

На правах рукописи



ВЕРШИНИН НИКОЛАЙ ОЛЕГОВИЧ

**ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в отделении фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Соколова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты:

Новоженков Владимир Антонович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет», кафедра физической и неорганической химии, профессор

Егоров Николай Борисович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупроводников и красителей»

Защита состоится 22 декабря 2015 г. в 12 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6, ауд. № 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:

<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/VershininNO22122015.html>

Автореферат разослан «_____» октября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Мальков Виктор Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Процессы трансформации и разрушения органических веществ в экосистемах протекают под воздействием физико-химических и биологических факторов. Исследование методами физической химии особенностей механизма реакций, протекающих под действием света, а также исследование взаимосвязи кинетических параметров от различных факторов являются важной задачей для целостного понимания происходящих фотопроцессов и создания перспективных технологий для разрушения органических соединений.

Хлорзамещенные феноксиуксусные кислоты, такие как 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), относятся к классу гербицидов. Использование гербицидов в сельском хозяйстве сопровождается возникновением целого ряда экологических проблем, связанных с их поступлением из почв в подземные и поверхностные воды. В результате естественной деградации гербицидов часто возникают более ядовитые и более устойчивые промежуточные соединения, накапливающиеся в экосистеме.

Фотохимия хлорфенолов включает в себя фотодиссоциацию, фотоизомеризацию, фотозамещение, фотоокисление. Фотодеградация какого либо вещества в природных средах - это суперпозиция нескольких или всех типов реакций, скорость и квантовый выход которых зависит от различных факторов. Максимальная степень поглощения, длина волны излучения, время облучения и физическо-химические свойства соединения играют главную роль в определении эффективности фотохимических процессов.

Современные технологии окисления (*Advanced oxidation processes, AOPs*), включают в себя особый тип реакций, сопровождающихся возникновением реакционноспособных окислителей, таких как гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$). Такие реакции позволяют удалить широкий ряд органических загрязнителей в различных природных, а также антропогенных объектах окружающей среды. Фотохимическая трансформация хлорсодержащих ароматических гербицидов может сопровождаться дехлорированием, что делает продукты фотолиза менее устойчивыми к дальнейшему биоразложению.

Из-за повсеместного присутствия хлорфенолов в природных средах и их токсичных свойств, изучение кинетики и механизмов происходящих процессов, поиск наиболее эффективных методов удаления данных соединений являются приоритетными задачами физической химии и охраны окружающей среды.

Целью диссертационной работы является изучение эффективности

фотодеградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при действии УФ-излучения эксиламп с различными характеристиками при использовании прямого фотолиза в стационарных условиях, а также в проточном фотореакторе, в том числе в присутствии добавок перекиси водорода.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать закономерности в изменении спектральных свойств 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в процессе облучения в стационарных условиях при действии KrCl и XeBr эксиламп. Оценить токсичность полученных фотопродуктов. Подобрать оптимальные условия УФ-обработки водных растворов хлорзамещенных феноксиуксусных кислот, необходимые для дальнейшей эффективной биodeградации.
2. Сравнить процессы, протекающие при использовании проточного фотореактора на основе KrCl и Xe₂ эксиламп.
3. Определить качественный и количественный состав фотопродуктов под воздействием облучения KrCl эксилампой в условиях проточного фотореактора. Обработать кинетические зависимости, определить кажущийся порядок реакции. Изучить эффективность фотодеградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии добавок перекиси водорода.
4. На основании предложенной модели объяснить характер изменения константы скорости реакции от различных факторов (начальная концентрация, объем системы, добавление перекиси водорода). Рассчитать константы скорости реакции фотодеградации. Исследовать характер накопления фотопродуктов в растворе.

Научная новизна

1. Впервые проведено сравнение эффективности деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при использовании фотолиза в стационарных условиях на основе эксиламп с различными длинами волн излучения: KrCl (222 нм), XeBr (283 нм). Установлено, что под воздействием излучения KrCl эксилампы, деградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, а также процессы образования промежуточных продуктов – хиноновых структур и хлорид-иона – более интенсивно протекают при облучении KrCl эксилампой, чем при действии XeBr эксилампы. Степень минерализации увеличивалась более интенсивно также в случае излучения KrCl эксилампы.
2. Впервые изучено влияние длины волны излучения на последующую биodeградацию гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в стационарных условиях.

Воздействие KrCl и XeBr в течение 120 мин не увеличивает токсичность обрабатываемых растворов по сравнению с исходным гербицидом 2,4-Д. Но эффективность последовательной фотобиодеградации была снижена в результате неполной деградации исходной 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и образованием 2,4-дихлорфенола, биологическая утилизация которого также требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов.

3. Впервые проведено сравнение эффективности деградации 2,4-Д при использовании проточного фотореактора на основе эксиламп с различными длинами волн излучения: KrCl (222 нм), Xe₂ (172 нм). Излучение Xe₂ эксилампы позволяет в течение 40 мин провести разложение исходного 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, однако применение данного излучения сопряжено с возникновением токсичной для дальнейшей биодеградации среды.
4. Впервые разработана кинетическая модель, макроскопически хорошо описывающая полученные экспериментальные данные деградации 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты при использовании проточного реактора на основе KrCl эксилампы ($R^2=0.9983$) при различных условиях (начальная концентрация гербицида, добавление перекиси водорода). Определены значения эффективной константы скорости реакции при изменении различных параметров. Установлено, что изменение скорости потока реактора не оказывает заметного влияния на степень деградации 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты; с увеличением начальной концентрации скорость реакции снижается, с увеличением соотношения $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$ увеличивается константа скорости реакции до эффективного значения 2,5; с увеличением начального объема системы константа скорости реакции падает.

Практическая значимость работы

1. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для создания наиболее эффективных методов деградации широкого ряда хлорсодержащих органических загрязнителей.
2. Полученные результаты создают возможность применения кинетической модели для макроскопического описания различных систем при использовании проточного фотореактора.

Положения, выносимые на защиту

1. Сравнение эффективности использования KrCl и XeBr эксилампы в стационарных

- условиях облучения для деградации 2,4-Д.
2. Применение KrCl эксилампы не увеличивает токсичности в полученных после облучения растворах, что позволяет использовать ее для целей дальнейшей биодegradации.
 3. Применение модели для описания кинетических зависимостей убыли концентрации 2,4-Д при изменении различных условий (начальной концентрации 2,4-Д, добавление перекиси водорода, объем системы фотореактора).

Апробация работы:

Основные результаты работы были представлены на конференциях: XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов (Томск, 2010); I Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии (Томск 2011); VI Съезд Российского фотобиологического общества (Шепси, 2011); The International Conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers» (Tomsk, 2011, 2013, 2015); Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012); Общероссийская с международным участием конференция, посвященная 80-летию химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, 2012); The 3-rd International Symposium «Molecular Photonics» (Репино, 2012); The VIII International Voevodsky Conference (Novosibirsk 2012); Russian-Chinese Workshop on Environmental Photochemistry (Novosibirsk 2012); VIII Всероссийский симпозиум Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2012» (Томск, 2012); II International School-Conference «Applied Nanotechnology & Nanotoxicology» (Иркутск, 2013); IX Международная конференция «daRostim 2013» (Львов, 2013); II Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015).

