

UOT 504 (075.8)

FENOLUN SULU MƏHLULLARININ RADİOLİZİ ZAMANI İKİATOMLU FENOLLARIN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNİN KİNETİK QANUNAUYĞUNLUQLARI

E.T.Abdullayev, M.Ə.Qurbanov, Z.İ.İskəndərova

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, F.Ağayev küç.,9; elsad_abdullayev@hotmail.com

Tədqiqat işində fenolun (1.6 – 32.0)·10⁻⁶ mol/l qatılıqlı sulu məhlullarının radiolizi prosesində onun sərf olunma, pirokatexin, rezorsin, hidroxinon, hidrogen və hidrogen-peroksidin isə əmələgəlmə kinetikaları öyrənilmiş, radiasiya-kimyəvi çıxışları hesablanmışdır.

Açar sözlər: fenol, radioliz, pirokatexin, rezorsin, hidroxinon.

Fenollar toksiki maddələr olub prioritet çirkləndiricilər siyahısına daxildir, içməli suda yolverilən hədd qatılığı 10⁻⁸ mol/l-ə [1] bərabərdir. Su mühitlərinin bu çirkləndiricilərdən təmizlənməsi mühüm ekoloji məsələlərdəndir və radiasiya texnologiyasının bu məqsədlə tətbiqi mühüm aktualıq kəsb edir.

(0.5-10)·10⁻⁵ mol/l qatılıqlı fenol məhlulları 0.03 və 1Qr/san doza gücü olan şüalanma mənbələri ilə şüalandırılmış və radioliz prosesləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, fenolun məhlulda ilkin qatılığı artdıqca və şüalanma mənbəyinin doza gücü azaldıqca onun çevrilməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı artır, uyğun olaraq 1.8-4.1 və 1.0-2.0 molekul/100 eV aralığında qiymətlər alır [2]. Fenolun 10⁻² mol/l qatılıqlı suda məhlulunda γ-şüaların təsiri ilə çevrilmə reaksiyasının radiasiya-kimyəvi çıxışı 250 molekul/100 eV-a çata bilir, bu da prosesin

zəncirvari mexanizmlə getdiyini göstərir [3]. Fenolun oksidləşməsi zamanı benzol halqasının qırılması baş verir, aralıq məhsullar kimi ikiatomlu fenollar, xinonlar, qarışqa, malein aldehidləri, qarışqa, oksalat, malein, mekon, qlioksal, mezoksal turşuları və s., son məhsul kimi isə karbon qazı və su alınır [4].

Fenolun mikroqarışıqları olan sistemlərin radiolizinin, həmçinin aralıq məhsulların öyrənilməsi, suyun incə təmizlənmə proseslərinə radiasiya texnologiyasının tətbiqi üçün vacibdir. Tədqiqat işində fenolun (1.6-32.0)·10⁻⁶ mol/l qatılıqlı sulu məhlulları γ-şüalarla şüalandırılmış, fenolun sərf olunma, radioliz prosesinin məhsulları olan ikiatomlu fenolların (pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun) əmələ gəlmə kinetikaları öyrənilmiş, fenolun və ikiatomlu fenolların, həmçinin suyun radioliz prosesinin məhsulları olan hidrogen və hidrogen-peroksidin radiasiya-kimyəvi çıxışları hesablanmışdır.

