

О.Н. Чайковская, И.В. Соколова, Н.Б. Сульимова

Влияние рН среды на фотолиз фенола в воде*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск*

Поступила в редакцию 7.10.2001 г.

Методами электронного поглощения и флуоресценции изучено влияние рН среды на эффективность фотолиза фенола в воде. Показано, что наиболее эффективный фотораспад фенола в воде под действием УФ-света происходит в кислых средах с участием ионных форм (анионной, катионной).

Введение

Известно, что соединения фенола поступают в водоемы со сточными водами предприятий по переработке древесины, нефтеперерабатывающих комплексов, а также образуются в естественных условиях в процессе жизнедеятельности микроводорослей и сопутствующих им бактерий [1]. Для защиты водоемов от негативного влияния сточных вод на внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы необходима обработка их УФ-излучением как до биологической очистки (интенсификация), так и перед сбросом в водоем (обеззараживание) [2]. На сегодняшний день воздействие УФ-излучения является одной из важных технологий очистки воды от органических примесей, так как при этом происходит фотораспад молекул. Известно, что в водных растворах фотопревращения фенолов зависят от присутствия кислорода, концентрации самого исходного вещества и рН среды. Большие изменения pK_a фенола при возбуждении [3] позволяют наблюдать его диссоциацию или протонирование в другой области кислотности среды, чем для основного состояния. Установление кислотно-основного равновесия в возбужденном состоянии имеет большое значение для реализации того или иного канала в механизме фотопревращений фенола под действием УФ-света. В статье дан сравнительный анализ эффективности фотохимического разложения фенола в воде при различных значениях рН методами электронного поглощения и флуоресценции. Был исследован широкий интервал значений рН среды ($-1 \div 14$), в котором реализовались все ионные формы фенола. В сильнокислых растворах ($pH < 0,9$) наблюдается флуоресценция только катиона, при переходе к нейтральным растворам появляется флуоресценция нейтральной формы. Наконец, при $pH > 10,5$ флуоресцирует только анион фенола.

Методика

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались по стандартной методике на спектрофотометре «Specord M40» и спектрофлуориметре «Hitachi M850».

В качестве источников УФ- и видимого света для проведения фотохимических исследований использовалась ртутная лампа высокого давления ОКН-11М. Время предварительного облучения варьировалось от 1 до 80 мин. Значения рН среды измерялись рН-метром типа рН-673. Концентрация фенола в растворе равнялась $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Результаты и обсуждение

Значения рН водных растворов фенола после облучения полным светом ртутной лампы меняются. Из табл. 1 видно, что при первых минутах облучения

Таблица 1

Изменение рН и спектральных характеристик водного раствора фенола после облучения ($\lambda_{\text{возб}}$, нм – длина волны возбуждения флуоресценции)

№ сери	рН	$t_{\text{обл.}}$ мин	Флуоресценция			
			λ_1 $\lambda_{\text{возб}} = 270$	λ_2	λ_3	λ_4 , нм $\lambda_{\text{возб}} = 300$
				$\lambda_{\text{возб}} = 300$		
1	2	3	4	5	6	7
1	1,85	0	296	–	–	–
	1,9	1	296	–	–	–
	1,87	2	296	345	–	–
	1,8	5	296	345	–	–
	1,85	10	296	345	–	–
	1,8	20	296	345	–	–
	1,75	40	296	345	–	–
2	4,3	0	296	–	–	–
	4,35	1	296	345	–	–
	4,33	2	296	345	–	–
	4,25	5	296	345	–	–
	4,27	10	296	345	–	–
	4,27	20	296	345	–	440
	4,25	40	296	345	–	440
3	6,35	0	296	–	–	–
	6,45	1	296	–	–	–
	6,2	2	296	–	–	–
	6,17	5	296	345	–	–
	6,05	10	296	345	–	–
	6	20	296	345	–	440
	6	40	296	345	–	440
4	7,1	0	296	345	–	–
	7,15	1	296	345	–	–

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
	7,2	2	296	345	–	–
	7,3	5	296	330	345	–
	7,2	10	296	330	345	–
	6,8	20	296	330	345	440
	6,7	40	296	330	345	440
	10,3	0	298	345	–	–
	10,4	1	298	–	410	440
	10,45	2	298	–	410	440
5	10,47	5	298	–	410	440
	10,5	10	298	–	410	440
	10,1	20	298	–	410	440
	9,9	40	298	–	410	440

растворов фенола наблюдается небольшой рост рН для каждой серии значений рН. λ_1^{\max} соответствует максимуму полосы флуоресценции нейтральной формы фенола при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения. Максимумы полос с λ_2 , λ_3 , λ_4 , λ_5 появляются в спектрах флуоресценции при облучении растворов фенола. Можно предположить, что в процессе фотолиза принимают участие ионные формы фенолов в качестве промежуточных продуктов (табл. 2).