Связь с плановыми работами и возможность внедрения результатов

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2011 годы, мероприятие 1.2.1, ГК от 27.08.2009 г. № П1128; гранта РФФИ № 10-08-90706-моб_ст; госбюджетной тематики "Исследование процессов фотопревращений в синтетических и природных молекулярных системах под действием различных источников излучения" (№ 1.48.09, 2009-2013 г.г.); задания Минобрнауки России

№ 2014/223, код проекта 1766. Результаты работы используются в учебном процессе ТГУ в курсах лекций "Фотохимия", "Фотохимия объектов окружающей среды", "Строение вещества" [Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Анализ водных растворов, содержащих хлорированные органические соединения, после УФ-облучения. Методическое пособие к лаб. работе. Томск, Изд-во ТГУ. 2011. 36 с.; Соколова И.В., Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Фотореакторы. Учеб.-метод. пособие. - Томск: ТГУ, 2014.- 68 с.]. Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями и разработками в области фотохимии, молекулярной спектроскопии и охраны окружающей среды: СФТИ ТГУ, Институте химии нефти СО РАН, в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (ИМКЭС).

Личный вклад автора

Результаты, включенные в диссертацию и выносимые автором на защиту, получены Н.О. Вершининым самостоятельно. Постановка задач исследований проведена соискателем совместно с научным руководителем. Полный объем эксперимента по представленным в диссертации результатам выполнен лично соискателем.

Исследования спектрально-люминесцентных свойств исследуемых объектов были выполнены в отделении фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета под руководством д.ф.-м.н. О.Н. Чайковской и д.ф.-м.н. И.В. Соколовой.

Исследование биодegradабельности облученных растворов были проведены под руководством к.б.н., с.н.с. лаборатории экологической биотехнологии Института водных и экологических проблем ДВО РАН (г. Хабаровск) Е.А. Каретниковой.

Диссертантом совместно с к.ф.-м.н. Н.Г. Брянцевой, М. Мурсия, М. Гомез, Э. Гомез, Э. Каскалез, А. Хидальго были проведены исследования и предложена кинетическая модель процесса фотодegradации 2,4-Д в проточном фотореакторе на основе KrCl (222 нм) эксилампы под руководством профессора химико-технологического факультета университета Мурсии (Испания) Хосе Луис Гомес Карраско (Dr. Jose Luis Gomez Carrasco, Professor of the Chemical Engineering department of the University of Murcia).

Диссертант принял активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке основных выводов по диссертации. Вклад соискателя в получение результатов исследований, опубликованных в соавторстве с научным руководителем, составляет не менее 50 %.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, которые включены в Перечень российских рецензируемых научных журналов (из них 1 статья в журнале, который включен в Web of Science, и 1 статья в журнале, переводная версия которого включена в Web of Science), 15 публикаций в сборниках материалов международных и российских научных и научно-практических конференций, симпозиумов, школ.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 140 страниц, в том числе 30 рисунка, 13 таблиц и библиографии из 90 наименований.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и основные задачи. Показана научная новизна работы, обоснована её практическая ценность, изложены защищаемые автором положения. **В первой главе** представлен обзор литературных данных по теме диссертации, приведены существующие методы разложения 2,4-Д, приведены примеры фотореакторов.

Во второй главе описаны объекты исследования, описаны методы исследования (спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)) и методики определения растворенного кислорода, биологического потребления кислорода (БПК), химического потребления кислорода (ХПК). Подробно описаны методики облучения феноксикислот, технические параметры источников облучения.

В качестве объекта исследования была взята 2,4-Д (99%), $C_8H_6Cl_2O_3$, 95 % (SIGMA-ALDRICH). *В качестве источников излучения* для фотохимических исследований были использованы: 1) эксиплексные лампы на рабочих молекулах $KrCl$ ($\lambda_{изл} \sim 222$ нм) и $XeBr$ ($\lambda_{изл} \sim 283$ нм), с параметрами $\Delta\lambda = 5-10$ нм, $W_{пик} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс; 2) эксимерная лампа на рабочих молекулах He_2 ($\lambda_{изл} \sim 172$ нм), $\Delta\lambda = 15-17$ нм, $W_{пик} = 17$ мВт/см², $f = 40-80$ кГц, длительность импульса 250-300 мкс. Водные растворы 2,4-Д, концентрацией от $2 \cdot 10^{-5}$ М до $2 \cdot 10^{-3}$ М, готовили путем растворения сухой навески в дистиллированной воде с использованием ультразвуковой ванны при 50⁰С в течение 30 минут.

Облучение водных растворов 2,4-Д проводили как при стационарном облучении, так и

при использовании проточного фотореактора (рис. 1). Облучение водных растворов в обоих случаях проводилось при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора.

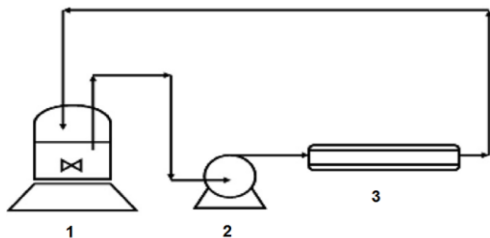


Рисунок 1 – Схема проточного фотореактора: 1 – стакан с исследуемым раствором; 2 – перистальтический насос; 3 – эксилампа

В стационарных условиях расстояние от источника (эксилампа) до облучаемого раствора составляло 10 см. В процессе облучения отбирались пробы, регистрировали спектры поглощения, определяли концентрацию хлорид-иона, суммарное содержание соединений хиноновой структуры и общий органический углерод. При использовании проточного фотореактора пробы объемом 2 мл отбирались через определенные промежутки времени (0 - 120 мин). Затем растворы анализировали на ВЭЖХ.

Спектры поглощения регистрировались сразу после отбора пробы при помощи спектрофотофлуориметра SM2203 («Solar»). Полученные спектры обрабатывали при помощи программного обеспечения «Origin Lab».

Анализ фотопродуктов. ВЭЖХ анализ проводили на приборе «Waters» со спектрофотометрическим детектором на диодной матрице. Параметры колонки – C18, 5 мкм, 4,6мм x 25 см. Состав подвижной фазы метанол – 70%, серная кислота 4мМ – 30%. Скорость фазы 1 мл/мин. УФ-поглощение регистрировали от 220 - 380 нм.

Для оценки токсичности водных растворов после облучения использовали биолюминесцентный Микробиосенсор–677Ф. Токсичность растворов оценивали величиной биолюминесцентного индекса $БИ = I/I_0$, где I_0 – интенсивность биолюминесценции бактерий в водном растворе NaCl (3%), I – интенсивность биолюминесценции бактерий в растворе в присутствии токсиканта. Для оценки биodeградability полученных после облучения водных растворов определяли отношение БПК₅/ХПК.

В третьей главе рассмотрены и представлены результаты исследования фотодеградация 2,4-Д при действии УФ-излучения эксиламп.

Фотоллиз в стационарных условиях. Фотодеградация 2,4-Д сопровождалась процессом дехлорирования, причем в случае KгCl (222 нм) эксилампы более интенсивно (рис. 2). Также более интенсивно происходил и процесс образования соединений хиноновых структур под действием KгCl эксилампы. Облучение 222 нм способствовало более полному удалению 2,4-

Д и дальнейшему преобразованию фотопродуктов, что также подтверждают исследования на общий органический углерод (рис. 3).