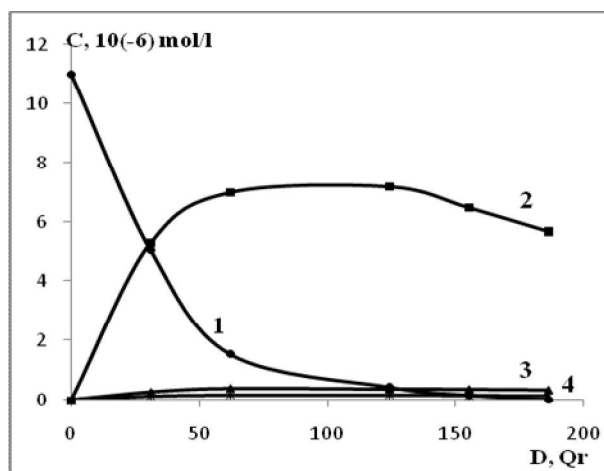
TƏCRÜBİ HİSSƏ

Model məhlulların hazırlanması zamanı yüksək təmizliyə malik fenol (Aldrich, 99%) və ionsuzlaşdırılmış bidistillə suyu istifadə edilmişdir. Nümunələr statik şəraitdə, şüşə qablarda doza gücü 0.6 Qr/san olan ⁶⁰Co izotopu ilə şüalandırılmışdır. Öyrənilən model sistemlərdə su deqazasiya olunmamışdır və məhlullarda oksigenin qatılığı 2.8·10⁻⁴ mol/l-ə bərabər olmuşdur. Fenolun su nümunələrində təyini onun 4-aminoantipirin ilə əmələ gətirdiyi kompleksin spektrofotometrik

(Carry-50 spektrofotometri, “Varian”) analizi ilə aparılmışdır [5]. Standart məhlulların köməyi ilə fenolun təyini metodikasının dərcələnməsi aparılmış, metodun minimum təyinetmə hüdudu 10⁻⁸ mol/l tapılmışdır. Hidrogen-peroksidin analizi LXM-80 xromatoqrafında, hidrogenin analizi qaz analizatorunda (Qazoxrom-3110), pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun analizi isə Qaz Xromatoqrafı/Kütlə Spektrometridə (“Termo-Finnigan”, ABŞ) aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də fenolun çevrilməsinin və ikiatomlu fenolların əmələ gəlməsinin kinetik əyriləri verilmişdir.

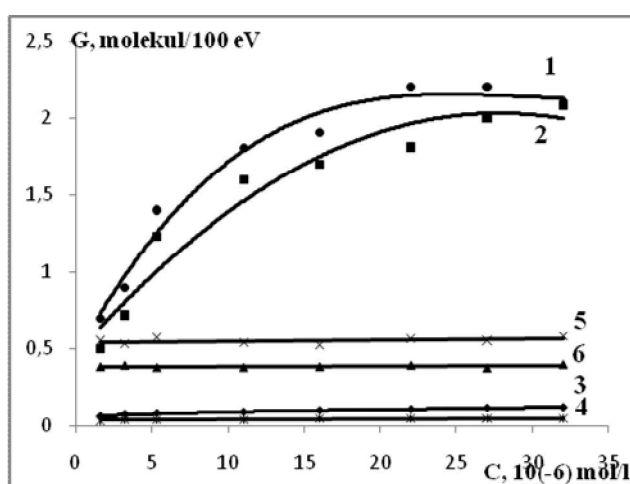


Şəkil 1. Fenolun çevrilməsinin (1), pirokatexin (2), hidroxinon (3) və rezorsinin (4) əmələ gəlməsinin kinetik əyriləri.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi fenolun çevrilməsi şüalanmanın ilk dozalarında sürətlə gedir, fenolun miqdarı azaldıqca çevrilmə sürəti də azalır. Udulan dozanın 120 Qr miqdarında məhlulda olan fenolun 96%-i çevrilmiş olur. Fenolun çevrilmə məhsulları olan pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun da qatılığı 40-60 Qr-ə qədər artır, 120 Qr-ə qədər artma sürəti zəifləyir. Məhsulların 120 Qr udulan dozaya qədər əmələ gələn hissəsinin təxminən 95%-i 60 Qr-ə qədər əmələ gəlir.

120 Qr-dən sonra isə qatılığın azalması müşahidə edilir. Məhsulların qatılığının artması fenolun 120 Qr-ə qədər əsas hissəsinin çevrilməsi ilə əlaqədardır. Böyük udulma dozalarında qatılığın azalması isə məhsulların özünün də çevrilməyə məruz qaldığını göstərir.

Şəkil 2-də fenolun çevrilmə və radioliz məhsullarının əmələgəlmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxışının fenolun ilkin qatılığından asılılığı verilmişdir.