Таблица 2
Спектрально-люминесцентные свойства фенола и его некоторых фотопродуктов

Форма фенола	рН	Поглощение		Флуоресценция
		λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_{\max} , нм
Фенол в воде	6,3	210	270	296 $\lambda_{\text{возб}} = 270$
Фенол + 10^{-1} М КОН	12,5	230	290	345 $\lambda_{\text{возб}} = 300$
Фенол + 20% H_2SO_4	-0,5	240	300	415 $\lambda_{\text{возб}} = 300$
Гидрохинон в воде	6	210	290	330 $\lambda_{\text{возб}} = 280$
Гидрохинон + 10^{-1} М КОН	11,5	260	310	440 $\lambda_{\text{возб}} = 300$
n-Бензохинон в воде	6,2	250	294	–

Изучение фотопротолитического равновесия фенола в воде [3] подтверждает существование ионных форм в возбужденном состоянии. При возбуждении молекула фенола в воде в интервале рН = 4÷9 равновероятно может существовать в нейтральной, анионной и катионной формах. Возможность существования одновременно всех заряженных форм в возбужденном состоянии подтверждается квантово-химическими расчетами [4].

Образование водородной связи в S_1^* -состоянии между водородом ОН-группы фенола в плоскости молекулы и кислородом молекулы воды приводит к тому, что образуются минимумы электростатического потенциала над и под плоскостью молекулы фенола около кислорода ОН-группы. При возбуждении фенол в интервале рН = 4÷9 одновременно ведет себя и донором, и акцептором протона. Возможность дальнейшего превращения зависит от конкретной сольватной оболочки: в подкисленных водных растворах (рН < 4) первичные фотопревращения, по-видимому, будут осуществляться через π -катион, в щелочной среде (рН > 9) – через отрыв протона с образованием активного аниона.

Рассмотрим, как рН-среда влияет на эффективность фотолиза фенола. В результате фотопревращений после лампового УФ-облучения в спектрах поглощения водных растворов фенола наблюдается слабое диффузное увеличение интенсивности поглощения по всему спектру (см. рис. 1), что говорит об образовании нескольких фотопродуктов.

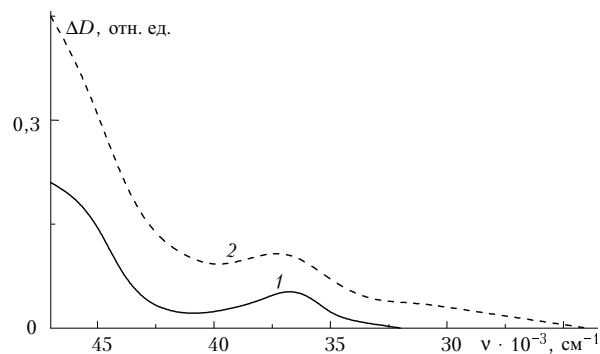


Рис. 1. Спектры поглощения необлученного (1) и облученного в течение 20 мин (2) водного раствора фенола ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ М)

Наиболее значительные изменения происходят в спектрах флуоресценции (рис. 2). Изменения в фотопревращениях контролировались относительно нейтральной и соответствующих ионных форм фенола.

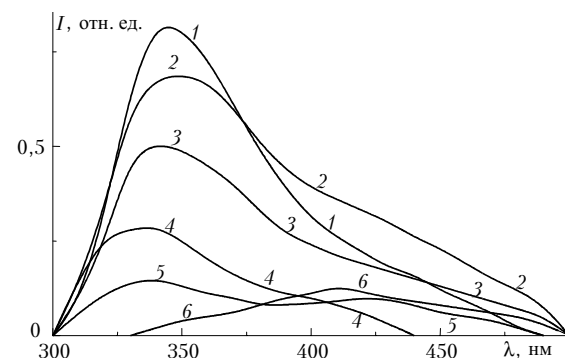
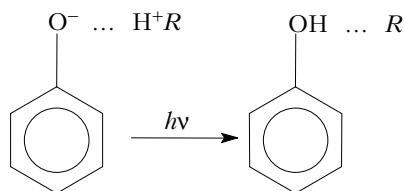