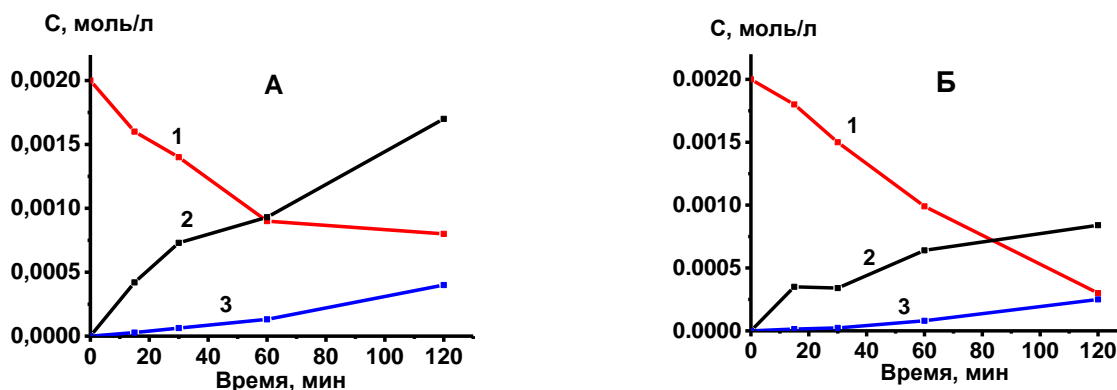


Рисунок 2 – Фотолиз 2,4-Д (1), образование хлорид-иона (2), образование хинонов под действием (А) $KrCl$ (222 нм) и (Б) $XeBr$ (283 нм) эксиламп

Слабая степень минерализации облученных растворов при стационарных условиях говорит о том, что за указанный период времени облучения происходит трансформация 2,4-Д до различных фотопродуктов, но не минерализация исходного токсиканта до CO_2 .

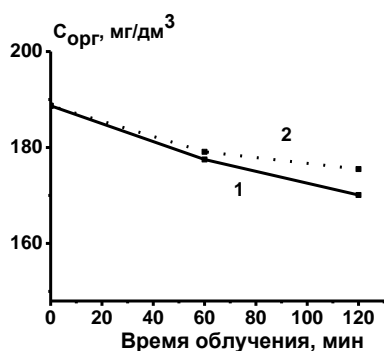


Рисунок 3 – Анализ водных растворов 2,4-Д на общий органический углерод после УФ-облучения (1) $KrCl$, (2) $XeBr$ -эксилампой

В результате облучения обеими лампами в растворе зафиксировано образование соединений хиноновых структур и хлорид-иона.

Совмещение фото- и биологических методов деградации. Повышенную токсичность относительно исходного соединения могут вызывать, как и образовавшиеся в процессе облучения фотопродукты, так и сильная окислительная среда.

Таблица 1 Оценка токсичности

Токсикант	Билюминесцентный индекс БИ=I/10
2,4-Д	0,78
2,4-Д + 60 мин $KrCl$	0,83
2,4-Д + 120 мин $KrCl$	0,79
2,4-Д + 60 мин $XeBr$	0,98
2,4-Д + 120 мин $XeBr$	0,87

Оценка токсичности водных растворов 2,4-Д и продуктов фотолиза после облучения $KrCl$ и $XeBr$ эксилампами показала, что действие $XeBr$ эксилампы увеличивало первоначальный билюминесцентный индекс (БИ), тем самым снижая токсичность (табл. 1).

Стандартным показателем оценки биодegradабельности растворов после УФ-обработки

является индекс биodeградеability, определяемый по соотношению БПК₅/ХПК.

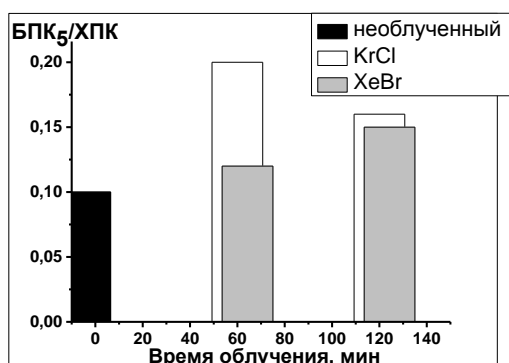


Рисунок 4 – Соотношение БПК₅/ХПК водных растворов 2,4-Д до и после фотолиза

Данное соотношение для облученных растворов незначительно возросло, по сравнению с необлученным (рис. 4). Это объясняется несколькими причинами. Во-первых, в течение указанного времени не происходит полной деградации 2,4-Д.

Во-вторых, основным фотопродуктом, накапливающимся в растворе является 2,4-дихлорфенол, биологическая утилизация которого также требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов. Использование проточного фотореактора для деградации органических соединений имеет ряд особенностей, среди которых значительно большая площадь поверхности возбуждения (188,2 см²) по сравнению со стационарным фотолизом (25,6 см²), что позволяет, используя те же экспериментальные условия (объем раствора, длина волны излучения) добиться увеличения степени деградации исходного соединения.

Исследование с использованием фотореактора. На рисунке 5 представлены спектры поглощения облучения водного раствора 2,4-Д ($5 \cdot 10^{-5}$ М) при действии фотореактора на основе KrCl (рис. 5А) и Хе₂ (рис. 5Б) эксиламп. Из спектров поглощения видно, что изменение концентрации происходит практически с первых минут облучения.

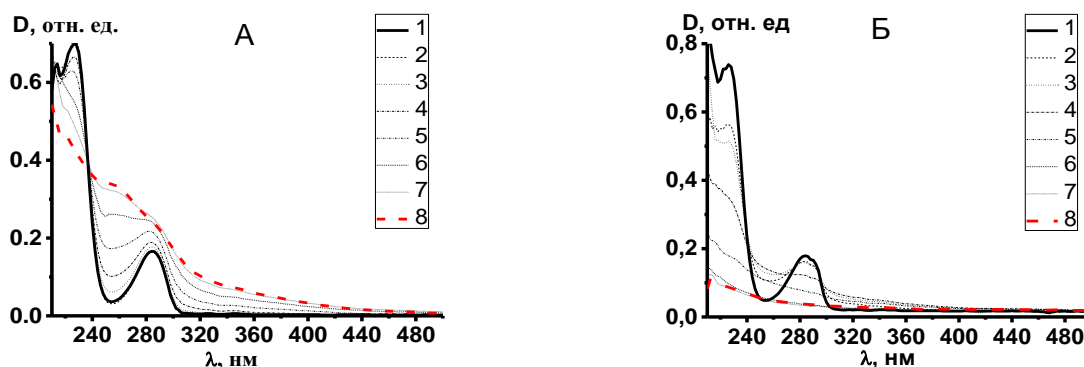


Рисунок 5 – (А) Спектры поглощения 2,4-Д ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения KrCl (222 нм) 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 15 мин (5), 30 мин (6), 45 мин (7), 60 мин (8); (Б) Спектры поглощения 2,4-Д ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения Хе₂ (172 нм) 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 15 мин (5), 30 мин (6), 45 мин (7), 60 мин (8)

Сравнивая спектры поглощения при использовании различных источников излучения, можно сказать о том, что разложение исходной 2,4-Д при облучении Хе₂ эксилампой

происходит гораздо эффективнее, чем при действии КгСl эксилампы (рис. 6).

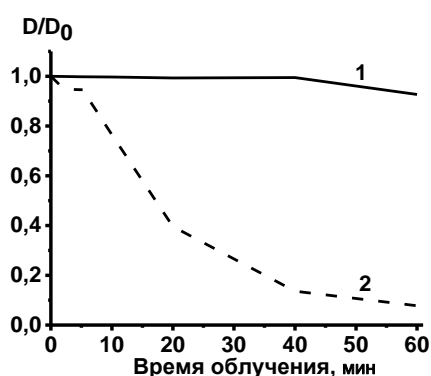


Рисунок 6 – Кинетические кривые убыли 2,4-Д в воде при облучении в проточном реакторе излучением КгСl- (1) и Хе2- эксилампы (2) при $\lambda_{max} = 222$ нм

Эта разница обусловлена разным механизмом фотодеградации 2,4-Д. Излучение КгСl эксилампы (222 нм) преимущественно поглощается 2,4-Д (прямой фотолиз).