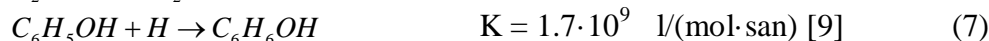
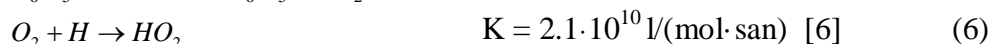
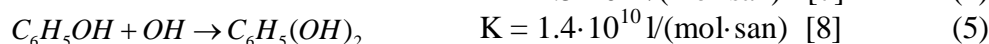
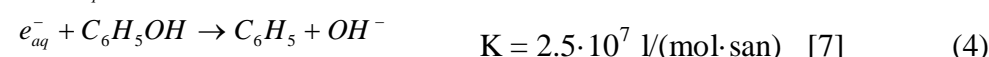
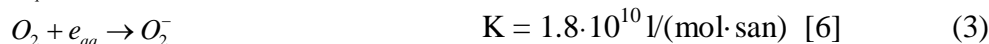
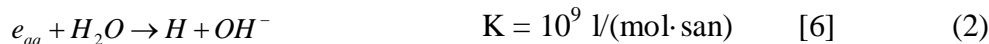
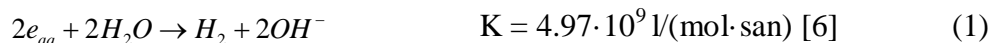


Şəkil 2. Fenolun çevrilmə (1), pirokatexin (2), hidroxinon (3), rezorsin (4), hidrogen-peroksid (5) və hidrogenin (6) əmələ gəlmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxışlarının fenolun ilkin qatılığından asılılığı.

Şəkil 2-dən göründüyü kimi, fenolun çevrilməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı onun qatılığının $(1.6-22) \cdot 10^{-6}$ mol/l intervalında artır, $(22-32) \cdot 10^{-6}$ mol/l intervalında isə stasionar qiymətə ($G_{st} \approx 2.2$ molekul/100eV) çatır, pirokatexinin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışının qiyməti isə fenolun bu qatılıq aralığında 0.5-2.1, rezorsinin 0.032-0.048, hidroxinonun isə 0.06-0.12 molekul/100 eV intervalında dəyişir. Hidrogen-peroksid və hidrogenin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı isə fenolun ilkin qatılığından asılı olmur, uyğun olaraq 0.52-0.58 və 0.375-0.395 molekul/100 eV intervalında qiymətlər alır. Tərkibində qarışıqlar olmayan suyun radiolizi zamanı H_2O_2 -nin əmələ gəlmə prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxışı 0.7 molekul/100 eV, H_2 -nin isə 0.45 molekul/100

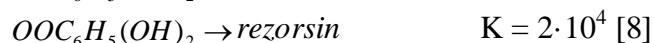
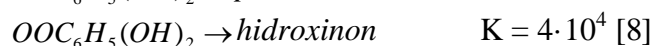
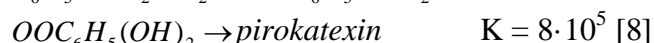
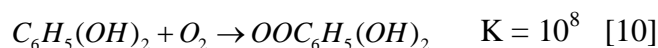
eV tərtibində olur [6]. Alınan qiymətlər hər iki məhsulun suyun radiolizindən əmələ gəldiyini göstərir və suyun tərkibində olan fenolun verilmiş qatılığı bu məhsulların əmələ gəlmə proseslərinə təsir etmir. Hər iki məhsul şporlarda yaranır və akseptorlar (O_2 , fenol molekulları) kiçik qatılıqda olduqlarından onların şporlarda reaksiyalarına təsir etmir.

Məhlulda suyun elektron sıxlığı digər bütün komponentlərə nəzərən çox olduğundan və udulan dozada elektron sıxlığı ilə mütənasib olduğundan şüalanmanın udulması əsasən su molekulları tərəfindən baş verir. Su, həll olan oksigen və fenol molekulları baxılan məhlulda suyun radiolizinin ilkin məhsulları olan e_{aq} , H atomları və OH radikalları ilə aşağıdakı reaksiyalara girə bilər:



Maddələrin qatılıqlarını nəzərə almaqla reaksiyaların nisbi sürətləri hesablanmış və müəyyən olunmuşdur ki, e_{aq} su molekulları (1,2), H atomları oksigen molekulları (6), OH

radikalları isə fenol molekulları (5) tərəfindən tutulur. Fenoldan ikiatomlu fenolların əmələ gəlməsi $C_6H_5(OH)_2$ -nin oksigen molekulları ilə birbaşa reaksiyasından baş verə bilər.