Рис. 2. Спектры флуоресценции: 1 – фенол $5 \cdot 10^{-5}$ М + $5 \cdot 10^{-2}$ % H_2SO_4 (рН = 1,8), $t_{\text{обл}} = 10$ мин, $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм; 2 – фенол $5 \cdot 10^{-5}$ М + $5 \cdot 10^{-4}$ % H_2SO_4 (рН = 4), $t_{\text{обл}} = 20$ мин, $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм; 3 – фенол $5 \cdot 10^{-5}$ М в воде (рН = 6,35), $t_{\text{обл}} = 10$ мин, $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм; 4 – фенол $5 \cdot 10^{-5}$ М + 10^{-4} М КОН (рН = 7,1), $t_{\text{обл}} = 10$ мин, $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм; 5 – фенол $5 \cdot 10^{-5}$ М + 10^{-4} М КОН (рН = 7,1), $t_{\text{обл}} = 40$ мин, $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм; 6 – фенол $5 \cdot 10^{-5}$ М + 10^{-3} М КОН (рН = 10,5), $t_{\text{обл}} = 40$ мин, $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм

При добавлении щелочи в водный раствор (рН = 10,5) в спектрах флуоресценции наблюдается слабое испускание как нейтральной, так и анионной форм фенола. Нейтральной форме соответствует полоса флуоресценции с максимумом 296 нм, анионной форме – 345 нм. Причем из работы [5] следует, что квантовый выход изолированной анионной формы высокий. В нашем случае интенсивность флуоресценции анионной формы низкая. Это соответствует случаю, когда анионная форма находится в Н-связанном комплексе с молекулами растворителя. При облучении до 20 мин водного раствора фенола рН = 10,5

наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции в области 296 нм. Данный факт свидетельствует о том, что происходит перенос протона от растворителя к анионной форме с последующим сдвигом равновесия в сторону образования Н-связанной нейтральной формы фенола (где R – растворитель):



При дальнейшем увеличении времени облучения (более 20 мин) зафиксировано уменьшение интенсивности флуоресценции на длине волны 296 нм. Такое явление связано с фотораспадом нейтральной формы фенола. Одновременно с этим процессом при облучении наблюдается образование полосы флуоресценции в области с максимумом 410 нм. Эта полоса принадлежит флуоресценции фотопродукта. Появление полосы флуоресценции с максимумом в области 410 нм было отмечено в работе [6] при исследовании фотолитиза сильнощелочных водных растворов фенола. Таким образом, при $\text{pH} = 10,5$ под действием УФ-облучения происходит перенос протона от растворителя к аниону с образованием нейтральной формы фенола. Тем самым щелочная среда уменьшает эффективность фотопревращения фенола по сравнению с нейтральной и кислыми средами.

В нейтральной среде $\text{pH} = 6,35$ фотопревращения фенола идут эффективнее (рис. 2). С увеличением времени облучения наблюдаются уменьшение интенсивности флуоресценции в области с максимумом 296 нм и рост в области с максимумами 345 и 410 нм. Следовательно, фотолитиз фенола происходит через образование анионной формы. Таким образом, в нейтральной среде реализовалась ситуация, когда под действием УФ-облучения произошел разрыв ОН-связи в молекуле фенола с уходом протона в среду.

Подкисление водного раствора приводит к еще большему увеличению эффективности фотопревращения фенола (рис. 3). При $\text{pH} = 1,8$ фенол в воде существует в нейтральной и катионной формах. Катионной форме соответствует полоса флуоресценции в области с максимумом 415 нм [3]. Под действием УФ-облучения зафиксировано появление полосы флуоресценции в области с максимумом 345 нм, интенсивность которой растет с увеличением времени облучения (см. рис. 2). Таким образом, в кислой среде фотопревращения молекулы фенола происходят эффективнее с участием катионной и анионной форм.