Излучение Хе2 (172 нм) сопровождается гомолизом воды [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], в результате чего образуются гидроксил радикалы, которые эффективно окисляют органический загрязнитель.

Несмотря на все преимущества Хе2 эксилампы, использование этого излучения, создает токсичную для дальнейшей биодеградации среду. Излучение КгСl, как было показано ранее, не повышает токсичность полученных растворов. Эффективность фотореактора на основе КгСl возможно повысить добавлением перекиси водорода в количестве необходимом, для полного удаления 2,4-Д.

Исследование процессов фотодеградации 2,4-Д с добавлением перекиси водорода. На рисунке 7 представлены кинетические кривые зависимости степени деградации 2,4-Д при добавлении перекиси водорода различной концентрации.

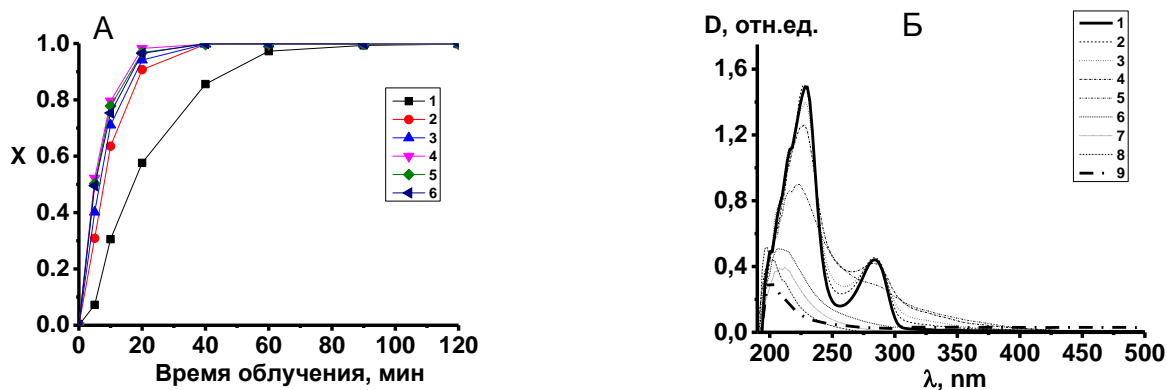


Рисунок 7 (А) Зависимость степени деградации (X) 2,4-Д 50 мг/л от концентрации перекиси: (1) – 25 мг/л; (2) – 50 мг/л; (3) – 75 мг/л; (4) – 100 мг/л; (5) – 125 мг/л; (6) -150 мг/л; (Б)

Спектры поглощения 2,4-Д (50 мг/л) + H₂O₂ (100 мг/л) в воде (1), после облучения в фотореакторе с КгСl (222 нм) 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

В присутствии перекиси водорода скорость деградации 2,4-Д увеличивается (табл. 2), время жизни гербицида уменьшается. При концентрации перекиси водорода равной 100 мг/л, скорость реакции максимальна (рис. 7А), время жизни 2,4-Д сократилось практически в 4 раза. Совмещение УФ-излучения с добавлением перекиси водорода, сопровождается образованием гидроксильных радикалов, участвующих в реакции фотодеградации 2,4-Д. Эффективное соотношение массовых концентраций H_2O_2 и 2,4-Д 2:1 также подтверждается стехиометрически. Перекись водорода в случае полного окисления реагирует с 2,4-Д в молярном соотношении по уравнению: $15H_2O_2 + C_8H_6Cl_2O_3 \rightarrow 8CO_2 + 17H_2O + 2HCl$ (1)

Таблица 2 Результаты УФ-облучения 2,4-Д (50 мг/л) КгСl эксилампой с добавлением перекиси водорода

Эксперимент	X ₅ (%)	X ₁₀ (%)	X ₄₀ (%)	t _{1/2} (мин)
2,4-Д (50 мг/л)	0,073	0,306	0,856	16,6
2,4-Д + (25 мг/л)H ₂ O ₂	0,273	0,511	0,972	9,6
2,4-Д + (50 мг/л)H ₂ O ₂	0,308	0,635	0,997	7,2
2,4-Д + (75 мг/л)H ₂ O ₂	0,402	0,711	0,998	5,9
2,4-Д + (100 мг/л)H ₂ O ₂	0,522	0,796	0,998	4,5
2,4-Д + (125 мг/л)H ₂ O ₂	0,502	0,778	0,997	4,7
2,4-Д + (150 мг/л)H ₂ O ₂	0,495	0,753	1,000	4,9

Таким образом, мольное соотношение $[H_2O_2]:[2,4-Д]$ составляет 15:1. Соответственно, зная значения молекулярных масс 2,4-Д (221,04 г/моль) и H_2O_2 (34 г/моль), находим необходимое соотношение для полного разложения 2,4-Д – 2:1 (точнее 2,3:1).

На рисунке 7Б представлены спектры поглощения 2,4-Д при добавлении (100 мг/л) перекиси водорода. Характерные пики поглощения 2,4-Д уменьшаются более интенсивно по сравнению с отсутствием перекиси водорода (рис. 5А). Добавление перекиси водорода в соотношении 2:1 дает примерно такие же результаты, как и действие Хе₂ эксилампы (рис. 5Б). Таким образом, добавление 100 мг/л перекиси водорода в фотореакторе с КгСl эксилампой позволяет максимально увеличить степень деградации.

В четвертой главе рассмотрены и представлены результаты исследования кинетических аспектов фотодеградации 2,4-Д при действии УФ-излучения КгСl эксилампы. Модель, применяемая для описания экспериментальных данных, подробно рассмотрена в 4 главе диссертации. Эта модель является приближением, так как основана на определении кажущейся константы. Для более точного описания таких систем необходимы исследования на молекулярном уровне.

Кинетические кривые фотодеградации 2,4-Д хорошо описывает кинетика псевдо-

первого порядка. Режим циркулирования жидкости внутри фотореактора является ламинарным ($R=50,94$). Теоретические расчеты числа Рейнольдса представлены в 4 главе диссертации. На рисунке 8 представлен концентрационный профиль 2,4-Д находящейся в рабочей зоне фотореактора. Предполагается наличие некоторого слоя вблизи стенки фотореактора с предельным количеством молекул 2,4-Д, выраженным в значениях мг/л (C_{lim}). В этом слое происходит поглощение УФ-излучения (прямой фотолиз). Так как скорость прямого фотолиза очень высокая [Ошибка! Источник ссылки не найден.], скорость реакции фотодеградаци 2,4-Д определяется лимитирующей стадией – диффузией молекул 2,4-Д из объема раствора в слой с концентрацией C_{lim} . В этом случае возникает градиент концентрации ($C-C_{lim}$) и скорость реакции описывается уравнением 2. Скорость диффузии перекиси водорода гораздо быстрее скорости диффузии 2,4-Д, в силу меньшего размера молекул. Таким образом, $C_{lim}(H_2O_2) = C_0(H_2O_2)$. Лимитирующей стадией процесса деградаци 2,4-Д не может быть реакция фотолиза перекиси водорода, так как квантовый выход этой реакции больше единицы [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

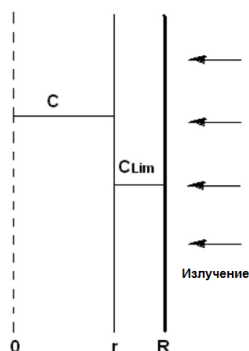


Рисунок 8 Концентрационный профиль в зоне фотореактора

$$r_{2,4-Д} = \varepsilon k_E k_L a \frac{I}{C_0} (C - C_{Lim}) \quad (2)$$

$k_L a (C - C_{Lim})$ - диффузия 2,4-Д;

$\varepsilon k_E \frac{I}{C_0}$ - фотопревращение 2,4-Д.

