

И.В. Соколова, Ю.Г. Слизов, П.А. Мизин, О.Н. Чайковская, М.А. Гавриленко

## Физико-химические свойства продуктов фотолиза фенола

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, г. Томск

Поступила в редакцию 30.09.99 г.

Представлены результаты фотолиза фенола в водных средах, облученных ртутной лампой высокого давления. Спектрально-люминесцентные проявления фотолиза фенола сопоставляются с результатами анализа фотопродуктов, полученных методом жидкостной хроматографии. Эксперименты должны внести важный вклад в понимание механизма распада фенола.

## Введение

В последние десятилетия резко обострились проблемы, связанные с химическим загрязнением биосферы, нередко приводящим к опасным токсико-экологическим ситуациям. Территория Томской области и Западно-Сибирского региона в целом вследствие территориально-промышленных факторов (наличие предприятий по переработке и транспортировке угля и нефтепродуктов) чрезвычайно подвержена загрязнению ксенобиотиками, среди которых наиболее опасным являются фенол и его производные [1]. Под воздействием температуры, солнечной радиации и других факторов исходные фенолы дают спектр

новых, зачастую более опасных продуктов [2]. Вследствие этого изучение превращений фенолов в окружающей среде является одной из актуальных задач, стоящих перед экологической химией. В литературе представлено много работ, посвященных данной проблеме, однако в них описываются только конечные продукты трансформации фенола и практически ничего не говорится о механизмах проходящих реакций. Мало изучены реакции фотоокисления фенольных соединений в водном растворе, хотя это один из основных путей трансформации фенолов в окружающей среде. В данной работе сделана попытка углубить теоретические представления в этой области.

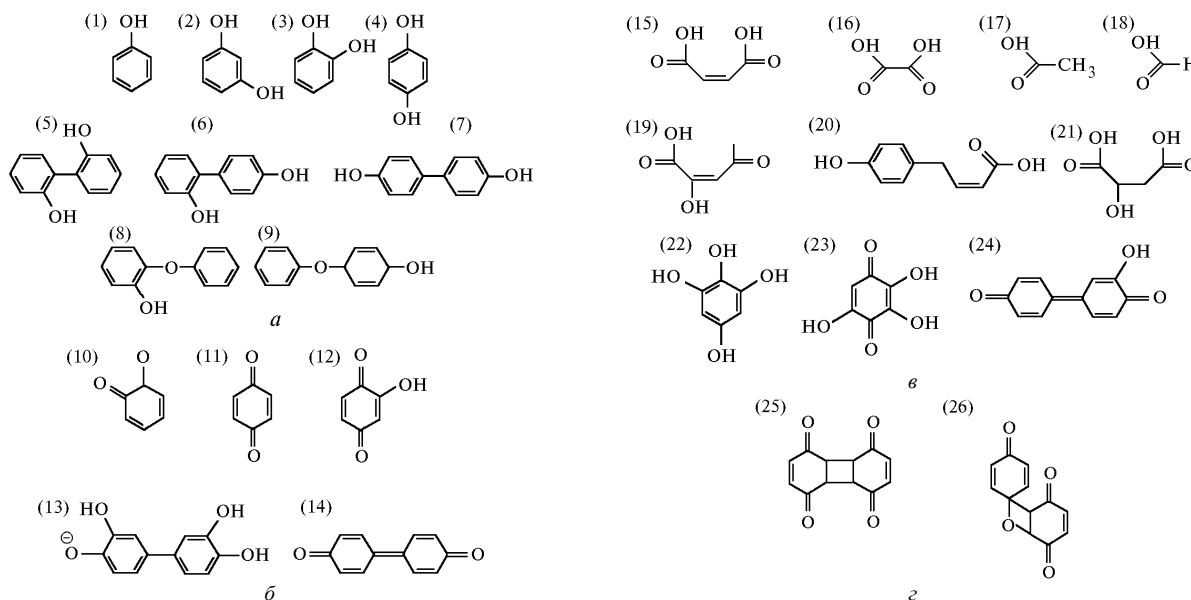


Рис. 1. Предполагаемые продукты фотоокисления фенола: а – первичного окисления; б – вторичного; в – глубокого; г – фотоциклизации

На основании литературных данных на рис. 1 приведены предполагаемые продукты фотоокисления фенола. К продуктам первичного окисления относятся, во-первых, изомерные дигидроксибензолы (2) – (4), во-вторых, изомерные димерные формы фенола (5) – (9). К продуктам вторичного окисления относятся, во-первых,

изомерные бензохиноны (10), (11), во-вторых, 2-гидрокси-4-бензохинон (12), а также продукты конденсации и полимеризации, в том числе перекрестной, первичных и вторичных продуктов окисления (типичные (13), (14)). Механизм некоторых из этих реакций представлен в [3]. К продуктам глубокого окисления можно

отности различные органические кислоты: фумаровую (15), щавелевую (16), уксусную (17), муравьиную (18), и всевозможные оксикислоты, образующиеся как из самого фенола, так и из первичных и вторичных продуктов его окисления [типичные (19) – (21)], а также различные полиоксibenзолы и хиноны [типичные (22) – (24)]. Кроме того, должны образовываться продукты полного окисления: CO, CO<sub>2</sub> и вода.

