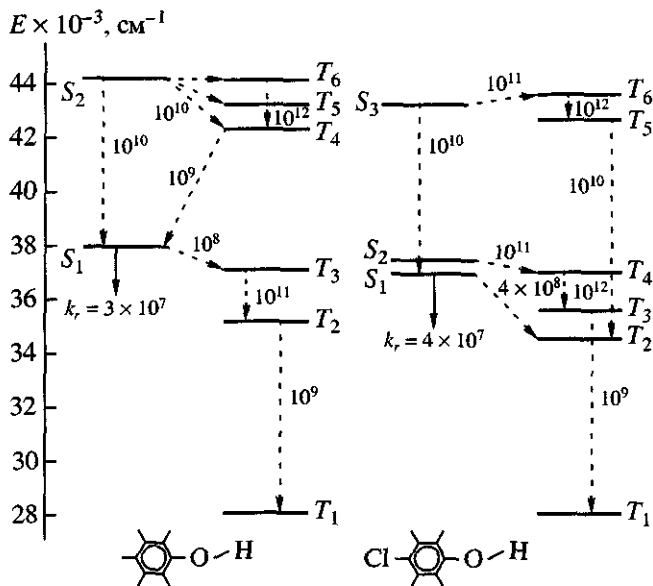


Рис. 4. Схема электронно-возбужденных состояний фенола и *n*-хлорфенола [4]. Пунктирные линии показывают пути наиболее эффективных фотофизических процессов, цифры около них – константы скоростей этих процессов, с⁻¹.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные исследования фотолиза водных растворов фенола и *n*-хлорфенола показали, что при облучении данных экотоксикантов излучением эксилампы с длиной волны 222 нм и большой длительностью импульса (1 мкс) фотопревращения идут гораздо эффективнее, чем при облучении излучением эксиплексного лазера с

такой же длиной волны излучения и длительностью импульса 10 нс.

Нам не известны исследования по сравнительному фотолизу фенольных экотоксикантов с использованием коротковолновых лазерных и ламповых источников, подобные проведенным в настоящей работе. Результаты по эффективности фотолиза фенолов указывают на перспективность использования данного типа эксиламп, как для фундаментальных фотохимических исследований, так и в промышленных системах водоочистки.

Анализ результатов фотолиза при использовании различных источников облучения позволяет не только сделать практические выводы по их выбору, но и глубже понять протекание первичных фотопроточесов в исследованных экотоксикантах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект Е00-12.0-235) и Российской академии наук (грант № 407 VI-го конкурса грантов молодых ученых).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архипова М.Б., Терещенко Л.Я., Архипов Ю.М.* // Экологическая химия. 1998. Т. 7. № 4. С. 229.
2. *Legrini O., Oliveros E., Braun A.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 2. P. 671.
3. *Светличный В.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Соколова И.В., Чайковская О.Н., Мешалкин Ю.П.* // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т. 14. № 1. С. 38.
4. *Светличный В.А., Чайковская О.Н., Базыль О.К., Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 4. С. 294.
5. *Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Svetlichnyi V.A., Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Mayer G.V.* // J. Fluorescence. 2000. V. 10. № 4. P. 403.
6. *Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Sultimova N.B.* // Proceedings of SPIE. Sixth International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics / Eds. G.G. Matvienko, V.P. Lukin. Publ. by SPIE-The International Society for Optical Engineering, P.O. Box 10, Bellingham, Washington, USA, Proceedings of SPIE, 1999. V. 3983. P. 499.
7. *Erofeev M.V., Sosnin E.A.* // The Proceedings of the 5-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Technologies. Tomsk: Tomsk State University, 2000. P. 140.
8. *Tarasenko V.F., Chernov E.B., Erofeev M.V., Lomaev M.I., Panchenko A.N., Skakun V.S., Sosnin E.A., Shitz D.V.* // Appl. Phys. A. 1999. V. A69. Suppl. P. S327.
9. *Oudjehani K., Boule P.* // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 1992. V. 68. № 3. P. 363.