С другой стороны, скорость химической реакции – это химический процесс, где скорость реакции прямого фотолиза 2,4-Д в отсутствии перекиси водорода описывается уравнением первого порядка:

$$r_{2,4-Д} = k_{C1} C_{Lim} \quad (3)$$

В присутствии перекиси водорода, скорость реакции фотодеградаци 2,4-Д определяется суммой скоростей реакции прямого фотолиза 2,4-Д и реакцией второго порядка 2,4-Д и перекиси водорода:

$$r_{2,4-Д} = k_{C1} C_{Lim} + k_{C2} C_{Lim} C_{(H_2O_2)Lim} \quad (4)$$

Скорость реакции образования фотопродуктов равна скорости уменьшения

концентрации исходного соединения в зоне фотореактора:

$$V \frac{dC}{dt} = -V_r r_{24D} \quad (5)$$

где V - объем раствора, находящегося в реакторе;

V_r - объем раствора находящегося в зоне фотореактора.

Таким образом, кажущаяся константа реакции определяется:

$$k_r = \frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{V \varepsilon k_E k_L a I + V k_{C1} C_0 + V k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \quad (6)$$

Предполагаемый механизм. Предполагаемая схема деградации 2,4-Д под действием УФ-излучения KrCl эксилампы основана на идентификации образующихся фотопродуктов и представлена на рисунке 9. Последовательность появления этих соединений в процессе облучения соответствует их появлению в предложенной схеме. Исходная 2,4-Д деградирует и образует фотопродукты 4-хлорфенол (4-ХФ), 2-хлорфенол (2-ХФ), 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ). 4-ХФ и 2-ХФ являются неустойчивыми фотопродуктами, быстро переходящими в гидрохинон (ГХ) и бензохинон (БХ) соответственно. Затем образуются фотопродукты Р, которые в дальнейшем разлагаются до CO₂ и H₂O.

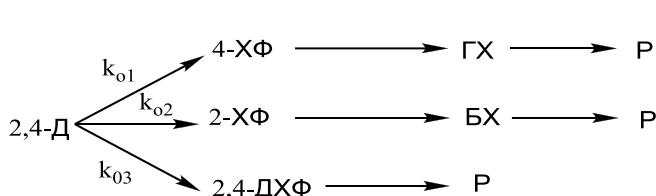


Рисунок 9 Предполагаемая схема фотодегradации 2,4-Д

Фотодегradация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Из предложенного механизма реакции следует, что кажущаяся константа скорости реакции k_r определяется как сумма трех различных скоростей:

$$k_r = k_{01} + k_{02} + k_{03} \quad (7)$$

Изменение концентрации 2,4-Д с учетом начальных условий от времени описывается уравнением, согласно первому порядку реакции:

$$C = C_0 e^{-k_r t} \quad (8)$$

Степень деградации (X) определяется по уравнению:

$$X = 1 - e^{-k_r t} \quad (9)$$

Соотношение (9) представляет собой уравнение кривой фотопроцесса в зависимости от времени облучения.

Изучение кинетики фотодегradации 2,4-Д. На рисунке 10 представлены зависимости степени деградации от объемной скорости потока в фотореакторе. С увеличением скорости потока в фотореакторе наблюдается незначительное увеличение скорости реакции. Снижение скорости реакции при скорости потока $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ связано с появлением в системе вибраций и пузырьков при высоких оборотах перистальтического насоса. Характер зависимости эффективной константы скорости реакции фотодегradации от скорости потока представляет асимптоту. Когда скорости потока жидкости достигают больших значений ($Re > 600$) скорость реакции не зависит от диффузионных явлений, характерных для ламинарного движения жидкости.

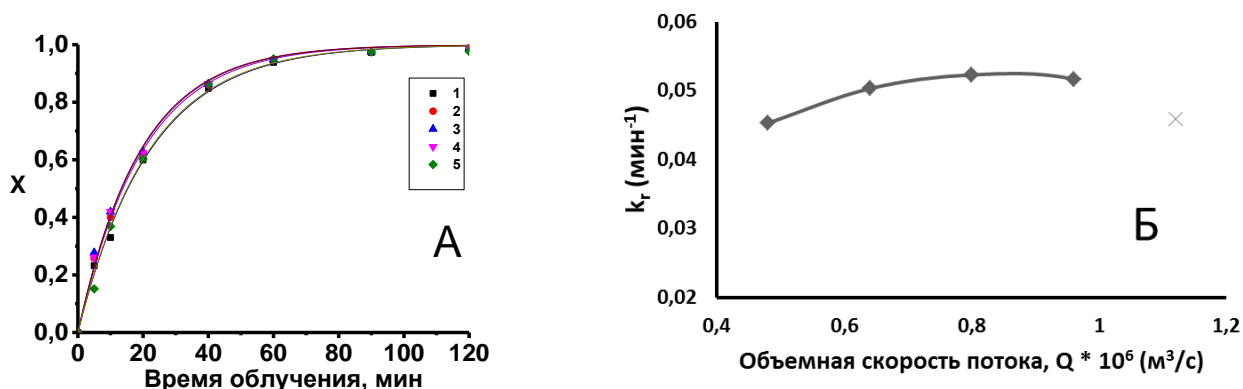


Рисунок 10 (А) Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) значения степени деградации 2,4-Д от времени облучения. Изменение объемной скорости потока. Условия эксперимента: $[2,4-Д]_0 = 50$ мг/л; $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 0:1$; $V = 250$ мл; $Q \cdot 10^6$ (м³/с) = (1) 0,48; (2) 0,64; (3) 0,8; (4) 0,96; (5) 1,12. (Б) Зависимость эффективной константы от скорости потока

На рисунке 11 представлены результаты фотодегradации водных растворов 2,4-Д при различной начальной концентрации 2,4-Д. Во всех случаях достигается практически полная деградация 2,4-Д. При концентрации 25 мг/л деградация 2,4-Д происходила за 60 мин, в то время как для удаления 125 мг/л понадобилось более 120 мин. Из выражения (6), в отсутствии перекиси водорода ($C(H_2O_2)_0=0$), обратная величина константы k_r может быть выражена как:

$$\frac{1}{k_r} = \frac{V}{V_r k_{C1}} + \frac{VC_0}{V_r k_E k_L a I} \quad (10)$$

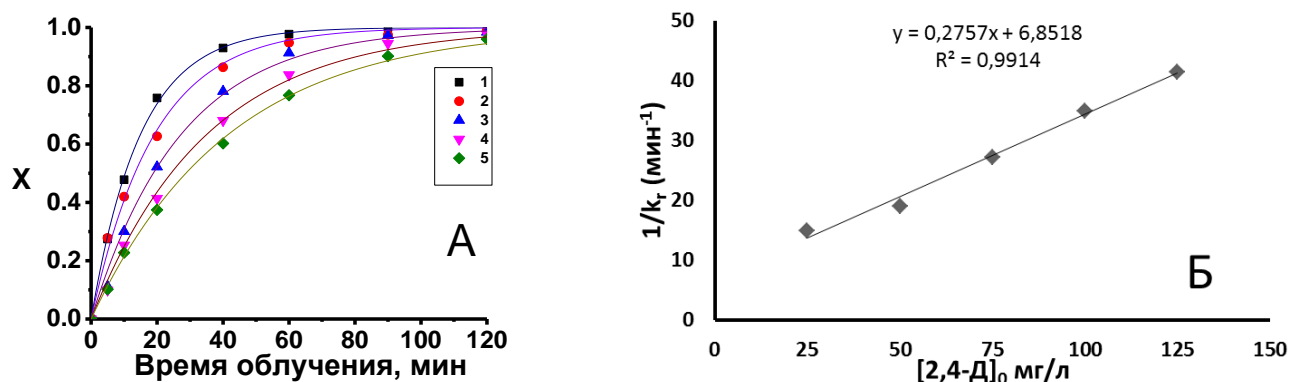


Рисунок 11 (А) Изменение начальной концентрации 2,4-Д. Условия эксперимента: соотношение $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 0:1$; $Q = 0,8 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $V = 250$ мл; $[2,4-Д]_0$ (мг/л) = (1) 25; (2) 50; (3) 75; (4) 100; (5) 125. (Б) Зависимость скорости реакции фотодегradации при изменении начальной концентрации 2,4-Д