Необходимо отметить, что вероятность фотоциклизации продуктов окисления фенола различна, эти реакции особо характерны для соединений хиноидного типа [типичные (25, 26)]. Механизм данных реакций хорошо описан в [4].

## Методика эксперимента

Нами использовались методы капиллярной газовой хроматографии, спектрофотометрии, потенциометрии с селективными электродами. Также были получены спектрально-люминесцентные свойства исследуемых объектов. Газохроматографические определения проводили на хроматографе «Chom-5» с использованием стеклянной капиллярной колонки (WLOT), длиной 27 м и внутренним диаметром 0,52 мм, с привитой неподвижной фазой ХЕ-60 ( $\sigma = 1$  мкм). Входное давление газа-носителя (гелия) составляло  $P = 3,5$  атм. Времена удерживания определяли с использованием интегратора LX-1097. В работе модельные растворы фенола облучались лампой ДРЛФ-400-1 (спектр приведен в [5]). Свежеприготовленные растворы фенола концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-3}$  М приливали в открытую кварцевую колбу объемом 12 мл до метки и помещали в рабочую камеру лампы. Время экспозиции составляло 0 с ÷ 60 мин. После облучения растворы помещали в изолированный от солнечного света контейнер.

Для определения концентрации растворенного кислорода в облученных растворах откалиброванный датчик погружали в испытуемые растворы объемом 10 мл в химическом стакане так, чтобы под поверхностью раствора находились выводы термисаров на боковой поверхности датчика. Отсчет содержания кислорода производили после стабилизации показаний датчика, но не позднее 15 мин от начала измерений. Пересчет результатов измерений производили в соответствии с инструкцией по обслуживанию датчика кислородного типа № 5972.

Для изучения влияния различного спектрального состава возбуждающего света на фотолиз фенола был использован набор образцов цветных оптических стекол. Электронные спектры поглощения и флуоресценции регистрировали по стандартной методике на спектрофотометре «Specord M40» и спектрофлуориметре «Hitachi M850» соответственно.

## Эксперимент

В ходе эксперимента нами была разработана методика газохроматографического определения продуктов фотолиза фенола. Для установления кинетических параметров реакции по основному компоненту – фенолу – анализ проб, полученных различными способами, проводили в изотермическом режиме при температуре колонки 130 °С. Продолжительность определения в этих условиях составила 2,5 мин. Необходимо отметить, что при такой высокой скорости анализа сохранились высокие эффективность и селективность колонки.

Идентификация состава облученных растворов фенола осложняется большим различием физико-химических свойств продуктов его фотолиза. В связи с этим поиск оптимальных условий хроматографических определений вели в области использования режима программирования температуры термостата. Наиболее подходящими оказались следующие условия: начальная температура колонки 130 °С, быстрый нагрев со скоростью 10 °С в минуту до 180 °С с последующим изотермическим режимом в течение 10 мин. Таким образом, общая продолжительность определения составила 15 мин. Существенно, что при этом наблюдалась высокая степень разделения пиков анализируемых соединений ( $R_{\min} = 1,5$ ). Типичная хроматограмма, полученная по этой методике, представлена на рис. 2, а. Оптимальными температурами детектора и испарителя оказались 200 и 260 °С соответственно. Время удерживания исследуемых соединений представлено в табл. 1.