Pirokatexinin əmələgəlmə reaksiyasının sürət sabitinin hidroxinon və rezorsindən çox olması pirokatexinin əmələgəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışının digərlərindən çox

olmasına səbəb olur. Alınan nəticələr su sistemlərinin incə təmizlənməsi proseslərinə radiasiya texnologiyasının tətbiqinə əsas yaradır.

ƏDƏBİYYAT

1. Basova E., Ivanov V., Novikova K. *Determination of phenol in surface waters by High-Performance Liquid Chromatography with sorption preconcentration.* // *Journal of Analytical Chemistry.* 2002. v. 57. 5. p. 434-439.
2. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных

растворах в присутствии H_2O_2 . // Химия Высоких Энергий. 1981. т. 15. № 6. С. 501-503.

// Podzorova E.A., Bichkov N.V. Fotoradiasionnoe okislenie fenola v vodnikh rastvorakh v prisutstvii H_2O_2 . Khimiya Visocikh Energiy. 1981. t. 15. №6. s. 501-503.

3. Пикаев А.К. Новые экологические применения радиационной технологии. // Химия Высоких Энергий. 2001. т. 35. №3. С. 175-187.

// Pikaev A.K. Novie ekologicheskie primeneniya radiasionnoy tekhnologii. // Khimiya Visocikh Energy. 2001. t. 35. №3. s. 175-187.

4. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Кувыкин Н.А. Закономерности деструкции фенола в водных растворах под воздействием поверхностно-барьерного разряда. // Химия высоких энергий. 2004. №5. т. 38. С. 380-386.

// Bubnov A.G., Grinevich V.I., Kuvikin N.A. Zakonomernosti destruksii fenola v vodnikh rastvorakh pod vozdeystviem poverkhnostno-baryernoqo razryada. //Khimiya Visocikh Energy. 2004. t. 38. №5. p. 380-386.

5. Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. ASTM D1783 - 01(2012).

6. Бугаенко В.Л., Бяков В.М. Количест-

венная модель радиолитической жидкой воды и разбавленных водных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. I. Формулировка модели. // Химия Высоких Энергий. 1998. т. 32. №6. с. 407-414.

// Buqaenko V.L., Byakov V.M. Kolichestvennaya model radioliza jidkoy vodi i razbavlennikh vodnikh rastvorov vodoroda, kisloroda i perekisi vodoroda. //Khimiya Visocikh Energiy. 1998. t. 32. №6. p. 407-414.

7. Cygler, J., Freeman G. Effects of solvent structure on electron reactivity and radiolysis yields: 2-propanol/water mixed solvents. // Can. J. Chem., 1984. v. 62. p. 1265-1270.

8. Land E., Ebert M. Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl. // Trans. Faraday Soc., 1967. v. 63. p. 1181-1190.

9. Buxton G., Greenstock, C., Helman W., Ross A. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O$) in aqueous solution. // J. Phys. Chem. Ref., 1988, v. 17. p. 513-886.

10. Ramanam G. Pulse radiolysis study of aqueous oxygenated benzene in presence of nitrous oxide // J. Indian Chem. Soc., 1977. v. 53 p. 957-964.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА

Э.Т.Абдуллаев, М.А.Курбанов, З.И.Искендерова

В работе изучена кинетика расходования фенола, образования пирокатехина, резорцина, гидрохинона, водорода и пероксида водорода и рассчитаны радиационно-химические выходы при радиолитической водных растворов фенола $(1,6 - 32,0) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Ключевые слова: фенол, радиолит, пирокатехин, резорцин, гидрохинон.

KINETIC REGULARITIES OF DIHYDRIC PHENOLS FORMATION AT RADIOLYSIS OF WATER SOLUTIONS OF PHENOL

E.T.Abdullayev, M.A.Gurbanov, Z.I.Iskenderova

The kinetics of phenol consumption, formation of pyrocatechin, resorcinol, hydroquinone, hydrogen, hydrogen peroxide has been studied in the article, and radiation-chemical yields of products at the radiolysis of water solutions of phenol $(1,6 - 32,0) \cdot 10^{-6}$ mol/l have been calculated.

Keywords: phenol, radiolysis, pyrocatechin, resorcinol, hydroquinone.

Redaksiyaya daxil olub 26.03.2014.