Эффективная константа скорости реакции фотодегradации должна быть линейной функцией C_0 . При дальнейшем уменьшении начальной концентрации, будет происходить

увеличение константы скорости, до того момента, когда скорость диффузии перестанет быть лимитирующей стадией. Скорость реакции фотодеградаци в этих условиях и в отсутствие перекиси водорода будет описываться истинной константой первого порядка.

Добавление перекиси водорода повышает эффективность деградации 2,4-Д. На рисунке 12 представлены результаты добавления перекиси водорода в различных соотношениях концентраций $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$. Из выражения 6 зависимость k_r от начальной концентрации перекиси водорода можно выразить:
$$k_r = \frac{A + BC_{(H_2O_2)_0}}{1 + DC_{(H_2O_2)_0}} \quad (11)$$

где А,В,С,Д - константы.

Кажущаяся константа скорости изменяется с добавлением перекиси водорода. При низких концентрациях перекиси водорода k_r линейно увеличивается с увеличением концентрации перекиси. При высоких значениях концентрации перекиси константа скорости реакции практически не изменяется.

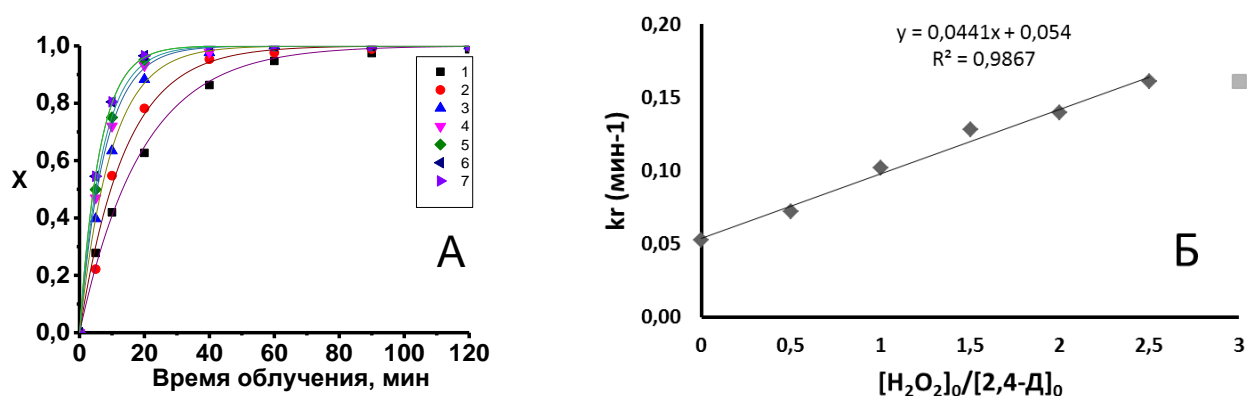


Рисунок 12 (А) Изменение соотношения $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$, $V = 250 \text{ мл}$, $[2,4-Д]_0 = 50 \text{ мг/л}$, Соотношение $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$: (1) 0:1, (2) 0,5:1, (3) 1:1 (4) 1,5:1, (5) 2:1, (6) 2,5:1, (7) 3:1. (Б) Зависимость скорости реакции фотодеградаци 2,4-Д при добавлении перекиси водорода

Следует отметить, что эффективная константа скорости реакции фотодеградаци 2,4-Д возрастает линейно до достижения максимума при соотношении 2,5:1 согласно уравнению 1 (соотношение близко к стехиометрическому соотношению 2,3 рассчитанному ранее).

При достижении оптимальной концентрации перекиси, константа практически не изменяется. Скорость реакции при оптимальном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$ будет зависеть лишь от концентрации 2,4-Д. На рисунке 13 представлены результаты химического потребления кислорода (ХПК) в зависимости от соотношения концентраций $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$. Снижение ХПК с увеличением концентрации $[H_2O_2]_0$ связано с образованием соединений

менее стойких к действию окислителя.

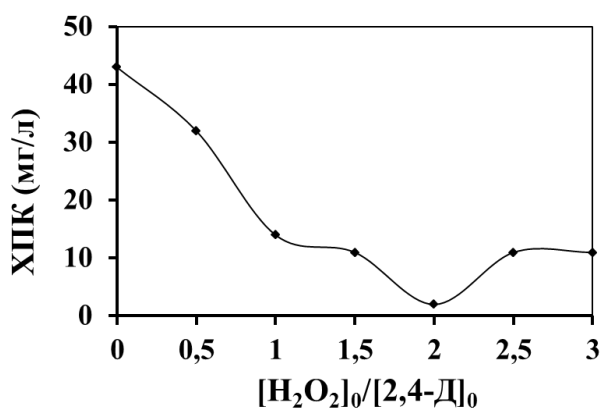


Рисунок 13 Химическое потребление кислорода при различном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$

С увеличением объема раствора находящегося в реакторе эффективная константа

$$k_r = \frac{1}{V} \left(\frac{V_r k_{C1} \varepsilon k_E k_L a I + V_r k_{C2} \varepsilon k_E k_L a I k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0}}{\varepsilon k_E k_L a I + k_{C1} C_0 + k_{C2} k_{Lim} C_{(H_2O_2)_0} C_0} \right) \quad (12)$$

скорости реакции уменьшается согласно:

Увеличивая объем раствора в фотореакторе (V) значение константы скорости реакции должно уменьшаться. Скорость реакции будет прямо пропорциональна увеличению объема зоны фотореактора (V_r), так как согласно уравнению 5 убыль концентрации исходного соединения происходит именно в этой зоне (рис. 15).