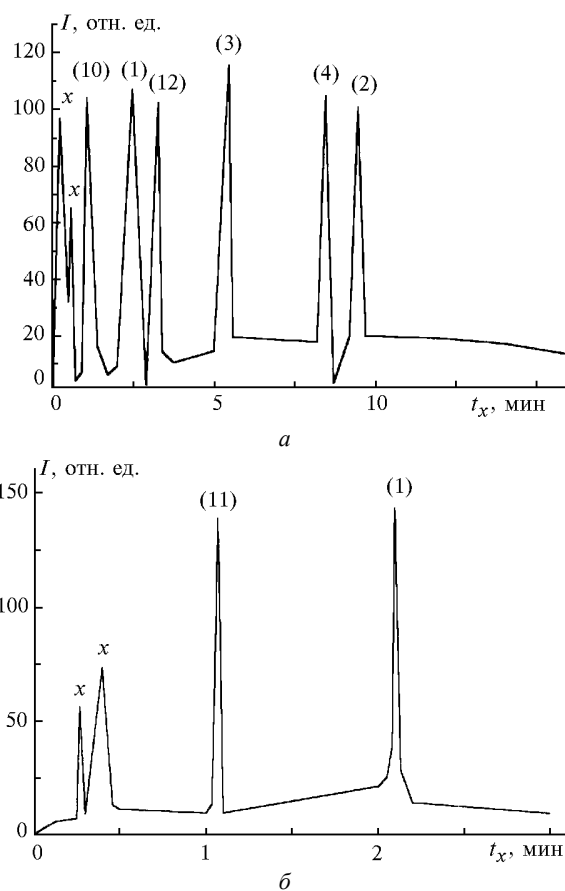


Рис. 2. Хроматограммы модельного водного раствора фенола с добавлением предполагаемых продуктов (а) и водного раствора фенола после 60 мин облучения ртутной лампой (б)

Таблица 1

Время удерживания некоторых продуктов фотолиза фенола

Соединение	Изотермический режим, мин	Программируемый режим, мин
Фенол (1)	2,32	2
<i>l</i> -Бензохинон (10)	1,18	0,46
Пирокатехин (3)	—	5,04
Гидрохинон (4)	—	8,43
Резорцин (2)	—	9,12

Для повышения чувствительности анализа продуктов фотолитиза фенола нами была применена методика жидкостно-экстракционного концентрирования. Степень извлечения (по резорцину) составила не менее 95%, а кратность экстракции – 250 раз. Предел обнаружения предлагаемой методики составил  $10^{-5}$  М (по фенолу), с учетом применения концентрирования  $5 \cdot 10^{-8}$  М (по гидрохинону). Результаты хроматографического анализа содержания фенола в облученных растворах без добавок с разным временем экспозиции представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что с учетом высокой интенсивности применяемой для облучения лампы фенол довольно плохо разлагается под действием УФ-излучения. На рис. 2,б представлена хроматограмма экстракта водного раствора фенола, облученного в течение 60 мин.

Таблица 2

Содержание фенола в облученных растворах		
Время экспозиции, мин	Концентрация фенола $5 \cdot 10^{-3}$ , М	Содержание фенола, % от исходного
0	5,0	100
1	4,7	97
3	4,5	94
5	4,2	86
10	3,8	76
20	3,6	72
35	3,2	69
60	3,0	63
120	2,4	49

Изучение состава этого и других облученных растворов описанной выше серии показал, что основными продуктами фотолитиза фенола в данных условиях являются *n*-бензохинон (10) и продукты олигомеризации фенола и изомерных хинонов, наличие которых доказывалось методами электронной спектроскопии. Анализ спектрально-люминесцентных свойств облученных растворов фенола показал, что действительно *n*-бензохинон является продуктом фотолитиза фенола. Это зафиксировано в спектре поглощения в области 42000 и 28000–24000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3, кривая 2) водного раствора фенола через 35 мин облучения УФ-светом. Спектральные исследования *n*-бензохинона [6] показали, что он не флуоресцирует. Однако после облучения водного раствора фенола наблюдается последовательно появление полос флуоресценции в области 350, 370, 415, 440, 460 нм, которые принадлежат флуоресценции продуктов олигомеризации фенола [7, 8].

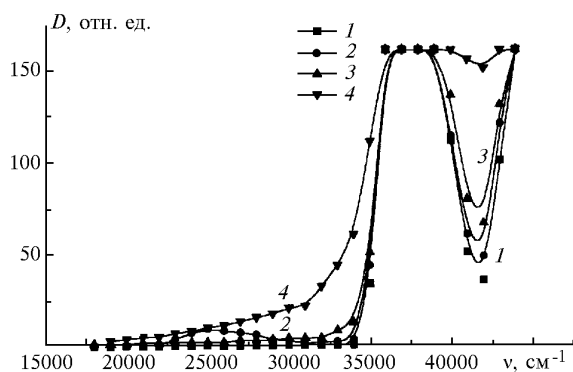


Рис. 3. Спектры поглощения фенола (концентрация  $5 \cdot 10^{-3}$  М) в воде после облучения ртутной лампой. Время облучения: 1 – 0 мин; 2 – 35 мин; 3 – 90 мин; 4 – 60 мин; раствор с добавлением  $5 \cdot 10^{-4}$  М перекиси водорода

Для доказательства именно фотохимического характера разложения фенола нами было произведено выделение некоторых участков спектра применяемой лампы. Результаты анализа облученных таким образом растворов фенола представлены в табл. 3. Время экспозиции во всех случаях было одинаковым (30 мин).