Из анализа флуоресцентных данных для фиксированного времени облучения была построена диаграмма убыли фенола в водном растворе под действием УФ-света (рис. 4). Время облучения (10 мин) соответствует ситуации, когда происходит образование

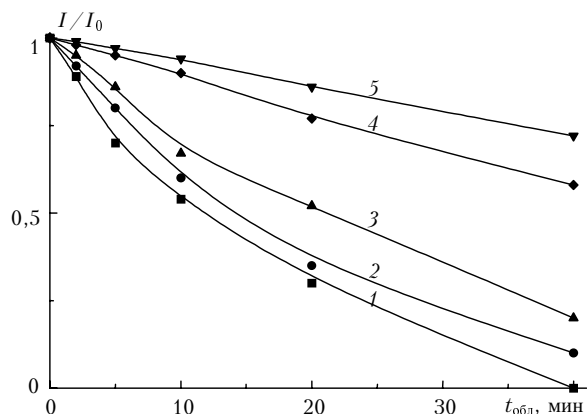


Рис. 3. Изменение интенсивности флуоресценции нейтральной формы фенола $\lambda_{\text{max}} = 296$ нм при облучении УФ-светом ртутной лампы при различных значениях pH : 1 – 1,8; 2 – 4,0; 3 – 6,35; 4 – 7,0; 5 – 10,5

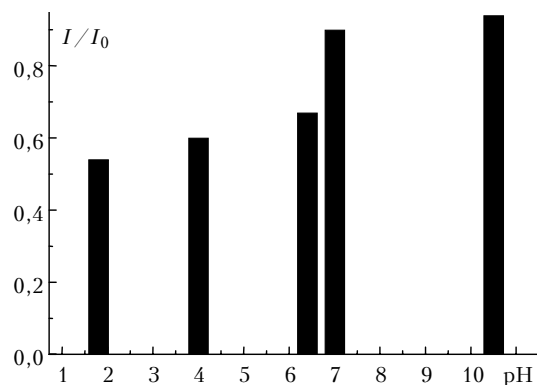


Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресценции растворов фенола от значения pH , где I – интенсивность флуоресценции растворов фенола после 10 мин облучения УФ-светом, I_0 – интенсивность флуоресценции необлученного раствора фенола

первичных фотопродуктов, далее наблюдается распад образовавшихся продуктов под действием УФ-света [7]. Из диаграммы также следует, что кислая среда способствует фоторазложению фенола.

Заключение

Таким образом, наиболее эффективный фотораспад фенола осуществляется в кислой среде через его катионную и анионную формы в качестве промежуточных продуктов. При $\text{pH} = 6,35$ основным промежуточным продуктом фотопревращений является анион фенола. В щелочной среде наблюдается ситуация со сдвигом равновесия в сторону образования нейтральной формы, что ведет к ухудшению эффективности фототрансформации фенола при УФ-облучении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований «р98сибирь» (№ 98-03-03059), Минобразования Российской Федерации в области охраны окружающей среды и экологии человека (грант Е 00-12.0-235).

1. Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В. Роль окислительно-восстановительных, свободно-радикальных и фотохимических процессов в природных водах при очистке сточных

- вод и водоподготовке // Хим. физ. 1997. Т. 16. № 12. С. 55–67.
2. *Herndl G.J., Arrieta J.M., Kaiser E.* Role of ultraviolet radiation in aquatic systems: Interaction between mixing processes, photochemistry and microbial activity // Proc. of the 8th International Symposium on Microbiol Ecology. Halifax. Canada. 2000. P. 1135–1440.
 3. *Чайковская О.Н., Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Сультимова Н.Б.* Протолитическое равновесие фенола в воде в основном и возбужденном состояниях // Ж. физ. хим. 2000. Т. 74. № 10. С. 1806–1809.
 4. *Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Соколова И.В.* Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств и фотолиза фенола и его комплексов с водой // Химия высок. энергий. 2000. Т. 34. № 1. С. 35–41.
 5. *Морозова Ю.П., Чайковская О.Н., Базыль О.К.* Влияние бинарных растворителей на спектрально-люминесцентные свойства фенола // Ж. физ. хим. 2001 (в печати).
 6. *Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Sultimova N.B.* Investigation of phenol phototransformation in aqueous solution by electronic spectroscopy and luminescence methods // Proc. SPIE. 1999. V. 3983. P. 499–504.
 7. *Oudjehany K., Boule P.* Photoreactivity of 4-chlorophenol in aqueous solution // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1992. V. 68. P. 363–373.

O.N. Chaikovskaya, I.V. Sokolova, N.B. Sultimova. **Effects of pH medium on the efficiency of phenol photolysis in water.**

Effects of pH medium on the efficiency of phenol photolysis in water were studied by electron absorption and fluorescence methods. It was shown that more efficient photodecay of phenol in water under UV light is in acid media in the presence of ionic forms.