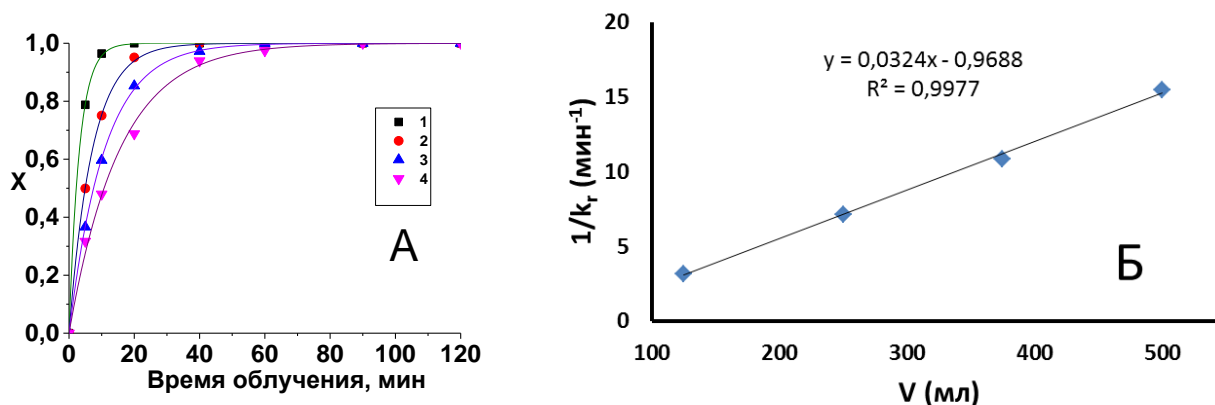


Рисунок 14 (А) Изменение объема жидкости в фотореакторе. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[2,4-Д]_0 = 50 \text{ мг/л}$; $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 2:1$, V (мл) = (1) 125, (2) 250, (3) 375, (4) 500. (Б) Зависимость скорости реакции фотодегградации 2,4-Д при изменении объема системы

На рисунке 15А изображена зависимость степени дегградации 2,4-Д от начальной концентрации при оптимальном массовом соотношении $[H_2O_2]:[2,4-Д]$ 2:1. Можно заметить аналогичную картину, как и в случае отсутствия перекиси водорода (рис. 11). Однако в присутствии перекиси водорода, порядок реакции является смешанным, так как в процессе облучения происходят реакции как прямого фотолиза 2,4-Д, так и реакции второго

порядка между гидроксильным радикалом и 2,4-Д. В результате чего мы наблюдаем меньшую зависимость скорости реакции от концентрации 2,4-Д. На рисунке 15Б представлена зависимость скорости реакции от начальной концентрации 2,4-Д при оптимальном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 2:1$.

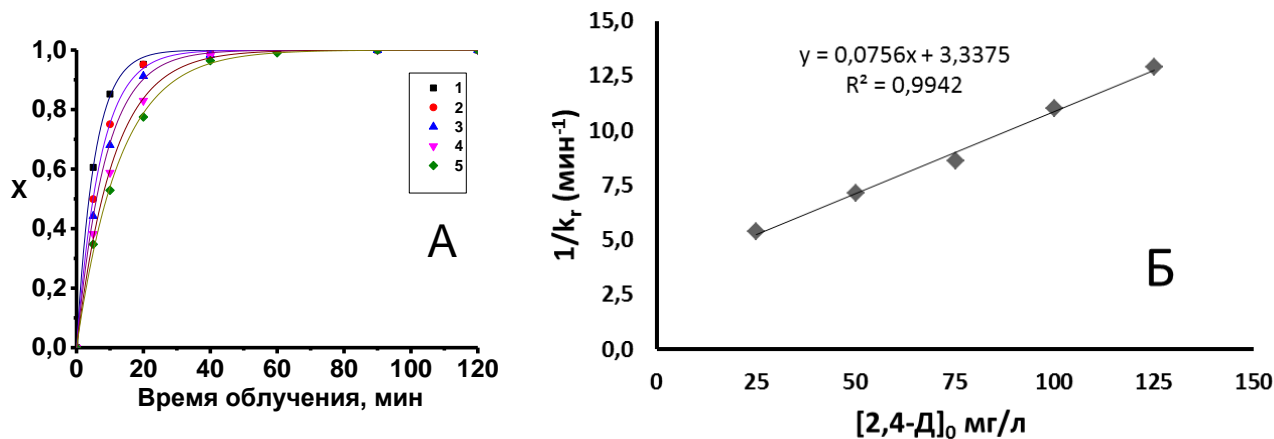


Рисунок 15 (А) Изменение начальной концентрации 2,4-Д при оптимальном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 2:1$. Условия эксперимента: $Q = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 2:1$, $V = 250 \text{ мл}$; $[2,4-Д]_0 \text{ (мг/л)} = (1) 25; (2) 50; (3) 75; (4) 100; (5) 125$. (Б) Зависимость скорости реакции фотодеградации 2,4-Д от изменения начальной концентрации при оптимальном соотношении $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0 = 2:1$

Согласование результатов. Для оценки степени применимости кинетической модели представим все полученные экспериментальные данные и их соответствующие расчетные данные на рисунке 4.5.6.1 в виде зависимости $X_{\text{эксп}}$ от $X_{\text{расч}}$.

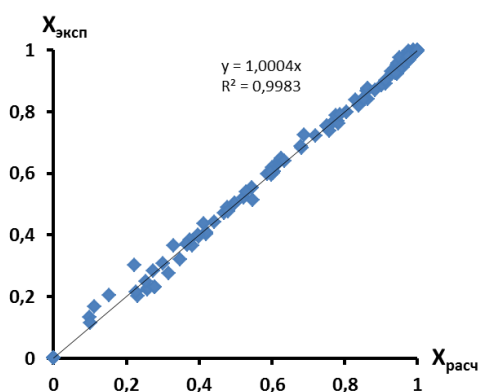


Рисунок 17 Сравнение экспериментальных и расчетных данных.

Все полученные результаты очень близки к диагонали и обладают высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0,9983$).

Выводы

1. Впервые проведено сравнение эффективности деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) при действии эксиламп с различными длинами волн излучения: KrCl (222 нм), ХеВr (283 нм) и Хе₂ (172 нм). Установлено, что под воздействием излучения KrCl эксилампы, удаление 2,4-Д, а также процессы образования промежуточных продуктов фотодегradации 2,4-Д – хиноновых структур и хлорид-иона – более интенсивно протекают при облучении KrCl эксилампой, чем при действии ХеВr эксилампы. Степень минерализации увеличивалась более интенсивно также в случае излучения KrCl эксилампы.

Воздействие Хе₂ эксилампы (172 нм) эффективно снижает поглощение 2,4-Д (222 нм) на 80% и позволяет провести разложение 2,4-Д в течение 40 мин.

2. После облучения KrCl и ХеВr эксилампамы токсичность обрабатываемых растворов по сравнению с исходным гербицидом 2,4-Д не увеличивается. Облучение водных растворов 2,4-Д не приводило к увеличению биодеградабельности, что связано с неполной деградацией исходного 2,4-Д с образованием 2,4-ДХФ, биологическая утилизация которого также требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов.

3. Показано, что экспериментальные зависимости изменения концентрации 2,4-Д под воздействием излучения с длиной волны 222 нм (KrCl эксилампа) в проточном фотореакторе описываются уравнением кинетики псевдопервого порядка. Исследована природа основных продуктов фотодегradации 2,4-Д. При разложении исходного 2,4-Д образуются 2,4-дихлорфенол, 2-хлорфенол, 4-хлорфенол, гидрохинон, бензохинон. На основании исследования изменений концентрации продуктов фотопревращения 2,4-Д предложена схема деградации.

4. Установлено влияние добавок перекиси водорода и реактива Фентона на процесс фотодегradации 2,4-Д. Показано, что в проточном фотореакторе под действием излучения KrCl эксилампы с добавлением перекиси водорода в массовом соотношении [H₂O₂]₀: [2,4-Д]₀ 2:1 время жизни 2,4-Д уменьшается практически в 4 раза. Добавление реактива Фентона к системе УФ/H₂O₂ не показало заметного увеличения степени деградации 2,4-Д. Образование гидроксильных радикалов в системе за счет фотолиза перекиси является определяющим фактором, влияющим на скорость деградации 2,4-Д.