Таблица 3

Зависимость скорости разложения фенола от диапазона длин волн возбуждающего света

Диапазон длин волн, нм	Концентрация фенола $5 \cdot 10^{-3}$ , М	Содержание фенола, % от исходного
Исходный раствор	1,00	100
Облучение:		
полным светом	0,73	72
248–365	0,84	84
313–365	0,95	95
365–446	0,98	98

Из табл. 3 видно, что уменьшение скорости разложения прямо связано с исключением из спектра лампы УФ его части (248–365 нм), что можно считать доказательством вышеуказанного предположения. Причем изменение концентрации фенола в последних двух случаях укладывается в погрешность определения, т.е. возможно, что разложение вообще не происходит.

Анализ облученных растворов фенола с добавкой перекиси водорода показал резкое увеличение скорости его разложения (примерно в 10 раз). Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Содержание фенола в облученных растворах фенола с добавкой перекиси водорода

Время экспозиции, мин	Концентрация фенола $\times 10^{-3}$ , М	Содержание фенола, % от исходного
0	1,00	100
1	0,95	95
3	0,89	89
5	0,83	83
10	0,69	69
20	0,57	57
35	0,41	41
60	0,25	25
120	0,16	16

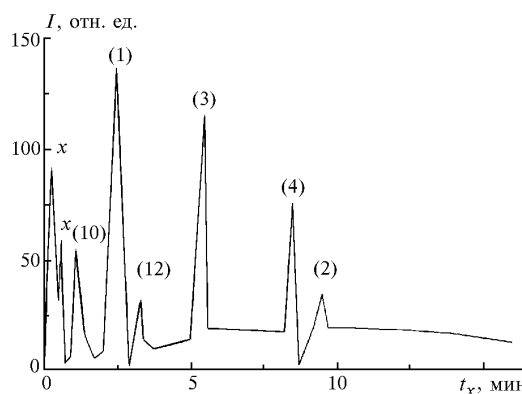


Рис. 4. Хроматограмма водного раствора фенола с добавлением  $5 \cdot 10^{-4}$  М перекиси водорода после 60 мин облучения ртутной лампой

Существенно, что произошло резкое изменение качественного и количественного состава продуктов фотолиза. Типичная хроматограмма экстракта облученного раствора фенола представлена на рис. 4. Как видно из хроматограммы, основными продуктами явились пирокатехин (3) 10%, гидрохинон (4) 2% и *n*-бензохинон.

Таким образом, показано, что фотолиз фенола в воде без добавок идет через *n*-бензохинон, минуя гидрохинон. При фотолизе фенола в воде с добавкой перекиси водорода образуются изомерные дигидроксibenзолы.

Работа поддержана грантом РФФИ «р98сибирь» № 98-03-03059 и грантом Минобразования № 49 в области охраны окружающей среды и экологии человека на 1998–2000 гг.

1. *Состояние окружающей природной среды в Томской области / Ежегодный обзор Госкомитета по охране ОС, 1997.*
2. *Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М.: Мир, 1997. 232 с.*
3. *Гаутман З., Грефе Ю., Реман Х. Органическая химия: Пер. с нем./ Под ред. проф. В.М. Потапова. М.: Химия, 1997. 832 с.*
4. *Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и В.Д. Оллиса. Т. 2. Кислородсодержащие соединения. М.: Химия, 1982. 856 с.*
5. *Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 380 с.*
6. *Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Данилова В.И. // Журн. прикладной спектроскопии. 1979. Т. 30. № 6. С. 1053–1058.*
7. *Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Sultimova N.B. // Proceeding of SPIE. 1999. № 11. V. 3983. P. 494.*
8. *Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N., Sultimova N.B. // J. of Fluorescence. 2000. (in print).*

*I.V. Sokolova, Yu.G. Slizhov, P.A. Mizin, O.N. Chaikovskaya, M.A. Gavrilenko. Physical-chemical properties of phenol photolysis products.*

This work presents the results of the phenol photolysis in aqueous solution exposed to high-pressure Hg lamp. Absorption and fluorescence investigation of the phenol photolysis were carefully compared with the results of analysis of the photoproducts obtained by liquid chromatography method. The experiments should contribute to a better knowledge of phenol phototransformation mechanism in the liquid phase.