5. Разработана кинетическая модель, которая хорошо описывает полученные экспериментальные данные деградации 2,4-Д при использовании проточного реактора на

основе КгСl эксилампы ($R^2= 0.9983$). Определены значения эффективной константы скорости реакции при изменении различных параметров (объемная скорость потока жидкости в фотореакторе, начальная концентрация [2,4-Д]₀, изменение массового соотношения [H₂O₂]₀: [2,4-Д]₀, начальный объем системы). Установлено, что изменение скорости потока реактора не оказывает заметного влияния на степень деградации 2,4-Д; с увеличением начальной концентрации скорость реакции снижается, с увеличением соотношения [H₂O₂]₀: [2,4-Д]₀ увеличивается константа скорости реакции до значения 2,5; с увеличением начального объема системы константа скорости реакции падает.

Использованная литература

1. Azrague K., Bonnefille E., Pradines V., Pimienta V., Oliveros E., Maurette M.-T., Benoit-Marqui F. Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water // The Royal Society of Chemistry and Owner Societies. – 2005. – P. 406-408.
2. The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Environmental Photochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2005, 481 p.
3. Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J. L., Rubio F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes // Chemosphere. – 2000. – V. 41. – P. 1271-1277.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и в журналах, включенных в Web of Science:

1. **Вершинин Н.О.**, Соколова И.В., Чайковская О.Н. Дegradация гербицида (2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты) с применением фотореактора с эксилампами // Журнал прикладной спектроскопии. – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 639-642. – 0,25 / 0,18 п.л.

в переводной версии журнала:

- Vershinin N.O.**, Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N. Degradation of the herbicide (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) using a photoreactor with exciplex lamps // Journal of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 80, Is. 4. – P. 600-603. – 0,25 / 0,18 п.л.

2. **Вершинин Н.О.**, Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А. Дegradация гербицида 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола в воде при действии ультрафиолетового излучения эксилламп // Вода: химия и экология. – 2013. – № 4. – С. 84-91. – 0,48 / 0,27 п.л.

3. Murcia M.D., **Vershinin N.O.**, Briantceva N., Gomez M., Gomez E., Cascales E., Hidalgo A.M. Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – № 266. – P. 356-367. – 0,75 / 0,26 п.л.

Публикации в других научных изданиях:

4. **Вершинин Н.О.** Фототрансформация 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты при возбуждении УФ излучением эксиплексных ламп // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов*. Томск, 12-14 мая 2010 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – Т. 2. – С. 223-224. – 0,13 / 0,13 п.л.

5. **Вершинин Н.О.**, Соколова И.В., Чайковская О.Н., Каретникова Е.А. Фототрансформация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при возбуждении УФ излучением эксиплексных ламп // *I Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии: сборник материалов конференции*. Томск, 26-29 апреля 2011 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 464-465. – 0,12 / 0,05 п.л.

6. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Каретникова Е.А., Нечаев Л.В., **Вершинин Н.О.**, Вусович О.В. Фотоиндуцированное биоразложение устойчивых органических соединений в водных средах // *VI Съезд Российского фотобиологического общества: сборник материалов*. Шепси, 15-22 сентября 2011 г. – Шепси, 2011. – С. 187. – 0,05 / 0,01 п.л.

7. **Vershinin N.O.**, Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N., Karetnikova E.A. Radiation effect of KrCl XeBr exilamps on transformation of herbicide 2,4-D in water // *The 10th International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers: Abstract*. Tomsk, September 12-16, 2011. – Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS, 2011. – P. 122-123. – 0,14 / 0,05 п.л.

8. **Вершинин Н.О.**, Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А. Некоторые особенности совмещения физико-химических и биологических методов деградации гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты // *Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: труды III Всероссийской научной молодежной школы-конференции*. Омск, 14-22 мая 2012 г. – Омск, 2012. – С. 124-127. – 0,3 / 0,1 п.л.

9. **Вершинин Н.О.**, Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А. Применение биолюминесцентных тестов для изучения фотохимической биodeградации гербицидов феноксикислот // *Общероссийская с международным участием конференция, посвященная 80-летию химического факультета Национального исследовательского*

Томского государственного университета: сборник материалов. Томск, 22-24 мая 2012 г. – Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2012. – С. 311-312. – 0,12 / 0,04 п.л.

10. Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N., Mayer G.V., Bryantseva N.G., **Vershinin N.O.**, Nechaev L.V. Photoprocesses in synthetic and natural sensitizers // Molecular Photonics: Abstract The 3-rd International Symposium. Repino, St. Petersburg, June 24–29, 2012. – St. Petersburg: VVM publishing Ltd., 2012. – P. 39-40. – 0,1 / 0,02 п.л.

11. **Vershinin N.O.**, Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Karetnikova E.A. UV induced degradation of herbicide 2,4-D // Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (VVV – 2012): Abstract The VIII Intern. Voevodsky Conference. Novosibirsk, July 15-19, 2012. – Novosibirsk, 2012. – P. 201-202. – 0,13 / 0,07 п.л.

12. Sokolova I.V., **Vershinin N.O.**, Tchaikovskaya O.N., Karetnikova E.A. The photolysis of phenoxyacetic acidic herbicides under exilamps irradiation in aquatic systems // Russian-Chinese Workshop on Environmental Photochemistry (EP 2012): Abstract. Novosibirsk, July 20-23, 2012. – Novosibirsk, 2012. – P. 5. – 0,07 / 0,02 п.л.

13. **Вершинин Н.О.**, Соколова И.В., Чайковская О.Н. Применение проточного реактора с эксилампами для фоторазложения устойчивых экотоксикантов в водных средах // Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2012»: материалы VIII Всероссийского симпозиума. Томск, 01-03 октября 2012 г. – Томск: Автограф-Пресс, 2012. – С. 225-226. – 0,14 / 0,12 п.л.

14. Соколова И.В., Чайковская О.Н., **Вершинин Н.О.**, Брянцева Н.Г. Фотопревращения органических экотоксикантов и сенсibilizаторов под действием излучения эксиламп // Актуальные проблемы химии высоких энергий: сборник материалов V Всероссийской конференции (с приглашением специалистов стран СНГ). Москва, 2012. – Москва, 23-24 октября 2012 г. – С. 16-18. – 0,19 / 0,08 п.л.

15. **Vershinin N.**, Sokolova I., Tchaikovskaya O. Investigation of UV induced detoxication of chlorinated herbicides // II International School-Conference Applied Nanotechnology & Nanotoxicology (ANT-2013). Irkutsk, August 15-19, 2013. – Irkutsk, 2013. – P. 101-102. – 0,11 / 0,05 п.л.

16. Tchaikovskaya O.N., Bryantseva N.G., Nechaev L.V., **Vershinin N.O.** Photochemical and Detoxifying Properties of Humic Substances in Water Solution // Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биологически активные соединения для сельского хозяйства, здоровья человека и охраны окружающей среды («daRostim 2013»):

сборник докладов IX Международной конференции. Львов, 07-10 октября 2013 г. – Львов, 2013. – С. 21. – 0,07 / 0,02 п.л.

17. **Вершинин Н.О.**, Соколова И.В. Разложение гербицидов феноксикислот в водных растворах применением ВУФ излучения фотореактора на основе эксилламп // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: сборник материалов II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. Улан-Удэ, 15-17 мая 2014 г. – Улан-Удэ, 2014. – С. 140-143. – 0,25 / 0,18 п.л.

18. Соколова И.В., **Вершинин Н.О.** Исследование кинетики фотодеградаци 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при действии фотореактора на основе КгСl эксилламп // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник материалов международной научной конференции. Томск, 21-22 мая 2015 г. – Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2015. – Т. 3. – С. 207-210. – 0,24 / 0,19 п.л.

Издание подготовлено в авторской редакции
Отпечатано на участке цифровой печати Издательского Дома Томского
государственного университета
Заказ № 2011 от «21» октября 2015 г. Тираж 100 экз.
г. Томск Московский тр.8 тел. 53-15-28